

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.55.J-, 68.65.Ac, 72.10.Fk, 73.61.At, 81.15.Kk, 85.40.Xx

Вплив підшарів германію на формування плівок хрому

Р. І. Бігун*, М. Д. Бучковська*, В. М. Гаврилюх*, З. В. Стасюк*,
Д. С. Леонов**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна

**Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

В умовах надвисокого вакууму при тиску залишкових газів, не вищому за 10^{-7} Па, досліджено структуру плівок хрому, сформованих на поверхні скла, та поверхні ультратонких підшарів германію, попередньо нанесених на поверхню скла. Показано, що зміною товщини підшарів германію в межах 0–4 нм можна керувати лінійними розмірами кристалітів у плівці металу і тим самим змінювати ступінь заповнення поверхні підложжя атомами Хрому в шарах металу масовою товщиною 1–2 нм.

Under high-vacuum condition at residual gases pressure less than 10^{-7} Pa, the structure of both chromium films deposited on the bare glass surface and glass surface predeposited with ultra-thin germanium underlayers are investigated. As shown, by means of the germanium sublayers within the 0–4 nm thickness range, it is possible to control crystallites' linear sizes and change the degree of substrate-surface filling with atoms of chromium in the film layers in the range of mass thickness of 1–2 nm.

В условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов, не превышающем 10^{-7} Па, исследована структура плёнок хрома, сформированных на поверхности стекла, и поверхности ультратонких подслоёв германия, предварительно нанесённых на поверхность стекла. Показано, что изменением толщины подслоя германия в пределах 0–4 нм можно управлять размерами кристаллитов в плёнках металла и таким образом изменять степень заполнения поверхности подложки атомами хрома в слоях металла массовой толщиной 1–2 нм.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, поверхнєве та зерномежеве роз-

сіяння, напівпровідникові підшари субатомової товщини.

Key words: thin metal films, surface and grain-boundary scattering, subatomic-thickness semiconductor sublayers.

Ключевые слова: тонкие металлические плёнки, поверхностное и зернограничное рассеяние, полупроводниковые подслои субатомной толщины.

(Отримано 29 червня 2016 р.)

1. ВСТУП

Провідні плівкові зразки товщиною в декілька десятків атомових шарів із стабільною структурою та електричними властивостями широко використовуються у пристроях сучасної мікро- та наноелектроніки. Перебіг процесів зародження і росту дуже тонких металевих шарів на поверхні слабкопровідних підкладок, а в кінцевому результаті будова та властивості готового плівкового зразка визначаються низкою факторів, які залежать від природи металу, стану поверхні підложжя, температури підложжя та інших. Початкова стадія формування зародків кристалізації і росту плівки металу є визначальною для приготування плівок металів із передбачуваними структурою та електричними властивостями. Росту суцільних металевих плівок товщиною в декілька атомових шарів перешкоджає коалесценція зародків кристалізації, обумовлена переважаючою взаємодією між атомами металу в порівнянні з силами взаємодії атомів металу з підложжям. В роботах останніх років показано, що при виготовленні електрично суцільних металевих плівок нанометрової товщини із заданою будовою перспективним є використання методики замороженої конденсації пари металу (температура підложжя при конденсації пари менша за $(0,1-0,2)T_T$ (T_T — температура топлення металу) на поверхню слабкопровідних поверхнево активних ультратонких підшарів речовин, які запобігають коалесценції зародків металевої фази. Термодинаміку подібного впливу згаданих підшарів на формування і структуру металевих плівок детально описано в [1, 2], а у [3–5] показано, що зміною масової товщини ультратонкого підшару поверхнево активної речовини можна керувати середніми лінійними розмірами кристалітів у плівці металу і таким чином забезпечувати приготування металевих полікристалічних плівок з бажаними середніми лінійними розмірами кристалітів у площині, паралельній підложжю. Надійний кількісний опис явищ перенесення заряду в плівках різних товщин, препаративних з допомогою згаданих методик, здійснюється на основі поєднання підходів сучасних теорій квазикласичного і квантового ро-

змірних ефектів.

Хром, поряд з титаном та алюмінієм, є одним з металів, який широко використовується в плівкових технологіях завдяки добрій адгезії конденсатів металу до різних діелектричних підкладок. Причиною цього є висока хемічна активність атомів цього металу, а тому здатність до створення хемічних з'єднань з атомами чи молекулами домішок сильно зв'язаних з поверхнею підложжя. Тому ультратонкі підшари цього металу звичайно попередньо наносять на поверхню підложжя для забезпечення високої адгезії плівок срібла чи золота, які є механічно нестійкими на поверхні діелектрика.

Метою даної роботи є вивчити процеси формування плівок хрому на поверхні скла та поверхні підшарів германію, попередньо нанесених на поверхню скла.

2. ЕЛЕМЕНТИ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ. ДОСЛІДЖУВАНІ ОБ'ЄКТИ

Експеримент реалізовано в суцільнометалевій експериментальній системі на основі стандартного вакуумного поста УСУ-4 при сумарному тиску залишкових газів, не вищому за 10^{-7} Па, з використанням модернізованих методик препарування плівок, описаних детально для скляних експериментальних приладів [3, 4]. У якості підложжя для формування плівок використано пластини з полірованого отопленого скла, на краї поверхні яких нанесено срібні контакти. В процесі одержання вакууму в системі, поряд з прогрівом стінок експериментального приладу, також прогрівалися підложжя протягом декількох діб при температурах 200–300°C.

Хром і германій наносили на поверхню підложжя шляхом конденсації пари термічно випаруваних матеріалів. Масову товщину нанесених плівок хрому та підшарів германію оцінювали по зсуву резонансної частоти п'єзокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари випаровуваної речовини. Структуру плівок хрому вивчали з використанням просвітлювальних електроннографії та електронної мікроскопії.

Плівкові зразки формували з використанням методики «замороженої конденсації» ('quench condensed'). Матеріал наносили на підложжя, які перебували при температурі у 293 К, швидкість конденсації пари матеріалу не перевищувала 0,01 нм/с. Температура топлення хрому — 2176 К, а тому режим формування плівки відповідає режиму 'quench condensed'. Завдяки цьому середні лінійні розміри кристалітів у плівці з часом залишаються незмінними в діапазоні температур $T < (0,1-0,2)T_t$.

Для структурних досліджень плівки металу наносили на аморфні підшари графіту. Електроннографічні дослідження показали,

що всі одержані плівки мають кристалічну ґратницю, що відповідає масивному хрому — кубічну об'ємноцентровану.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень показано, що попереднє нанесення на поверхню підложжя підшарів германію сприяє формуванню плівок хрому з середніми лінійними розмірами зерен у плівці меншими за розміри зерен у плівках хрому, нанесених на чисту поверхню скла. Сказане проаналізуємо детальніше.

На рисунку 1 показано мікрофотографії плівок хрому товщиною 20 нм, нанесених на поверхню діелектрика (а) та на поверхню, покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм (б). З рисунка 1, а, б видно, що плівки хрому є однорідними, суцільними, дрібнокристалічними шарами металу. Очевидним є також зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках, нанесених на поверхню підшару германію, у порівнянні з плівками, нанесеними на чисту поверхню діелектрика.

На нижній частині рисунка (рис. 1, з, д) показано гістограми розподілу кількості кристалітів залежно від їхніх радіусів на вибраній ділянці площі плівки. З аналізу даних, наведених на рисунку, випливає, що у плівці, сформованій на чистій поверхні діелектрика, середні розміри кристалітів у площині, паралельній підложжю, становлять $D_c = 2R_c = 5,3$ нм, а у плівці, сформованій на поверхні підшарів германію, $D_c = 2R_c = 3,5$ нм. Таким чином, у плівках, нанесених на підшар германію, середні лінійні розміри кристалітів менші за розміри кристалітів у плівках, сформованих на чистій поверхні діелектрика.

Подібне зменшення величини D_c спостерігалось і для плівок інших металів, нанесених на поверхню скла та поверхню підшару германію, кремнію або сурми. Зокрема, для плівок золота, міді і срібла спостерігалось значне зменшення D_c на поверхні підшару активної речовини [3]. В [3] нами запропоновано методику керування середніми лінійними розмірами кристалітів у плівках цих металів шляхом вибору відповідної товщини підшару поверхнево-активної речовини. Зауважимо, що для плівок згаданих металів величина D_c могла зменшуватися в 2–3 рази при зміні масової товщини активного підшару від 0 до 6 нм. Найбільш помітні зміни D_c мали місце в діапазоні товщин підшару від 0 до 2 нм. У випадку плівок хрому діапазон масових товщин германію, при яких є помітні зміни D_c , припадає на інтервал від 0 до 1 нм. При більших товщинах підшару зменшення D_c при зростанні товщини підшару практично сумірно розкиду експериментальних даних, рівному 0,2–0,3 нм. Зокрема, у плівках хрому, нанесених на підшар германію масовою товщиною 8 нм, середні значення D_c виявилися близькими до $D_c = 2R_c = 3,4$ нм. Іншою особливістю одержаних експериментальних даних виявилась стабільність ве-

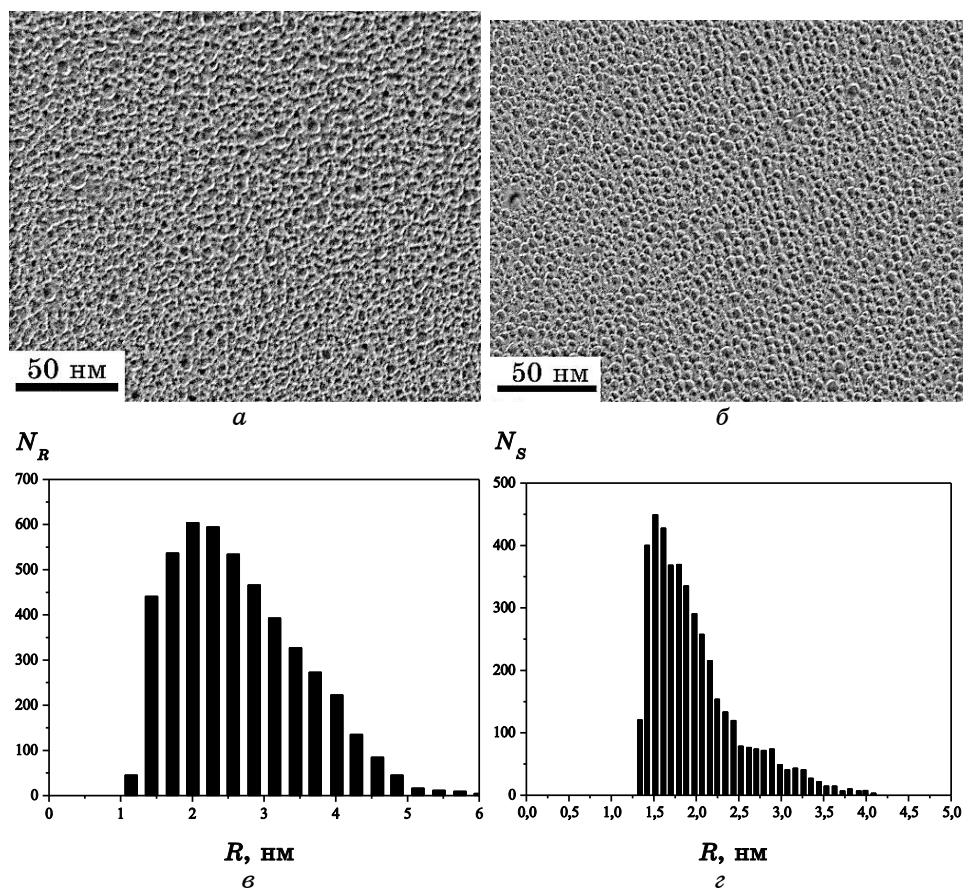


Рис. 1. Мікроструктура плівок хрому товщиною 20 нм, осаджених на чисте аморфне підложжя (*a*) та аморфне підложжя, попередньо покрите підшаром германію товщиною 1 нм (*б*), та гістограми розподілу кількості кристалітів в площині підложжя залежно від їхніх лінійних радіусів; (*в*) — плівка хрому, осаджена на чисте аморфне підложжя; (*г*) — плівка хрому, осаджена на чисте аморфне підложжя, попередньо покрите підшаром германію масовою товщиною у 1 нм.¹

личини D_c при зміні товщини плівки металу у випадку фіксованої товщини підшару. Сказане ілюструють дані, наведені на рис. 2, на якому показано залежності D_c від товщини плівок хрому, нанесених на чисту поверхню діелектрика (рис. 2, крива 1) та поверхню покриту підшаром германію масовою товщиною у 3 нм (рис. 2, крива 2).

З структурних досліджень також випливає, що, на відміну від плівок срібла, золота та міді, у плівок хрому дуже швидко формується суцільне покриття поверхні. Це добре видно з даних рис.

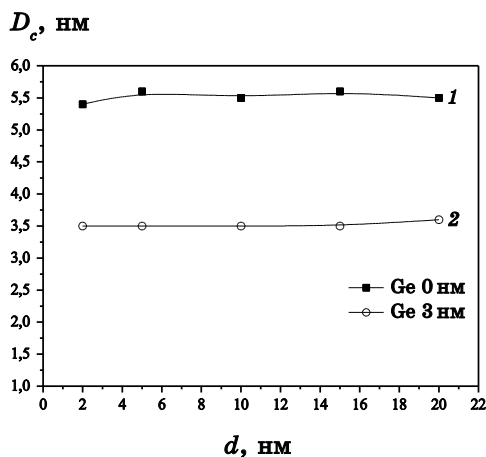


Рис. 2. Середні лінійні розміри кристалітів у плівках хрому різної товщини, осаджених при $T = 293 \text{ K}$ на аморфне вуглецеве підложжя (крива 1) та підложжя, попередньо покрите підшаром германію масовою товщиною у 3 нм (крива 2).²

3, на якому показано розмірні залежності ступеня заповненості поверхні підложжя P плівками хрому, осадженими на чисте аморфне підложжя та на підложжя, попередньо покрите підшаром германію масовою товщиною у 3 нм.

Зокрема, з рисунку 3 (крива б) видно, що практично повне покриття поверхні підложжя атомами Хрому на рівні $P > 0,95$ має

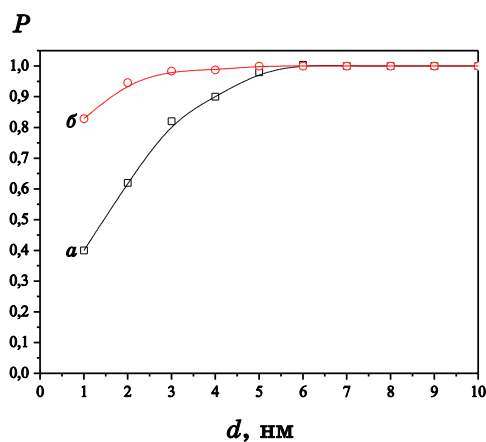


Рис. 3. Розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підложжя P плівками хрому, осадженими на чисте аморфне підложжя (а) і на підложжя, попередньо покрите підшарами германію масовою товщиною у 3 нм (б).³

місце у плівці хрому товщиною 2 нм. Для плівок хрому, нанесених на поверхню діелектричного підложжя, подібна ситуація реалізується у плівці товщиною біля 5 нм. Тому варто очікувати, що застосування підшарів германію для створення електричносуцільних плівок хрому якнайменшої товщини уможливить формувати плівки хрому з металевим характером провідності, починаючи з масової товщини плівки хрому у 3–4 атомових шари. Останній висновок добре підтверджується результатами дослідження електропровідності плівок хрому, які будуть опубліковані пізніше.

3. ВИСНОВКИ

1. Використана методика ‘quench condensed’ уможливило формувати дрібнокристалічні, однорідні плівки хрому з середніми лінійними розмірами кристалітів у площині, паралельній до підложжя, незалежними від товщини плівки металу.
2. Зміною масової товщини поверхнево-активного підшару германію в межах 0–1 нм можна керувати ступенем заповнення поверхні підложжя атомами металу.
3. Зміни лінійних розмірів кристалітів плівок хрому, нанесених на поверхню підшару германію, істотно менші за подібні зміни розмірів кристалітів у плівках міді, золота та срібла, сформованих на поверхні підшарів германію різної товщини.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко, *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* (Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина: 2004).
2. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
3. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
4. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 4: 469 (2012).
5. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, О. В. Строганов, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, вип. 3: 459 (2015).
6. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 3: 329 (2016).

REFERENCES

1. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, A. P. Kryshthal', V. I. Larin, V. N. Suhov,

- and S. I. Bogatyrenko, *Poverkhnostnyye Yavleniya i Fazovyye Prevrashcheniya v Kondensirovannykh Plyonkakh* (Kharkiv: KhNU im. V. N. Karazina: 2004).
2. S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko, V. N. Sukhov, and I. G. Churilov, *Problems of Atomic Science and Technology*, **89**, No. 1: 110 (2014).
 3. A. P. Shpak, R. I. Bigun, Z. V. Stasyuk, and Yu. A. Kunitsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 2: 339 (2010).
 4. R. I. Bihun, O. Ye. Kravchenko, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **34**, No. 4: 469 (2012).
 5. R. I. Bihun, Z. V. Stasyuk, O. V. Stroganov, V. M. Gavrylyukh, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.*, **13**, No. 3: 459 (2015).
 6. R. I. Bigun, V. M. Gavrylyukh, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, **38**, No. 3: 329 (2016).

^{*}*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine*

^{**}*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
04070 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** The microstructure of chrome film of the 20 nm thickness deposited on pure amorphous substrate (a) and substrate pre-coated with amorphous germanium sublayer of the 1 nm thickness (b), and histogram of distribution of number of crystallites in the plane of the substrate, depending on their line radii; (c) a film of chromium deposited on pure amorphous substrate; (d) a film of chromium deposited on pure amorphous substrate pre-coated with germanium sublayer of mass thickness of 1 nm.

² **Fig. 2.** Average linear sizes of the crystallites in chromium films of different thicknesses deposited at $T = 293$ K on amorphous carbon substrate (curve 1) and substrate pre-coated with germanium sublayer of mass thickness of 3 nm (curve 2).

³ **Fig. 3.** Size dependences on the degree of filling, P , of substrate surface with film of chromium deposited on pure amorphous substrate (a) and substrate pre-coated with germanium sublayer of mass thickness of 3 nm (b).