

PACS numbers: 73.23.Ad, 73.40.Jn, 73.61.At, 73.63.Bd, 81.07.Bc, 81.40.Rs, 85.35.Gv

Балістичне перенесення заряду в нанорозмірних плівках міді

Р. І. Бігун, В. Г. Апопій, Б. П. Коман

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1,
79000 Львів, Україна*

Експериментально досліджено структуру й електричні параметри нанорозмірних металічних плівок міді, сформованих на чистій скляній підкладинці та підкладинці, попередньо покритій змочувальним підшаром стибію масовою товщиною у 0,4 нм. Проаналізовано межі застосовності моделей класичного (Фукса–Зондгаймера та Намби) та балістичного (Фішмана–Цалецького) перенесення заряду у плівках міді в області позитивного температурного коефіцієнта опору. Показано ефективність змочувальних підшарів стибію для стабілізації структури та пришвидшення металізації плівок міді за балістичного режиму перенесення заряду.

Structure and electrical parameters of nanosize copper metallic films deposited on clean glass substrate and substrate pre-coated with wetting underlayer of antimony film with mass thickness of 0.4 nm are experimentally investigated. The limits of classical (Fuchs–Sondheimer and Namba) and ballistic (Fishman–Calecki) models' applicability for the charge transport in copper films in size range of positive temperature coefficient of resistance are analysed. The effectiveness of wetting antimony underlayers in stabilizing the structure and accelerating the copper-films' metallization in the ballistic regime for the charge transport is shown.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, електропровідність, перенесення заряду.

Key words: thin metal films, electrical conductivity, charge transport.

(Отримано 19 жовтня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасної електроніки неможливий без подальшої мік-

ромініятюризації провідних електронних систем з використанням підходів і методик формування стабільних металевих покриттів з унікальними електрооптичними параметрами товщиною до 10 нм [1]. Відкритим залишається питання механізмів електротранспортних процесів у металевих наносистемах. Механізми електроперенесення в нанорозмірних шарах істотно відрізняються від аналогічних процесів у масивних металевих зразках, у яких геометрична товщина плівки металу d значно перевищує довжину вільного пробігу електрона λ ($\lambda \ll d$). Істотну відмінність властивостей, перш за все, зумовлено розмірним впливом розсіяння електронів на поверхні нанорозмірної плівки металу [2].

В роботі обговорено модельні підходи до опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в області балістичного перенесення заряду, де внесок поверхневого розсіяння є переважаючим. Експериментально досліджено розмірні залежності електропровідності нанорозмірних електрично суцільних плівок міді в області позитивного температурного коефіцієнта опору металу ($\beta > 0$), осаджених на чисту скляну підкладку та підкладку, попередньо покрити підшаром стибію масовою товщиною у 0,4 нм.

Формування електрично суцільних металевих плівок з металічним характером провідності ($\beta > 0$) на поверхні діелектричних підкладок у післяперколяційній області товщин ($d > d_c$) є достатньо складним технологічним процесом через високу активність зародків кристалізації, як наслідок коагуляції зародків у процесі конденсації пари металу на поверхні діелектричної підкладки. Є деяка мінімальна товщина шару металу d_c , за якої у диспергованій плівці металу зароджується підсистема з омичним перенесенням заряду (percolation threshold). Величина d_c задається технологічними особливостями конденсації, росту та зародження плівки металу (швидкість конденсації металу, температура підкладки під час нанесення шару, режими термооброблення плівки після конденсації), а також фізико-хімічними властивостями матеріалів конденсату та стану поверхні підкладки [3]. Одним з ефективних методів впливу на згадані процеси, зокрема зменшення d_c шляхом протидії процесам коалесценції зародків кристалізації, є модифікування поверхні підкладки попереднім нанесенням шарів змочувальних речовин масовою товщиною до 2 нм, які істотно протидіють коагуляції зародків конденсації металу, чим сприяють пошаровому формуванню металевого конденсату. Використання змочувальних підшарів уможливило створення провідних металевих покриттів (позитивний температурний коефіцієнт опору) масовою товщиною в декілька атомарних шарів [4, 5]. В [4, 5] плівки хрому осаджували на підшарах германію товщинами у 1–3 нм, що дало змогу вивчати Голлів і Зеє-

беків ефекти в електрично суцільних металевих плівках хрому. В [6] також вдалось істотно понизити товщину перколяційного переходу d_c в плівках золота, срібла та міді завдяки змочувальним підшарам стибію, германію та силіцію.

Актуальність проблематики зумовлено складністю виготовлення стабільних, електрично суцільних металевих плівок в інтервалі товщин до 10 нм. Повноцінна інформація стосовно механізмів впливу змочувальних підшарів на структуру й електричні властивості металевих плівок, осаджених на їхні поверхні, на даний час відсутня. Спробу частково вияснити питання, пов'язані з природою впливу змочувальних підшарів, зроблено у наших попередніх роботах [6–8].

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Дослідження електропровідних параметрів плівок металів проведено в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів у системі не перевищував $p < 10^{-6}$ Па) у скляних приладах. Плівки міді наносили шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу на охолоджені до 78 К або 90 К обтоплені скляні підкладинки та скляні підкладинки, попередньо покриті підшаром стибію досліджуваної товщини. Підшар стибію наносили на поверхню скла безпосередньо перед конденсацією плівок міді. Вивчали свіжонанесені (as-deposited) плівки міді за температур зрідженого азоту та зрідженого кисню. Додаткову інформацію стосовно методики формування та дослідження нанорозмірних плівок описано в [6].

Електропровідність у плівках металів, нанесених на змочувальний підшар стибію, спостерігається за товщин, значно менших, аніж це має місце у плівках, нанесених в ідентичних умовах на обтоплене скло. Зазначене ілюструє рис., на якому наведено залежності добутку питомого електричного опору ρ на товщину d , — $\rho d = f(d)$, — від товщини d плівки міді, сконденсованої (quench condensed) змішанням з холодним підшаром Sb масовою товщиною у 0,4 нм (рис., крива 1) або чистою поверхнею скла (рис., крива 2). З точки зору модельного підходу опис розмірних залежностей $f(d)$ можна запропонувати лише для електрично суцільних плівок металів ($\beta > 0$). Згідно з підходом типу «температурних зон», низькотемпературний відпал ($T \leq (0,1 - 0,2)T_{\text{топ}}$, де $T_{\text{топ}}$ — температура топлення металу, $T_{\text{топ Cu}} \cong 1086$ К) слабо впливає на структурні зміни плівки металу (коалесценція острівців, міграція атомів металу на поверхні підкладинки, заліковування дефектів, зміна розмірів кристалітів тощо). Оцінку знаку та величини температурного коефіцієнта опору свіжонанесених плівок міді здійснено в температурному інтервалі від 78 К

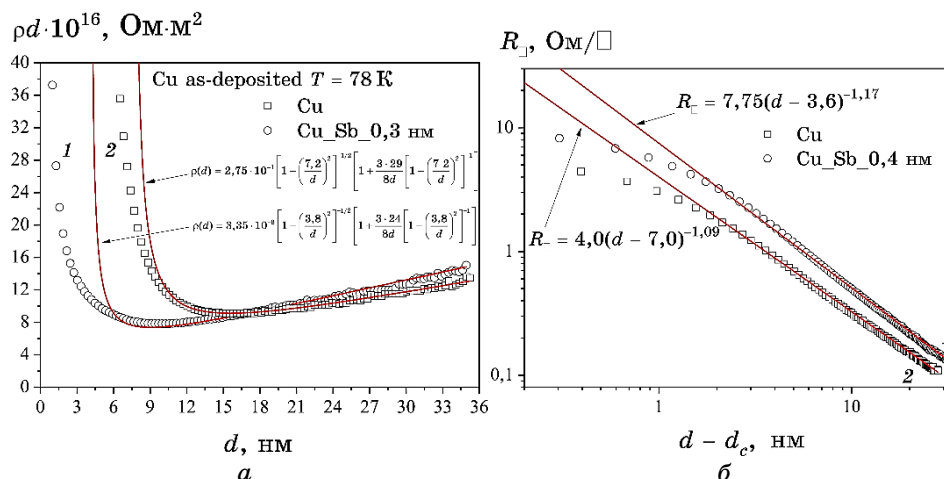


Рис. Розмірні залежності $\rho(d)d = f(d)$ та опору на квадрат $R_{\square} = R_{\square}(d - d_c)$ плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку (криві 2) та підкладку, попередньо покриту підшаром стибію товщиною у 0,4 нм (криві 1) за температури у 78 К (as-deposited or quench condensed metal films).¹

(температура зрідженого азоту) до 90 К (температура зрідженого кисню). Було встановлено, що зміна знаку β з негативного на позитивний для плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку, виникає для $d_{\beta=0} = 7,4$ нм; в той же час у аналогічних зразках, осаджених на підшар стибію у 0,4 нм ця зміна спостерігається для $d_{\beta=0} = 3,8$ нм.

Розмірні залежності питомого опору свіжосконденсованих (as-deposited or quench condensed) плівок добре описуються модельними підходами Фукса–Зондгаймера та Намби [2, 6]. Згідно з рис., а, для плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку (рис., а, крива 2), в діапазоні товщин $d > 12$ нм згадані залежності описуються в рамках моделю Намби [6]. В той же час для аналогічних плівок, осаджених на підшар стибію у 0,4 нм, розмірна область змістилася в бік менших товщин, що відповідає інтервалу товщин $d > 6$ нм. Для опису розмірного ходу питомого опору цих експериментальних залежностей коректним є поняття питомого опору плівки безмежної товщини ρ_{∞} із структурою, аналогічною кристалічній будові досліджуваної плівки, оскільки розмір зерна у плівках міді майже не змінюється з ростом d . Це також підтверджує лінійний характер ходу розмірної залежності $\rho d = f(d)$ (рис., а). Відповідні значення кінетичних коефіцієнтів та апроксимаційний вираз Намби наведено на рис., а (суцільні криві):

$$\rho(\bar{d}) = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3\lambda}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}; \quad (1)$$

тут d — середня товщина плівки металу, λ — довжина вільного пробігу електрона у плівці металу, а h — середня амплітуда поверхневих неоднорідностей товщини плівки металу. Зауважимо, що формування плівки міді на підшарі стибію товщиною у 0,4 нм спричинило збільшення питомого опору в 1,22 рази та зменшення довжини вільного пробігу майже в 1,2 рази. Середня амплітуда поверхневих неоднорідностей зменшилась у майже 2 рази. Додаткова аналіза розмірних залежностей у рамках перколяційного підходу [9] вказує на те, що товщина d_c появи у плівці металу першого кластера з омічним механізмом перенесення заряду змістилась в область менших товщин на майже 3,4 нм. Це істотно пришвидшило металізацію плівки міді, про що також свідчить зміна знаку β в області менших товщин плівок міді.

В аналізі внеску поверхневого розсіяння носіїв струму у загальний питомий опір плівки металу $\rho(d)$ слід відокремити ці величини через введення так званої залишкової провідності σ_{res} , де $\sigma_{res} = 1 / \rho_{res} = 1 / (\rho(d) - \rho_{\infty})$. Модель Фукса-Зондгаймера [6] прогнозує лінійне зростання σ_{res} з ростом товщини плівки металу: $\sigma_{res} \propto d$. У плівках, товщина яких не перевищує 6 нм (рис., а, крива 1) і 12 нм (рис., а, крива 2), проявляється балістичне перенесення заряду, оскільки хід експериментальних залежностей $\rho d = f(d)$ відрізняється від ходу апроксимаційного виразу Намбі. Подальше зменшення товщини плівки металу істотно змінює хід залежності $\rho(d)$, оскільки за цих товщин може проявлятися вплив квантування складової квазіімпульсу електрона, перпендикулярної до поверхні плівки [10]. В результаті залишкова провідність σ_{res} в області балістичного перенесення заряду описується степеневою залежністю: $\sigma_{res} \propto d^{\alpha}$ [15]. За Фішманом і Цалецьким [10] показник степеня α залежно від умов перенесення заряду змінюється в інтервалі $2,1 \leq \alpha \leq 6$; це відповідає перенесенню заряду як у металевому зразку (2,1), так і високоомному напівпровіднику (6).

Слід наголосити, що, на відміну від плівок напівметалів (Sb чи Ві), на розмірних залежностях питомого опору $\rho(d)$ металічних плівок відсутні осциляції. Причина полягає в тому, що довжина де Бройлевої хвилі електрона в металі λ_D сумірна періоду кристалічної ґратниці. В результаті неоднорідності поверхні атомного масштабу порушують формування когерентних електронних хвиль. Теоретична аналіза впливу середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h на умови балістичного перенесення заряду в плівці металу показала, що зменшення h веде до збільшення

коефіцієнта α , що добре корелює з нашими експериментальними результатами [11].

4. ВИСНОВКИ

Підсумовуючи результати експериментальних досліджень розмірних залежностей $\rho d = f(d)$ для нанорозмірних плівок міді, осаджених на підшари стибію, можна зробити наступні висновки.

Використання змочувальних підшарів матеріалів, що послаблюють коагуляцію матеріалів, уможливорює формувати нанорозмірні електрично суцільні металеві конденсати міді меншої товщини. Зміною масової товщини підшару вдається впливати на кінетичні коефіцієнти та параметри поверхневих неоднорідностей.

Розмірні залежності електропровідності нанорозмірних плівок металів достатньо добре описуються сучасними теоріями класичного та балістичного розмірних ефектів у плівках міді.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yong-Bum Park, Sangeon Lee, Mustafa Tobah, Taigao Ma, and L. Jay Guo, *Optical Materials Express*, **13**, Iss. 2: 304 (2023); <https://doi.org/10.1364/OME.473277>
2. R. S. Smith, E. T. Ryan, C.-K. Hu, K. Motoyama, N. Lanzillo, D. Metzler, L. Jiang, J. Demarest, R. Quon, L. Gignac, C. Breslin, A. Giannetta, and S. Wrigh, *AIP Advances*, **9**: 025015 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5063896>
3. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, М. Д. Бучковська, В. М. Гаврилюх, Д. С. Леонов, *Металлофізика та новітні технології*, **42**, № 12: 1629 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1629>
4. K. Schroder, Le. Zhang, and W.-T. Ger, *phys. stat. sol. (b)*, **181**: 421 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221810217>
5. K. Schroder and Le. Zhang, *phys. stat. sol. (b)*, **183**: k5 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221830131>
6. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
7. Р. І. Бігун, В. М. Гаврилюх, Б. П. Коман, Я. А. Пастирський, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофізика и новейшие технологии*, **38**, № 9: 1167 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1167>
8. R. I. Bihun, M. D. Buchkovs'ka, B. P. Koman, and D. S. Leonov, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **20**, вип. 4: 929 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04>
9. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991); <https://doi.org/10.1080/00107519108213805>
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1302>
11. R. I. Bihun, M. D. Buchkovska, B. R. Penyukh, O. M. Koplak, V. H. Apopii,

and A. J. Farenjuk, *Electronics and Information Technologies*, **22**: 15 (2023); <https://doi.org/10.30970/eli.22.2>

REFERENCES

1. Yong-Bum Park, Sangeon Lee, Mustafa Tobah, Taigao Ma, and L. Jay Guo, *Optical Materials Express*, **13**, Iss. 2: 304 (2023); <https://doi.org/10.1364/OME.473277>
2. R. S. Smith, E. T. Ryan, C.-K. Hu, K. Motoyama, N. Lanzillo, D. Metzler, L. Jiang, J. Demarest, R. Quon, L. Gignac, C. Breslin, A. Giannetta, and S. Wrigh, *AIP Advances*, **9**: 025015 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5063896>
3. R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, M. D. Buchkovska, V. M. Havryliukh, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 12: 1629 (2020); <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1629>
4. K. Schroder, Le. Zhang, and W.-T. Ger, *phys. stat. sol. (b)*, **181**: 421 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221810217>
5. K. Schroder and Le. Zhang, *phys. stat. sol. (b)*, **183**: k5 (1994); <https://doi.org/10.1002/pssb.2221830131>
6. A. P. Shpak, R. I. Bihun, Z. V. Stasiuk, and Yu. A. Kunytskyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 2: 339 (2010).
7. R. I. Bihun, V. M. Havryliukh, B. P. Koman, Ya. A. Pastyrskyi, Z. V. Stasiuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1167 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.09.1167>
8. R. I. Bihun, M. D. Buchkovs'ka, B. P. Koman, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 929 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04>
9. P. Smilauer, *Contemporary Physics*, **32**, No. 2: 89 (1991); <https://doi.org/10.1080/00107519108213805>
10. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1302>
11. R. I. Bihun, M. D. Buchkovska, B. R. Penyukh, O. M. Koplak, V. H. Apopii, and A. J. Farenjuk, *Electronics and Information Technologies*, **22**: 15 (2023); <https://doi.org/10.30970/eli.22.2>

*Ivan Franko National University of Lviv,
1 Universytets'ka Str.,
UA-79000 Lviv, Ukraine*

¹ Fig. Size dependences of $\rho(d)d = f(d)$ and resistance per square $R_s = R_c(d - d_c)$ for the copper films deposited on a clean glass substrate (curves 2) and the substrate pre-coated with a 0.4 nm antimony sublayer (curves 1) at temperature of 78 K (as-deposited or quench condensed metal films).