

02;05;06;07;11;12

## **О неоднородном характере начальной стадии ионно-лучевого осаждения ультратонких пленок золота**

© А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов,  
А.И. Демченко, В.И. Хитько

Минский НИИ радиоматериалов, Беларусь

E-mail: stognij@ifftp.bas-net.by

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,

Минск, Беларусь

E-mail: novitski@ifftp.bas-net.by

*Поступило в Редакцию 18 июня 2003 г.*

*В окончательной редакции 12 августа 2003 г.*

Методом ионно-лучевого распыления проведено одновременное осаждение пленок золота толщиной от менее 1 до 3 nm на поверхность гладких на субнаноразмерном уровне стеклянных подложек и на поверхность подложек кремния ориентацией (001) с нанонеоднородностями различных размеров в виде групп островков германия. Показано, что независимо от природы поверхности подложки вначале формируется стабильный слой толщиной в несколько монослоев золота и что пленки толщиной более 2 nm являются сплошными и однородными. Однако прерывание процесса осаждения на промежуточном этапе может приводить к образованию неоднородного слоя золота островкового вида. Интерпретация полученных результатов базируется на известном факте наличия высокоэнергетической составляющей в потоке материала мишени, полученного методом ионно-лучевого распыления.

Известно, что процесс зарождения пленок происходит на наноразмерном уровне, причем данный процесс не обязательно является непрерывным [1,2]. Ввиду этого свойства пленок нанометровой толщиной во многом определяются особенностями начальной стадии осаждения материала. Изучение начальной стадии осаждения приобретает особую важность при получении пленок с требуемыми для практического использования свойствами. Прозрачные пленки золота толщиной в несколько нанометров применяются в многослойных пленочных структурах [1,3], для формирования прозрачных омических контактов [4,5],

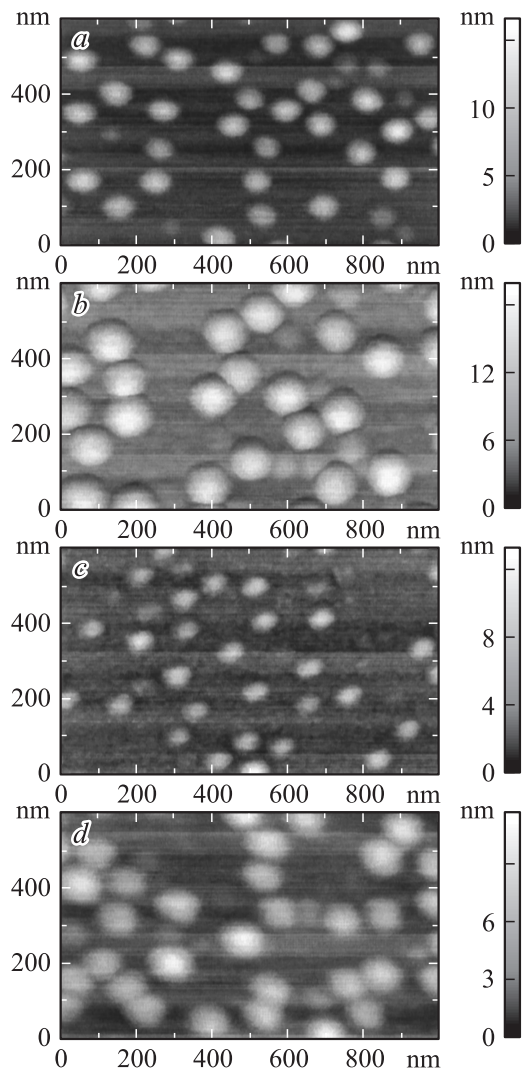
в анализе свойств поверхности диэлектрических материалов методами растровой электронной микроскопии [2] и т.д. В настоящей статье для рассмотрения процесса зарождения пленок золота предлагается использовать пластины кремния, на поверхности которых методом молекулярно-лучевой эпитаксии сформированы наноструктуры из германия [6]. Известно, что на поверхности данных пластин можно выделить две группы наноструктур больших и малых размеров, имеющих куполообразную и пирамидальную формы соответственно, а также свободные от наноструктур участки субнаногладкой поверхности [6]. Благодаря этому появляется возможность, например, при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) наблюдать результаты процесса одновременного осаждения потока золота на субнаногладкую поверхность и участки поверхности с нанонеоднородностями определенной формы и размеров. Кроме этого, дополнительное использование стеклянных подложек в едином цикле осаждения позволяет выделить вклад в процесс формирования пленок факторов, не связанных с природой подложек.

Пленки золота были получены методом ионно-лучевого распыления—осаждения. Установка ионно-лучевого распыления содержала источник ионов на основе двухкаскадного самостоятельного разряда низкого давления с холодным полым катодом для распыления мишени и подробно описана ранее в [5,7]. Распыление мишени производилось пучком ионов аргона энергией 0.8 keV и плотностью тока 0.15 mA/cm<sup>2</sup>. В качестве мишени использовалась пластинка из золота чистотой не хуже 99.99%. Предельное давление в установке составляло менее 10<sup>-3</sup> Pa, а рабочее давление во время осаждения пленки не превышало 10<sup>-2</sup> Pa. Поток распыленных атомов золота одновременно осаждался на подложки двух типов. Пластина кремния с наноструктурами германия на поверхности (001) разделялась на части размером 5 × 10 mm для получения подложек первого типа. Подложками второго типа были стеклянные пластины 20 × 20 mm, поверхность которых предварительно полировалась методом ионно-лучевого осаждения—распыления до субнаноразмерного уровня гладкости [3].

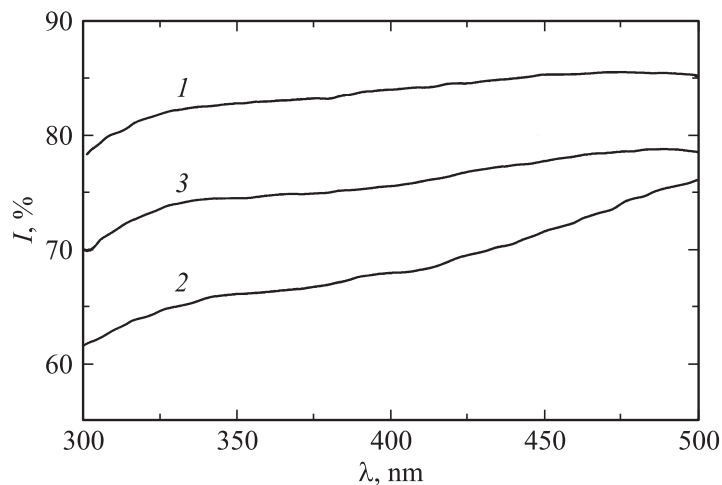
Поверхность подложек и пленок золота анализировалась при помощи атомно-силового микроскопа Фемтоскан-001 (Центр перспективных технологий, МГУ, Москва) с полем сканирования до 5 × 5 μm, работающего в контактном режиме, с использованием кремниевых канти-

леверов CSC12, изготовленных фирмой MicroMasch ([www.spmtis.com](http://www.spmtis.com)). Поверхностное сопротивление  $\rho$  (величиной до  $10 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ ) определялось стандартным четырехзондовым методом для образцов на стеклянных подложках. Для этих же образцов были измерены спектры пропускания в интервале длин волн  $300\text{--}500 \text{ nm}$  на спектрометре „НІТАСНІ-340“.

На рис. 1 показаны АСМ-изображения поверхности подложки с наноструктурами германия до осаждения потока золота (рис. 1, *a*) и после осаждения в течение фиксированного времени (рис. 1, время осаждения для *b* —  $10 \text{ s}$ , для *c* —  $15 \text{ s}$ , *d* —  $20 \text{ s}$  соответственно). Анализ АСМ-изображений показывает, что свободные от наноструктур участки исходной поверхности являются гладкими (рис. 1, *a*). Крупные островки куполообразной формы имеют высоту около  $12 \text{ nm}$  и средний поперечный размер около  $62 \text{ nm}$ , измеренный на полувысоте. На распределениях по размерам и высоте для островков пирамидальной формы можно выделить две группы: первая со средним поперечным размером  $35 \text{ nm}$  и высотой порядка  $2 \text{ nm}$ , вторая — с размерами  $45$  и  $4.5 \text{ nm}$  соответственно. После осаждения золота в течение  $10 \text{ s}$  наблюдаются уменьшение высоты куполообразных островков до  $10 \text{ nm}$  и увеличение поперечных размеров до среднего значения порядка  $88 \text{ nm}$  (рис. 1, *b*). Аналогичные изменения происходят и с островками пирамидальной формы, причем уменьшение высоты и увеличение поперечных размеров приводят к неопределенности в наборе групп островков для статистического анализа. Свободная от островков поверхность (рис. 1, *b*) становится более шероховатой, чем исходная, однако размах высот неоднородностей не превышает  $1.5 \text{ nm}$ . Поверхность соответствующей стеклянной подложки после  $10 \text{ s}$  осаждения золота приобретает синий цвет и характеризуется поверхностным сопротивлением в  $1.8\text{--}2 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$  и спектром пропускания с прозрачностью до  $85\%$  (рис. 2, кривая 1). После увеличения длительности непрерывного осаждения золота до  $15 \text{ s}$  поверхность подложки кремния приобретает вид поверхности, равномерно покрытой мелкими неоднородностями с размахом высот до  $3 \text{ nm}$  и с поперечными размерами  $10\text{--}25 \text{ nm}$  по всей площади, кроме вершечек куполообразных островков, высота и поперечный размер которых уменьшается по сравнению с исходными до  $7$  и  $48 \text{ nm}$  соответственно (рис. 1, *c*). Большая часть пирамидальных островков не выявляется на общем фоне поверхности в связи с тем, что их средние размеры сравнимы с размерами неоднородностей,



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности подложки с наноструктурами германия до осаждения пленки золота (*a*) и после осаждения в течение 10 (*b*), 15 (*c*) и 20 с (*d*).



**Рис. 2.** Спектры пропускания пленок золота, осажденных за 10 (1), 15 (2) и 20 с (3) на стеклянные подложки.

появившихся после осаждения золота. Неоднородности электрически изолированы друг от друга, так как поверхностное сопротивление этого покрытия на соответствующей стеклянной подложке превышает  $10 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ . Полученное за 15 с покрытие золота на стеклянной подложке имеет серый цвет и прозрачность менее 75% (рис. 2, кривая 2). После непрерывного осаждения золота в течение 20 с области поверхности подложек кремния между островками опять приобретают гладкий вид (рис. 1, *d*). Куполообразные островки по сравнению с исходными уменьшаются по высоте до среднего значения  $7.4 \text{ nm}$  и увеличиваются в поперечных размерах до среднего значения около  $90 \text{ nm}$  (рис. 1, *d*). Соответствующее покрытие золота, полученное в течение 20 с на стеклянной подложке, имеет поверхностное сопротивление  $350\text{--}400 \Omega/\text{sq}$ , насыщенный синий цвет и прозрачность до 80% (рис. 2, кривая 3). Дальнейшее увеличение времени непрерывного осаждения золота сопровождается уменьшением высоты куполообразных островков на поверхности подложек кремния, их расползанием в поперечных размерах и слиянием друг с другом. Соответствующие покрытия на стеклянных подложках постепенно приобретают желтый

отенок, а их поверхностное сопротивление уменьшается до значений менее  $100 \Omega/\text{sq}$ .

Полученные результаты показывают, что при ионно-лучевом распылении золота вначале формируется сплошная пленка толщиной до трех-четырёх слоев атомов золота, причем независимо от типа используемых подложек. Эта пленка остается стабильной после прерывания процесса осаждения. Более толстое покрытие может распадаться на отдельные островки высотой до  $3 \text{ nm}$  после прерывания процесса осаждения. Образование островков не наблюдается, и покрытие золота имеет вид сплошной пленки, если его толщина становится сравнимой с высотой этих островков или начинает ее превосходить по мере увеличения длительности непрерывного осаждения. Размытие изображения островков пирамидальной формы на поверхности кремния, уменьшение высоты куполообразных островков, их уширение и слияние друг с другом свидетельствуют о преимущественном осаждении золота в область впадин рельефа поверхности подложки (рис. 1, *b, d*). Существенные изменения состояния пленок золота на начальном этапе роста и проблемы корректности определения толщины ультратонких пленок являются, по-видимому, одними из причин расхождения результатов, опубликованных в научной литературе. Так, при определении толщины пленок золота по времени осаждения близкие по размерам островки золота наблюдались для пленок условной толщиной как  $0.8$  [8], так и  $0.4 \text{ nm}$  [5]. В [4] пленки золота условной толщиной  $6 \text{ nm}$  имели прозрачность до  $85\%$  на длине волны  $470 \text{ nm}$ . Оценка толщины пленок в настоящей статье была сделана по высоте ступенек в окрестности круглых ямок, сформированных в стеклянной подложке аналогично [9]. АСМ-измерения показали, что за  $20 \text{ s}$  осаждается пленка золота толщиной не более  $2.4\text{--}2.6 \text{ nm}$ , причем ее прозрачность не превышает  $80\%$  (рис. 2, кривая 3).

Таким образом, посредством прерывания процесса ионно-лучевого осаждения золота можно выделить три этапа в начальной стадии роста, которые по последовательности появления и внешнему виду могут быть сопоставлены с этапами роста пленок, описываемых в рамках модели роста пленок Странски–Крастанова [1,2]. Согласно этой модели, вначале формируется тонкий сплошной стабильный слой, потом образуются островки из-за релаксации напряжений на границе раздела „пленка–подложка“ и далее происходит равномерный рост собственно пленки. Однако в рассматриваемом случае имеются два

существенных отличия от известной модели. Во-первых, это относительно большая толщина начального сплошного слоя. Возможная причина этого заключается в эффекте „автооблучения“ осаждаемого потока золота. Ранее указывалось, что этот эффект позволяет объяснить появление атомов кобальта внутри матрицы атомов меди в результате ионно-лучевого распыления мишеней неоднородного сплава кобальт–медь [10]. Суть „автооблучения“ состоит в том, что при ионно-лучевом распылении средняя энергия атомов в потоке распыленного материала составляет несколько электронвольт, а в высокоэнергетическом „хвосте“ — несколько десятков электронвольт [11]. Поэтому значительная часть атомов в потоке имеет энергию, превышающую энергию связи атомов известных материалов [12]. Следовательно, часть высокоэнергетических атомов потока золота способна создавать точечные дефекты на поверхности подложки на начальном этапе осаждения, а в последующем — в пределах нескольких атомных рядов ранее осажденного материала. Первое улучшает адгезию пленки к подложке и позволяет объяснить образование стабильного сплошного слоя толщиной в несколько атомных слоев (рис. 1, *b*). Второе говорит о том, что два–четыре поверхностных ряда атомов золота содержат в случае прерывания процесса осаждения дополнительные структурные нарушения, вызванные торможением высокоэнергетических атомов потока. В случае прерывания процесса осаждения в тот момент времени, когда толщина нарушенных поверхностных рядов атомов сравнима с толщиной ранее осажденного слоя, может наблюдаться переход к более равновесному островковому виду (рис. 1, *c*). Кроме того, образования островков, в отличие от модели Странски–Крастанова, не происходит, если процесс осаждения происходит непрерывно или прерывается на более поздней стадии. Действительно, влияние поверхностных нарушений на равновесное состояние осажденного слоя уменьшается по мере роста толщины, поэтому образования островков не наблюдается после прерывания процесса осаждения через более длительные промежутки времени (рис. 1, *d*).

В заключение авторы выражают благодарность д-ру D. Grützmacher (Paul Scherrer Institut, Switzerland) за предоставленные гетероструктуры германия на кремнии.

## Список литературы

- [1] *Тонкие пленки — взаимная диффузия и реакции*: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера. М.: Мир, 1982. 576 с (Thin films — interdiffusion and reactions / Ed. by Poate J.M., Tu K.N., Mayer J.V. A Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons Inc., 1978).
- [2] *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности тонких пленок. М.: Мир, 1989. 480 с. (Fundamentals of surface and thin films analysis / Feldman L.C., Mayer J.W. Elsevier science Publishing Co, Inc., 1986).
- [3] *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 2. С. 6–13.
- [4] *Sheu J.K., Su Y.K., Chi G.C.* et al. // Appl. Phys. Letters. 1999. V. 74. N 16. P. 2340–2342.
- [5] *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Тушина С.Д., Калинин С.В.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 6. С. 86–89.
- [6] *Leifeld O., Hartmann R., Müller E.* et al. // Nanotechnology. 1999. V. 10. P. 122–129.
- [7] *Стогний А.И., Свирин В.Т., Тушина С.Д.* и др. // ПТЭ. 2001. № 3. С. 151–154.
- [8] *Тоцкий Э.И.* Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника, 1976. 376 с.
- [9] *Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 4. С. 39–45.
- [10] *Стогний А.И., Корякин С.В., Новицкий Н.Н.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 4. С. 117–123.
- [11] *Thompson M.V.* // Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. 1987. V. B. 18. P. 411–429.
- [12] *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1962. 696 с. (Introduction to solid state physics / Kittel C. John Wiley and Sons Inc., 1956).