

06;11;12

Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов

© И.В. Антонец,¹ Л.Н. Котов,¹ С.В. Некипелов,¹ Е.А. Голубев²

¹ Сыктывкарский государственный университет,
167001 Сыктывкар, Россия

² Институт геологии УрО РАН, Коми научный центр,
167982 Сыктывкар, Россия
e-mail: kotov@syktsu.ru

(Поступило в Редакцию 15 апреля 2003 г.)

Методом вакуумного осаждения на полимерной подложке выращены аморфные пленки серебра, меди, золота и железа толщиной 6–350 нм. Исследованы особенности наноструктуры пленок. Получена зависимость удельной проводимости от толщины пленки, а также выявлена связь поведения проводимости с особенностями морфологии поверхности.

Введение

Прогресс в микро- и оптоэлектронике, оптике и в ряде других областей техники непосредственно связан с развитием тонкопленочных технологий [1–4]. Современный уровень развития науки и техники предъявляет высокие требования к качеству пленок, рациональности использования их специфических свойств [2–4]. Структурные особенности, удельная проводимость, качество поверхности, стабильность свойств веществ во времени [1–7] — все это играет важную роль при определении тех или иных качеств исследуемого образца.

Происходящее на наших глазах бурное развитие нанотехнологий стимулирует исследование свойств пленок, толщина которых составляет десятки и даже единицы нанометров. Кроме этого, в последнее время активно исследуется аморфное состояние вещества [7–10]. В частности, электрические параметры аморфных пленок, такие как удельная проводимость, как правило, значительно меньше, чем у пленок, имеющих кристаллическую структуру, что связано с уменьшением концентрации свободных электронов и длины свободного пробега электронов из-за рассеяния на дефектах [8,11,12]. В то же время удельная проводимость является основным параметром, определяющим электродинамические свойства пленок.

В настоящее время тонкие пленки используются во многих областях промышленности, например в производстве оптических приборов (достаточно указать на просветляющие покрытия и многослойные интерференционные системы), в микроэлектронике (пленочные пассивные и активные элементы) и в авиакосмическом приборостроении (поверхностные пленки для регулирования температуры спутников) [2,4,7].

Настоящая работа посвящена экспериментальным исследованиям поверхности тонких аморфных металлических пленок (Ag, Cu, Au, Fe), а также выявлению связи наблюдаемых закономерностей с особенностями их строения и проводимости.

Характеристика исследуемых пленок

В работе исследовались пленки серебра, золота, меди и железа, полученные путем термического вакуумного осаждения на диэлектрической полимерной подложке при комнатной температуре. Глубина вакуума была около 10^{-5} Торр. Скорость осаждения металла 10 нм/с. Такая большая скорость необходима для того, чтобы получать чистые металлические пленки с незначительным количеством примесей при неглубоком вакууме. В промышленном изготовлении тонкопленочных материалов часто используются именно такие скорости напыления. Толщина пленок варьировалась от 6 до 350 нм.

Исследование пленок методом рентгеноструктурного анализа показало полное отсутствие дифракционных максимумов, характерных для кристаллического состояния, из чего можно заключить, что пленки являются рентгеноаморфными. С учетом методики получения поликристаллических пленок [13] аморфное состояние в пленках может возникать из-за следующих причин: быстрая конденсация, полимерный материал подложки, относительно низкая температура подложки ($T = 300$ К). В качестве подложки использовалась полимерная рентгеновская пленка толщиной 0.5 мм.

Приборы и методика эксперимента

1. Морфология поверхности. Исследование морфологии поверхности пленок проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) ARIS-3500 с максимальным полем сканирования $70 \times 70 \mu\text{m}$ (Burleigh Instrument Co, США). В качестве зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы (Burleigh) пирамидальной формы с радиусом закругления кончика ~ 10 нм и жесткостью 0.1 Н/м. АСМ позволяет получать трехмерные топографические изображения поверхности твердых тел с латеральным разрешением, сравнимым с растровой электронной ми-

кроскопией, которое, обладая большей рельефной (вертикальной) чувствительностью, позволяет визуализировать более тонкие детали морфоструктуры у однородных по составу твердых тел. Все изображения поверхности были получены в комнатных условиях. Съемки проводились как при постоянной высоте, так и при постоянной силе взаимодействия зонд—подложка в контактном (уровень сил $\sim 10^{-9}$ N) режиме. Перед исследованиями поверхности пленки промывались в спирте, специальных химических методов для выявления более тонкой структуры не применялось. С целью получения точных метрических данных в плоскости ХУ и по высоте осуществлялась калибровка масштабов изображения с помощью сертифицированных тестовых образцов.

2. Толщина и проводимость пленок. Для контроля толщины пленки в процессе напыления использовался кристаллический калибратор, собранный на основе кварцевого резонатора. Испаряемый материал осаждался одновременно на подложку и на грани кварцевого кристалла, включенного в высокочастотный колебательный контур генератора. Приложение переменного электрического поля приводит к возникновению резонансных колебаний кварцевой пластины по толщине. Увеличение массы пленки сдвигает резонансную частоту генератора на величину Δf , которая связана с толщиной пленки (при условии, что толщина пленки составляет не более 1% толщины кварцевой пластины) соотношением $d = B \cdot \Delta f / \rho$, где ρ — плотность материала пленки, B — некоторая константа. Связь между сдвигом частоты и толщиной пленки линейна с точностью до 1% и менее вплоть до толщин в несколько сот нанометров. Кварцевый калибратор проградуирован путем одновременного напыления меди с молибденовой лодочки на калибратор и на алюминиевую фольгу. Масса слоя меди, осажденного на фольгу, измерялась на точных аналитических весах ВЛР-200 (точность Δ не хуже 0.05 mg), определялся сдвиг частоты (разность частот до напыления и после). Эксперимент проводился в тех же условиях, что и градуировка калибратора. По измеренному сдвигу частоты Δf с использованием градуировочной прямой определялась поверхностная плотность тонких пленок. Предполагая незначительные расхождения между поверхностной и объемной плотностью, находилась толщина пленки.

Для измерения проводимости пленок использовалась установка, включающая источник питания постоянного тока Б5-43, частотомер электронно-счетный ЧЗ-57, омметр цифровой Щ-34 и датчик с кварцевым калибратором, находящийся в вакуумной установке на одном уровне с подложкой. В данном эксперименте подложка изготавливалась из текстолита, к ее концам прикреплялись посеребренные контакты. В ходе эксперимента после очередного напыления измерялось сопротивление. Зная размеры и сопротивление тонких пленок, определялась удельная проводимость.

Основные результаты экспериментов и их обсуждение

Основные результаты экспериментов иллюстрируются рис. 1–3. На рис. 1 показаны характерные поверхности пленок серебра (*a*) толщиной 63 nm, меди (*b*) толщиной 120 nm, золота (*c*) толщиной 74 nm и железа (*d*) толщиной 130 nm.

Как видно из рис. 1, топографические изображения поверхности металлических пленок характеризуются шероховатым рельефом, в целом морфология соответствует кластерной (блочной) структуре. Видимые размеры кластеров, как правило, коррелируют с толщиной пленок, сами кластеры имеют неизометрическую округлую форму, поверхностная огранка не просматривается, хотя впоследствии, вероятно, плотной упаковки нередко они принимают форму полиэдров. Спорадически наблюдаются и одиночные ограненные кристаллоподобные образования.

Кластерная структура железных (*d*) и серебряных (*a*) пленок визуализируется достаточно четко, кластеры хорошо разрешаются по отдельности, что проявляется в виде трещиноватости пленки, при этом статистический разброс размеров относительно невелик. На некоторых из этих пленок наблюдаются области, состоящие из палочковидных образований, формируемых цепочками кластеров. Длина этих структур достигает нескольких сотен нанометров и в их взаимном расположении часто локально присутствует ориентационное упорядочение.

В золотых пленках (*c*) кластеры также хорошо разрешаются, но они имеют наиболее неправильную форму, вследствие чего для золотых пленок труднее по сравнению с остальными проводить анализ видимых размеров из-за очень большого статистического разброса. На некоторых пленках наблюдается слияние кластеров в изогнутые волокна.

Морфоструктура пленок меди (*b*) на АСМ изображениях сравнительно наиболее сглаженная, блочность просматривается только при очень больших увеличениях, причем кластеры преимущественно сливаются и проявляются в виде островков либо холмов, четких границ между ними в виде разделяющих границ в отличие от остальных пленок не наблюдается.

На поверхности пленок серебра (*a*), золота (*c*) и железа (*d*) находится много нанесенных при напылении макроостровков (капель) размерами до нескольких микрон, состоящих также из округлых кластеров. На пленках меди (*b*) таких островков не наблюдалось.

Как показывают исследования, большая часть кластеров пленок серебра (*a*) и меди (*b*) значительно крупнее аналогичных кластеров остальных пленок при одинаковых толщинах.

В ходе экспериментов выявлено, что размер кластеров сильно зависит от толщины пленок. Так, на рис. 2 представлены зависимости среднестатистического размера кластеров Φ от толщины для пленок серебра,

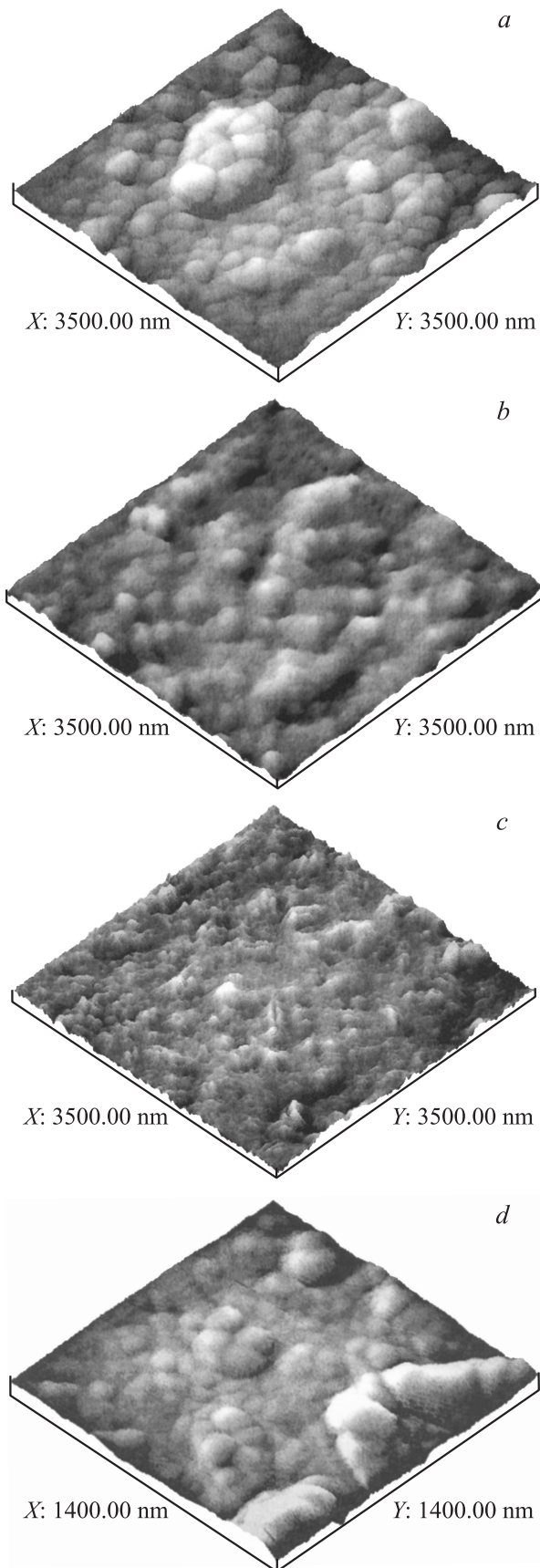


Рис. 1. Поверхности пленок, полученных с помощью атомно-силового микроскопа: *a* — серебро, *b* — медь, *c* — золото, *d* — железо.

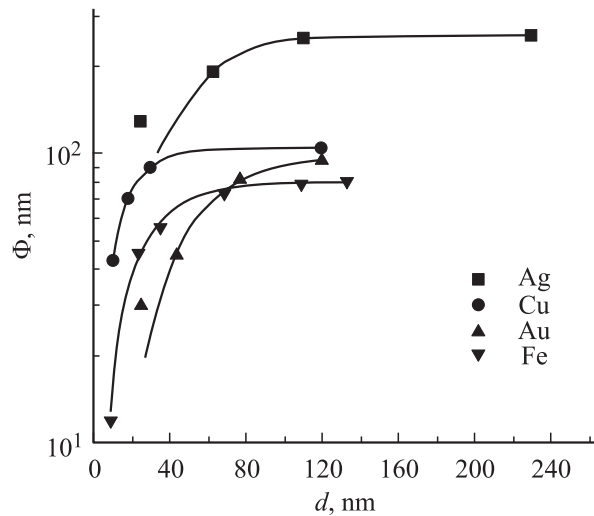


Рис. 2. Зависимость среднестатистического размера кластера от толщины пленки.

меди, золота и железа. Из рисунка видно, что при увеличении толщины пленки размер кластеров увеличивается. Для пленок меди и железа при толщинах менее 40 nm этот рост почти линейный, а латеральный размер кластера превышает толщину пленки в полтора–два раза. Однако, начиная с толщин порядка 40–50 nm, рост кластеров замедляется и при толщинах 100–120 nm практически прекращается. Эти особенности проявляются для пленок как меди, так и железа практически в одинаковой степени, но размер кластеров меди всегда превышает размер кластеров железа на 30–50%.

Для пленок серебра значительное увеличение кластеров (от 130 до 250 nm) наблюдается вплоть до толщин 100–120 nm, когда рост кластеров меди и железа уже прекращается. Для более толстых пленок серебра размер кластеров практически не зависит от толщины пленки и составляет порядка 250 nm, что в два с половиной раза превышает среднестатистический размер кластеров меди и в четыре раза кластеров железа при равных толщинах.

На рис. 3 приведена зависимость удельной проводимости от толщины пленок различных металлов (для пленок железа значения удельной проводимости увеличены в пять раз). Экспериментальные точки аппроксимированы функцией Больцмана. Из рисунка следует, что при толщине до 40 nm для всех пленок зависимость проводимости от их толщины незначительна. По-видимому, для таких толщин характерен островковый характер структуры пленок [13–15]. При малой толщине пленки, когда она представляет собой совокупность проводящих областей (островков), разделенных непроводящими либо слабопроводящими промежутками, проводимость очень мала, а при увеличении толщины пленки, когда проводящие области сливаются воедино, проводимость

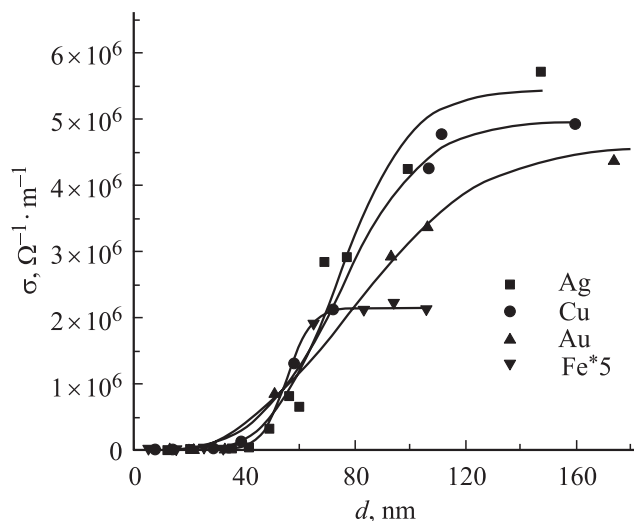


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости от толщины пленки.

резко увеличивается (явление перколяции). При этом в экспериментах наблюдается резкая зависимость проводимости пленки от ее толщины (участок 40–120 nm для пленок серебра, меди, золота и 40–70 nm для пленок железа). При дальнейшем увеличении толщины пленки зависимость $\sigma(d)$ менее выражена. На этом участке ($d > 70$ nm для пленок железа и $d > 120$ nm для остальных пленок) удельная проводимость пленок наиболее близка к максимальной.

Можно отметить, что значение максимальной проводимости пленок существенно (практически на порядок) отличается от их объемных аналогов. Аморфность структуры пленок может значительно уменьшать их проводимость по сравнению с кристаллическим состоянием, что обусловлено закреплением свободных электронов на границе кластеров [16] и рассеянием электронов на дефектах [8,11,12]. При этом типичное значение удельной проводимости для аморфных металлических сплавов составляет порядка $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [8], что и показывает рис. 3 (в нашем случае для пленок золота, меди и серебра значение удельной проводимости составляет от $4 \cdot 10^6$ до $6 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, а для железа — $5 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Действительно, получение аморфного состояния чистых металлов, например железа, является весьма трудной задачей, тогда как недостаточно глубокий вакуум (10^{-4} – 10^{-5} Торр, т.е. именно такой, как в настоящей работе) решение этой задачи сильно упрощает [8]. В таких металлах с примесями проводимость может принимать еще меньшие значения. Все это в какой-то мере позволяет объяснить наблюдаемое в наших экспериментах столь низкое значение удельной проводимости, однако конкретный механизм этого явления требует более подробного исследования.

Основные результаты работы

Методом вакуумного осаждения на полимерной подложке при комнатной температуре в условиях неглубокого вакуума выращены аморфные пленки серебра, меди, золота и железа толщиной 6–350 nm, имеющие кластерное строение. Выявлена зависимость удельной проводимости от толщины пленки и, как следствие, от размеров кластеров. Показано, что при малых толщинах (до 40 nm, когда пленка еще не сформирована) эта зависимость незначительна. Проанализированы возможные причины низкого значения проводимости по сравнению с объемными кристаллическими материалами. Показано, что малая толщина и кластерный характер строения пленок могут частично объяснить наблюдаемые явления при толщинах пленок менее 40 nm, а при больших толщинах эти механизмы не работают. Аморфный характер структуры может объяснить малые значения проводимости пленок, однако механизм данного явления требует дальнейшего уточнения.

Список литературы

- [1] Абелес Ф. // Физика тонких пленок. Т. 6. М.: Мир, 1973.
- [2] Хасс Г. Физика тонких пленок. Т. 1. М.: Мир, 1967. 343 с.
- [3] Технология тонких пленок. Сб. статей / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Пер. с англ. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М.: Сов. радио, 1977.
- [4] Елинсон М.И. // РЭ. 1968. № 1. С. 3–30.
- [5] Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: Физматлит, 1961.
- [6] Суху Р. Магнитные тонкие пленки. М.: Мир, 1967.
- [7] Бек Г., Гюнтеродт Г.Й. Металлические стекла. М.: Мир, 1983. 454 с.
- [8] Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 592 с.
- [9] Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
- [10] Андреевко А.С., Никитин С.А. // УФН. 1997. Т. 167. № 6. С. 605.
- [11] Marchal G., Mangin P., Janot C. // Thin Solid Films. 1974. Vol. 23. P. 17.
- [12] Hasegawa R. // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 28. P. 1376.
- [13] Liu H.-D., Zhao Y.-P., Ramanath G. et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 384. P. 151–156.
- [14] Sarychev A.K., Bergman D.J., Yagil Y. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 8. P. 5366–5385.
- [15] Levy-Nathansohn R., Bergman D.J. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 8. P. 5425–5439.
- [16] Фролов Г.И., Жигалов В.С., Польский А.И., Поздняков В.Г. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 4. С. 1208–1213.