

05;09;11;12

## Проводящие и отражающие свойства тонких металлических пленок

© И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.Н. Карпушов

Сыктывкарский государственный университет,  
167001 Сыктывкар, Россия  
e-mail: kotov@syktsu.ru

(Поступило в Редакцию 16 марта 2004 г.)

Методом вакуумного осаждения на полимерной подложке выращены аморфные пленки серебра, меди, золота и железа толщиной 6–60 нм. Получены зависимости удельной проводимости и коэффициента отражения для СВЧ волн от толщины пленок и выявлена их связь.

### Введение

Исследованию проводимости и электродинамических свойств тонких (толщиной 10–100 нм) металлических пленок посвящено значительное количество работ, где изучаются отражение, прохождение и поглощение электромагнитных волн [1,2]. Эти работы выполнены в предположении, что размер неоднородности пленки значительно меньше длины волны, но намного больше толщины скин-слоя, т.е. распределение поля волны внутри пленки неоднородно. При толщине пленок 10–100 нм это предположение выполняется только для довольно высокочастотных диапазонов: оптического, инфракрасного [1–13]. Исследованиям электродинамических свойств в сантиметровом диапазоне, для которого толщина скин-слоя значительно превышает толщину пленки, уделено меньше внимание. Тем не менее именно в этой области лежит интерес применения металлических пленок в разнообразных устройствах обработки информации, где в перспективе они могут заменить дорогостоящие ферритовые пленки [14,15].

Настоящая работа посвящена исследованиям зависимостей проводимости и отражения электромагнитных волн сантиметрового диапазона от толщины тонких металлических пленок серебра, меди, золота и железа, находящихся в аморфном состоянии, а также выявлению связи исследованных зависимостей от толщины пленок.

### 1. Характеристика исследуемых пленок

В работе исследовались пленки серебра, меди, золота и железа, полученные путем термического вакуумного осаждения на диэлектрической полимерной подложке при комнатной температуре. Глубина вакуума была около  $10^{-5}$  Торр. Скорость осаждения металла  $\sim 10$  нм/с. Такая большая скорость необходима для того, чтобы получать чистые металлические пленки с незначительным количеством примесей при не очень высоком вакууме. В промышленном изготовлении тонкопленочных материалов часто используются именно такие скорости напыления. Толщина пленок варьировалась от 6 до 60 нм.

Исследование пленок методом рентгеноструктурного анализа показало полное отсутствие дифракционных максимумов, характерных для кристаллического состояния, из чего можно заключить, что пленки являются рентгеноаморфными. В качестве подложки для металлических пленок при измерениях проводимости и коэффициента отражения использовалась полимерная рентгеновская пленка толщиной 0.5 мм.

### 2. Приборы и методика эксперимента

2.1. 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. Методика измерения толщины пленок описана в [16].

Для измерения проводимости пленок использовалась установка (рис. 1), 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. На концах полимерной подложки напылялся толстый слой серебра, к которым прикреплялись контакты измерительного прибора. В ходе эксперимента после очередного напыления измерялось сопротивление.

В процессе напыления все данные эксперимента (время напыления, частота кварца и сопротивление)

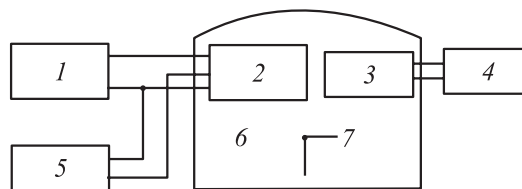
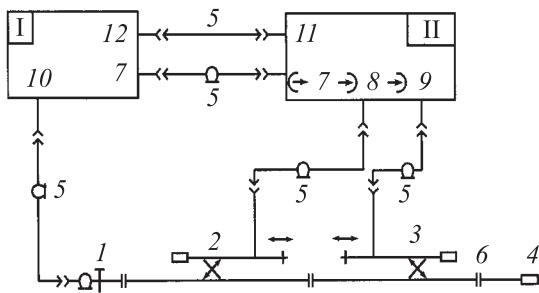


Рис. 1. Блок-схема для измерения проводимости и толщины пленок: 1 — источник питания, 2 — кварцевый калибратор, 3 — подложка, 4 — измеритель сопротивления, 5 — частотомер, 6 — вакуумная камера, 7 — металл.



**Рис. 2.** Блок-схема экспериментальной установки для измерения коэффициента стоячей волны, I — генератор качающейся частоты (ГКЧ), II — индикатор. 1 — коаксиально-волноводный переход, 2 — направленный детектор падающей волны, 3 — направленный детектор отраженной волны, 4 — согласованная нагрузка, 5 — соединительный кабель, 6 — исследуемый образец, 7 — выходы АРМ индикатора и ГКЧ, 8 — гнездо падающей волны, 9 — гнездо отраженной волны, 10 — выход ГКЧ, 11 — гнездо ГКЧ, 12 — гнездо индикатора.

заносились в память компьютера (скорость записи около 200–250 экспериментальных данных в минуту). В отдельных экспериментах между испаряемым материалом и подложкой устанавливалась тонкая металлическая сетка для уменьшения скорости напыления. Это позволяло увеличивать количество измеряемых данных. По сдвигу частоты кварцевого резонатора определялась толщина пленки, а с учетом размеров и сопротивления — удельная проводимость.

**2.2. Измерение коэффициента отражения.** Одним из параметров, который измерялся в настоящей работе, являлся коэффициент отражения СВЧ сигнала от металлических пленок при нормальном падении волны. Измерения проводились в диапазоне частот 8–12 GHz. Исследуемая пленка помещалась в прямоугольный волновод сечением  $10 \times 24$  mm перпендикулярно его продольной оси. Пленка перекрывала все сечение волновода. На другом конце волновода позади пленки находилась согласованная нагрузка (рис. 2). Волновод подключался к панорамному измерителю комплексных коэффициентов передачи, который включал в себя генератор качающейся частоты (ГКЧ-61), индикатор КСВН и модуль ослабления (ЯСР-67), а также волноводный комплект рефлектометров. Для повышения чувствительности сигнал СВЧ был промодулирован по амплитуде частотой 100 kHz. Исходный сигнал от генератора СВЧ разветвлялся на два канала, один из которых использовался в качестве опорного и сразу после детектирования поступал на индикатор, а другой подключался к волноводу с исследуемым образцом. Отраженная волна возбуждала электродвижущую силу (эдс) в приемном устройстве. Сигнал далее детектировался и поступал на индикатор. Детектирование в обоих случаях осуществлялось таким образом, что выходной сигнал был пропорционален напряженности поля волны СВЧ. Благодаря такому включению на индикаторе

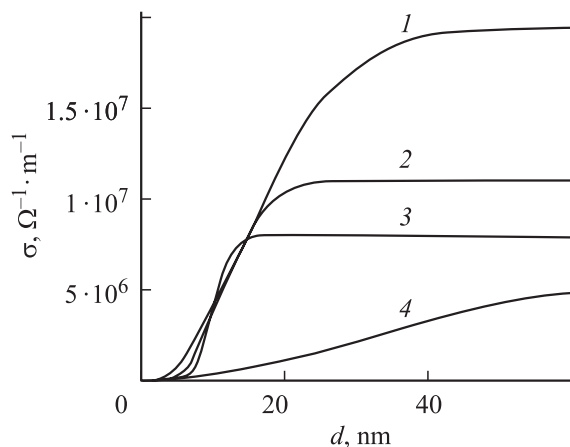
можно было сравнивать амплитуды напряженности поля волны падающего и отраженного сигналов, по отношению которых определялся коэффициент отражения  $R$

$$R = \frac{K - 1}{K + 1} = \frac{E_{\text{refl}}}{E_{\text{fall}}},$$

где  $K$  — коэффициент стоячих волн (определялся непосредственно по шкале индикатора),  $E_{\text{fall}}$  и  $E_{\text{refl}}$  — амплитуды падающей и отраженной волн соответственно.

### 3. Основные результаты экспериментов и их обсуждение

**3.1. Проводимость пленок.** На рис. 3 приведены результаты измерений удельной проводимости  $\sigma$  от толщины пленок различных металлов в вакууме при  $10^{-5}$  Торр и комнатной температуре (для пленок железа значения удельной проводимости увеличены в 5 раз). Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются функцией Больцмана (рис. 3). Из рисунка следует, что при толщинах до 5–7 nm для всех пленок зависимость проводимости от их толщины незначительна. Для таких толщин характерна кластерно-островковая структура пленок [10,11,17], для которой свойственно очень большое удельное сопротивление по длине пленки. Кроме того, для таких малых толщин характерны малое количество свободных электронов и их малая величина свободного пробега, которая ограничена поверхностями пленки, кластерами и островками на пленке. Все это приводит к малому значению продольной проводимости пленок. С увеличением толщины пленок наблюдается резкая зависимость проводимости пленки от ее толщины (интервал толщин: 7–15 nm для пленок золота, 6–20 nm для пленок меди, 5–40 nm для пленок серебра). Для пленок железа эта зависимость не столь ярко выражена, а диапазон роста проводимости лежит в интервале от 5 до 60 nm и более. При дальнейшем увеличении толщины



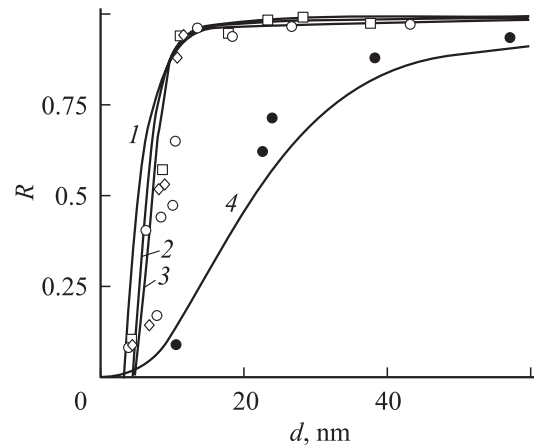
**Рис. 3.** Зависимость удельной проводимости от толщины пленок различных металлов: 1 — серебро; 2 — медь; 3 — золото; 4 — железо.

пленки зависимость  $\sigma(d)$  менее выражена, а удельная проводимость пленок близка к максимальной. Следует отметить, что характер роста проводимости для пленок серебра, меди и золота в указанном диапазоне толщин практически одинаков, а величина проводимости для всех пленок в области насыщения близка к проводимости их объемных аналогов. Так, для пленок серебра эта величина составляет около  $2 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , для пленок меди —  $1.1 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , для пленок золота —  $8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , а для пленок железа — около  $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Механизм формирования проводимости для тонких аморфных пленок обсуждался в [16].

Отметим, что результаты эксперимента по проводимости отличаются от результатов, полученных ранее и приведенных в [16]. Это различие связано с подложками, на которые напылялись металлические пленки. Рентгеновская пленка в отличие от текстолитовой подложки, использованной в [16] для измерения проводимости, как показали исследования при помощи атомно-силового микроскопа, обладает значительно меньшими шероховатостями поверхности и углублениями. Поэтому при одинаковом количестве распыленного металла толщина пленки будет больше на рентгеновской полимерной подложке, чем на текстолитовой (для такой подложки  $\sigma(d)$  приведены [16]).

### 3.2. Отражение СВЧ волн от пленок.

а) Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости коэффициента отражения СВЧ сигнала с частотой 10 GHz от толщины пленок серебра, меди, золота и железа. Из экспериментальных данных зависимости коэффициента отражения от толщины пленок  $R(d)$  видно, что они коррелируют с зависимостями проводимости  $\sigma(d)$  (рис. 3). При толщинах пленок  $\sim 5-7$  nm коэффициент отражения намного меньше единицы. Это свидетельствует о том, что в очень тонких аморфных пленках еще не сформирован отражающий слой, который может когерентно отражать СВЧ волны. Для такого тонкого слоя характерно и малое значение проводимости. При увеличении толщины пленки, начиная с  $5-7$  nm, наблюдается резкое увеличение  $R$  для всех пленок, что обусловлено формированием отражающего слоя и увеличением проводимости пленок в этом же интервале. Следует отметить, что, начиная с толщины  $\sim 15$  nm, для пленок серебра, меди и золота наступает насыщение коэффициента отражения, при котором  $R \rightarrow 1$ . Это же значение толщины соответствует насыщению проводимости для пленок золота (рис. 3, кривая 3). Следовательно, проводимость порядка  $8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  для пленки достаточна, чтобы практически полностью отражать СВЧ излучение. Дальнейшее увеличение проводимости для пленок серебра и меди при имеющейся толщине пленок (рис. 3, кривые 1, 2) не приводит к существенному изменению поведения коэффициента отражения, что связано с появлением других эффектов (например, таких как поглощение), компенсирующих увеличение проводимости.



**Рис. 4.** Теоретические (сплошные кривые) и экспериментальные (значки) зависимости коэффициента отражения от толщины пленки: 1, светлые кружки — серебро; 2, светлые квадратики — медь; 3, светлые ромбики — золото; 4, темные кружки — железо.

Для пленок железа при толщинах до 60 nm насыщения коэффициента отражения практически не наблюдается. Это можно объяснить тем, что даже при  $d \approx 60$  nm проводимость для этих пленок  $< 8 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (рис. 3, кривая 4), и, следовательно, такая пленка не может полностью отражать СВЧ излучение, что и показывает рис. 4. Следовательно, для возникновения полного отражения необходимо, чтобы значение проводимости в металлических пленках (порядка  $10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) достигалось при очень малых толщинах пленок ( $d \approx 10$  nm).

б) Влияние среды на отражающие свойства пленок. При нахождении пленки на воздухе с течением времени коэффициент отражения от нее уменьшается, что, по-видимому, обусловлено окислением ее поверхности [1,3,5], т.е. метод измерения коэффициента отражения СВЧ волн от тонких пленок позволяет давать оценку толщин оксидного слоя. Однако в нашем случае эффект зависимости коэффициента отражения от времени может искажать другие измеряемые зависимости, поэтому для его исключения остальные измерения проводились на пленках, выдержанных на воздухе до достижения стационарного состояния.

Для пленок меди и серебра наиболее быстрый спад коэффициента отражения наблюдается в течение нескольких секунд нахождения пленки на воздухе, после чего спад замедляется и коэффициент отражения принимает практически стационарное значение. Для пленок железа этот спад может наблюдаться в течение нескольких часов, т.е. окислительные процессы идут медленнее, чем других пленок. Для пленок золота нахождение на воздухе существенного вклада в изменение поведения коэффициента отражения не вносит.

Можно заметить из рис. 4, что при малых толщинах (до 10 nm) коэффициент отражения, например для пленок серебра, в некоторых точках ниже, чем для пленок

золота. Это можно объяснить тем, что образование оксидного слоя для пленок серебра уменьшает эффективную проводимость и, следовательно, отражающую способность этих пленок. А проводимость для пленок золота остается практически неизменной. Поэтому измеряемый коэффициент отражения для пленок золота на этих толщинах может быть несколько выше, чем для пленок серебра или меди (рис. 4).

в) Сравнение результатов эксперимента с теорией. Интерпретация результатов по отражению СВЧ волн от тонких пленок требует выбора корректной теоретической модели, которая позволила бы связать измеренные электродинамические параметры с характеристиками материала. В исследуемом диапазоне (частоты порядка 10 GHz) длина электромагнитной волны (3 см) превышает толщину исследуемых пленок (6–60 nm) на пять–семь порядков. Толщина скин-слоя в том же диапазоне при проводимости  $10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  (типичное значение для объемного металла) составляет 500 nm, т.е. превышает толщину исследуемых пленок почти на порядок. Для тонких пленок, особенно в аморфном состоянии, характеризующихся меньшей проводимостью, это превышение еще более значительно, т.е. можно считать, что поле электромагнитной волны достаточно хорошо проникает на всю толщину пленки. Задачу об отражении волны в такой ситуации обычно решают классическими методами [11,18]. Однако к значительно более простым вычислениям ведет метод усреднения, впервые примененный для расчета волновода с ферритовым заполнением [19], где зависимость поля волны от координаты нормальной слою предполагается линейной. В дальнейшем этот метод получил широкое развитие для различных слоев [20–22], а в обзоре [22] были даны подробный анализ применимости метода усреднения к различным ситуациям и сравнение его с точным решением.

Применим метод усреднения к задаче об отражении волны от тонкой металлической пленки при нормальном падении. Пусть пространственно-временная зависимость поля падающей волны имеет вид  $\exp[i(\omega t - kz)]$ , где  $z$  — координата, нормальная к плоскости пленки. Следуя [22], коэффициент отражения волны от металлической пленки, имеющей толщину  $d$  и проводимость  $\sigma$ , можно записать в виде

$$R = \frac{\alpha - \beta}{(\alpha + 1)(\beta + 1)}, \quad (1)$$

где

$$\alpha = \frac{i\omega\mu_0 d}{2\eta_0}, \quad \beta = \frac{\sigma\eta_0 d}{2},$$

$\mu_0$  — магнитная постоянная вакуума,  $\eta_0$  — импеданс свободного пространства.

Для частоты 10 GHz при толщине пленки 15 nm и проводимости  $10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  получаем  $|\alpha| \sim 10^{-7}$ ,  $\beta \sim 100$ , т.е. величиной  $\alpha$  по сравнению с  $\beta$  можно пренебречь. При этом (с точностью до знака) получаем коэффициент

отражения в виде

$$R = \left(1 + \frac{2}{\sigma\eta_0 d}\right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  — функция толщины слоя, которая описывается выражением

$$\sigma = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{d-x_0}{dx}\right)} + A_2, \quad (3)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — некоторые константы, зависящие от материала;  $d_0$  — начальная точка отсчета, соответствующая минимальной толщине слоя;  $dx$  — некоторый интервал, соответствующий шагу отсчета.

Формула (2) дает коэффициент отражения по напряженности поля волны, который и измеряется далее в экспериментах. При этом коэффициент отражения по мощности равен квадрату приведенного выражения. Определенный выражением (2) коэффициент отражения с точностью до обозначений и систем единиц совпадает с полученным в работе [9] классическим методом, т.е. использование в рассматриваемой ситуации метода усреднения вполне оправдано.

Теоретическая кривая  $R(d)$ , рассчитанная на основе (2) с учетом экспериментальных данных  $\sigma(d)$ , аппроксимированных бoльцмановской зависимостью (3), приведена на рис. 4 (сплошные кривые). Из рисунка видно, что кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные данные.

Некоторые различия в поведении теоретических и экспериментальных зависимостей  $R(d)$  могут быть связаны с неоднородностью подложек, влияющих на рельеф тонких пленок. Кроме того, может оказывать влияние и разная не регистрируемая толщина оксидного слоя. Известно, что для массивных образцов толщина оксидного слоя может достигать 10 nm. В наших экспериментах проводимость измерялась в вакууме, а коэффициент отражения на воздухе, что также приводит к некоторому изменению проводимости пленок за время измерений.

#### 4. 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 6–60 nm. Выявлен интервал толщин тонких аморфных пленок металлов, для которого характерна резкая зависимость удельной проводимости от толщины пленки. Показано, что зависимости коэффициента отражения  $R(d)$  СВЧ волн коррелируют с зависимостями проводимости  $\sigma(d)$ . При толщинах около 15 nm, когда отражающий слой уже сформирован и проводимость достаточно высока, чтобы пленка практически полностью отражала СВЧ излучение, наступает высыщение коэффициента отражения для пленок серебра, меди и золота ( $R \rightarrow 1$ ). Для пленок

железа в указанном диапазоне насыщения коэффициента отражения на наблюдалось. Используя метод усреднения, получена формула для описания поведения коэффициента отражения с толщиной пленки. На основе этой формулы описаны экспериментальные данные по отражению СВЧ излучения. Зная несколько значений коэффициента отражения в области роста и насыщения для  $R(d)$ , можно получить зависимость проводимости от толщины пленки и определить тип пленки.

## Список литературы

- [1] Соколов А.В. Оптические свойства металлов. М.: ФМЛ, 1961.
- [2] Суху Р. Магнитные тонкие пленки. М.: Мир, 1967,
- [3] Технология тонких пленок. Сб. статей / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов. радио, 1977.
- [4] Ларсон Д.К. // Физика тонких пленок. Т. 6. М.: Мир, 1973.
- [5] Абелес Ф. // Физика тонких пленок. Т. 6. М.: Мир, 1973.
- [6] Fahy S., Kittel C., Louie S.G. // Am. J. Phys. 1988. Vol. 56. P. 989.
- [7] Dowben P.A. // Surf. Sci. Rep. 2000. Vol. 40. P. 151–247.
- [8] Marchal G., Mangin P., Janot C. // Thin Solid Films. 1974. Vol. 23. P. 17.
- [9] Каплан А.Е. // РЭ. 1964. Т. 9. № 10. С. 1781.
- [10] Sarychev A.K., Bergman D.J., Yagil Y. // Phys. Rev. B. Vol. 51. N 8. P. 5366–5385.
- [11] Levy-Nathansohn R., Bergman D.J. // Phys. Rev. B. Vol. 55. N 8. P. 5425–5439.
- [12] Fenn M., Aкуетей G., Donovan P.E. // J. Phys. 1998. N 10. P. 1707.
- [13] Aeschlimann M., Bauer M., Pawlik S. et al. // Appl. Phys. 2000. N 71. P. 485.
- [14] Адам Дж.Д. // ТИИЭР. 1988. Т. 76. № 2. С. 73–86.
- [15] Исхак В.С. // ТИИЭР. 1988. Т. 76. № 2. С. 86–104.
- [16] Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 3. С. 24–27.
- [17] Liu H.-D., Zhao Y.-P., Ramanath G. et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 384. P. 151–156.
- [18] Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- [19] Конторович М.И., Черепанов А.С. // РЭ. 1985. Т. 30. № 8. С. 1543.
- [20] Oksanen M.I., Tretyakov S.A., Lindell I.V. // J. Electromagnetic Waves and Appl. 1990. Vol. 4. N 7. P. 613.
- [21] Конторович М.И., Третьяков С.А. // РЭ. 1986. Т. 31. № 6. С. 1110.
- [22] Халиулин Л.Я., Третьяков С.А. // РЭ. 1998. Т. 43. № 1. С. 16.