

13,01

Электрическое сопротивление и $1/f$ -флуктуации в тонких пленках титана

© О.В. Геращенко, В.А. Матвеев, Н.К. Плешанов, В.Ю. Байрамуков

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,
Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Гатчина, Россия

E-mail: gerashch@npni.spb.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2013 г.)

Определена толщина металлического слоя, исследованы электрическое удельное сопротивление и спектральная плотность флуктуаций напряжения в тонких пленках титана с исходной толщиной 5–100 nm, полученных магнетронным напылением и предназначенных для перспективных элементов нейтронной оптики. Обнаружено, что в даже в самых тонких образцах сохраняется необходимый для функционирования сплошной металлический слой, при этом наблюдаются избыточные флуктуации его сопротивления со спектром $1/f$ -типа. Показано, что метод измерения электрического сопротивления пленки можно использовать как эффективный экспресс-метод определения толщин металлических нанослоев.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований гранты № 12-02-12066-офи-м и № 12-02-31625 мол а.

1. Введение

Исследования пленок титана толщиной от нескольких до десятков нанометров представляют большой интерес в связи с их широким применением при создании устройств спинтроники, микро- и наноэлектроники, а также в качестве оптических покрытий, металлических контактов и т.д. Одно из важных и перспективных применений — это создание поляризующих покрытий нейтронной оптики нового поколения. Такие покрытия с использованием титановых нанослоев [1–3] позволят существенно поднять поляризующую эффективность нейтронных поляризаторов и повысят возможности дифракционных и рефлектометрических методик на основе поляризованных нейтронных пучков, в перспективе может оказаться возможным эффективно поляризовать даже ультрахолодные нейтроны. Знание толщин оксида и неокисленного титана на различных поверхностях, а также стабильности такого бислоя представляет значительный интерес для его использования в качестве антиотражающего покрытия в поляризационной нейтронной оптике.

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования (с использованием рентгеновской и нейтронной рефлектометрии, электрофизических методов и спектроскопии электрических флуктуаций) титановых пленок с исходной толщиной d_0 от 5 до 100 nm, полученных магнетронным напылением на стеклянные подложки в атмосфере аргона при базовом давлении в вакуумной камере 10^{-5} mbar (напылительная установка „Луна“ ФБГУ „ПИЯФ“). Окисление пленок происходило естественным образом на воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. После извлечения образцов из установки, по истечении суток

толщина слоя оксида стабилизировалась и оставалась неизменной, по крайней мере, в течение года.

2. Методика измерений

Перед напылением образцов на напылительной установке была произведена калибровка скорости распыления титановой мишени с помощью рентгеновского рефлектометра. Затем были приготовлены образцы пленок титана с исходными заданными толщинами d_0 от 5 до 100 nm на стеклянных подложках. Для определения толщины полученных титановых пленок использовались методы нейтронной и рентгеновской рефлектометрии. Такая комбинация взаимодополняющих методов дает возможность с хорошей точностью находить толщину как слоев металла d , которая потом использовалась при расчете удельного сопротивления, так и формирующихся на их поверхности оксидов.

Для изучения электропроводности и электрических флуктуаций применялся стандартный 4-контактный метод. В качестве образцов использовались полоски шириной около 4 mm и длиной 80 mm, которые вырезались на стеклянных пластинах с напыленным слоем титана разной толщины. На полоску наносились токовые и потенциальные контакты из индий-галлиевой эвтектики, которая обладает высокой адгезией к различным материалам, имеет малое контактное сопротивление и низкий уровень контактного шума.

Электрическое сопротивление пленки измерялось при помощи пары универсальных мультиметров HP Agilent 34410A, один из которых подключался к токовым контактам образца и служил источником стабильного тока, а другим измерялось падение напряжения на потенциальных контактах. Величина удельного сопротивления

вычислялась по стандартной формуле $\rho = Rwd/l$, где R — электрическое сопротивление, w — ширина образца, d — усредненная по рентгеновским и нейтронным данным толщина металлического слоя, l — расстояние между потенциальными контактами.

При измерении электрических флуктуаций исследуемое напряжение с потенциальных контактов подавалось на блок усилителей, полосовой фильтр 3–6000 Hz и плату сбора данных в составе персонального компьютера, частота дискретизации составляла 16 384 Hz. Записанная реализация длиной 1200 s разбивалась на односекундные отрезки, по которым методом быстрого преобразования Фурье вычислялась спектральная плотность мощности (СПМ) флуктуаций и проводилось ее усреднение. Для устранения электромагнитных наводок и помех образцы располагались в двойном медно-пермаллоевом экране. Все измерения проводились в термостате при температуре $T = 295 \pm 0.5$ K.

Стационарное неравновесное (токовое) состояние устанавливалось при пропускании через образец постоянного электрического тока, задаваемого от аккумуляторной батареи с ограничивающим проволочным резистором, сопротивление которого многократно превышало сопротивление образца. Поскольку при такой схеме измерений могли иметь место флуктуации сопротивления токовых контактов, которые трансформируются в шумы измеряемого напряжения, то для оценки этого эффекта в измерительную цепь включался последовательно с образцом проволочный резистор с таким же сопротивлением. Измерения на таком эквиваленте образца показали, что контактные шумы пренебрежимо малы.

Как известно, неупорядоченные проводящие системы в стационарном неравновесном состоянии, созданным протекающим постоянным электрическим током, демонстрируют флуктуации, избыточные по отношению к тепловым шумам. В этом случае, при естественном предположении, что источники шума не коррелируют, полную измеряемую спектральную плотность мощности флуктуаций напряжения можно представить в следующем виде:

$$S_V(f) = 4k_B TR + G_V(f) + S_0(f) + S_I(f)R^2, \quad (1)$$

где первый член описывает равновесные тепловые флуктуации напряжения (шум Найквиста), k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R — среднее сопротивление образца. Второе слагаемое $G_V(f)$ — СПМ избыточных флуктуаций, связанных с особенностями динамических процессов в образце, $S_0(f)$ и $S_I(f)$ — спектры шума напряжения и тока измерительной системы, которые можно определить независимо и вычесть из результата измерений с образцом.

В линейной проводящей системе, где выполняется закон Ома, источником флуктуаций обычно является шумящее электрическое сопротивление. В этом случае избыточные флуктуации электрических величин квадратично зависят от соответствующих средних значений и

имеют, чаще всего, характерную частотную зависимость вида $1/f^\gamma$ с параметром $\gamma \approx 1$ [4–10]

$$G_V(f) = CV^2/f^\gamma,$$

$$G_V(f)/V^2 = G_I(f)/I^2 = G_R(f)/R^2 = G_N(f), \quad (2)$$

где V, I, R — среднее напряжение, ток и сопротивление исследуемого образца, $G_V(f), G_I(f), G_R(f)$ — СПМ флуктуаций напряжения, тока и сопротивления, $G_N(f)$ — нормированная СПМ. Известно, что избыточный низкочастотный шум пренебрежимо мал в металлических проволочных проводниках и, как правило, является определяющим в полупроводниках и пространственно-неоднородных материалах типа углеродных резисторов, проводящих керамик и тонких пленок, а интенсивность этого шума позволяет судить о качестве материала (фликкер-шумовая спектроскопия).

3. Результаты и обсуждение

Толщины титановых пленок определялись методами нейтронной и рентгеновской рефлектометрии. Типичные зависимости коэффициента отражения R рентгеновского и нейтронного излучения от пленок титана с исходной толщиной $d_0 = 5$ nm приведены на рис. 1, 2. В таблице приведены результаты определения фактической толщины металлической пленки титана d для образцов с различными исходными толщинами d_0 . Таким образом, можно сделать вывод о том, что даже в самых тонких пленках имеется сплошной металлический слой.

На рис. 3 представлены результаты измерений удельного электрического сопротивления в зависимости от толщины d пленки металлического титана, полученной по усредненным данным рентгеновской и нейтронной рефлектометрии. Видно, что, во-первых, удельное сопротивление пленки превышает сопротивление исходной титановой мишени $\rho_{Ti} = 68 \pm 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, во-вторых, оно остается постоянным и равным $\rho_0 = 180 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ вплоть до толщины слоя около 20 nm, а затем увеличивается.

Сплошная кривая на рис. 3 представляет простую параметризацию зависимости ρ от d вида

$$\rho(d) = \rho_0 + A/d, \quad (3)$$

где $\rho_0 = 180 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $A = 420 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{nm}$, а усредненная по рентгеновским и нейтронным данным толщина d

Фактическая толщина металлического слоя титана по данным измерений рентгеновской d_x и нейтронной рефлектометрии d_n . (В первой колонке приведена исходная (as prepared) толщина титановой пленки)

d_0 (nm)	d_x (nm)	d_n (nm)
5	3.3 ± 0.5	2.2 ± 0.7
10	8.1 ± 0.4	7.9 ± 0.5
20	17.6 ± 0.4	17.1 ± 0.5
40	36.2 ± 0.4	34.9 ± 0.4
100	96.2 ± 0.3	96.1 ± 0.5

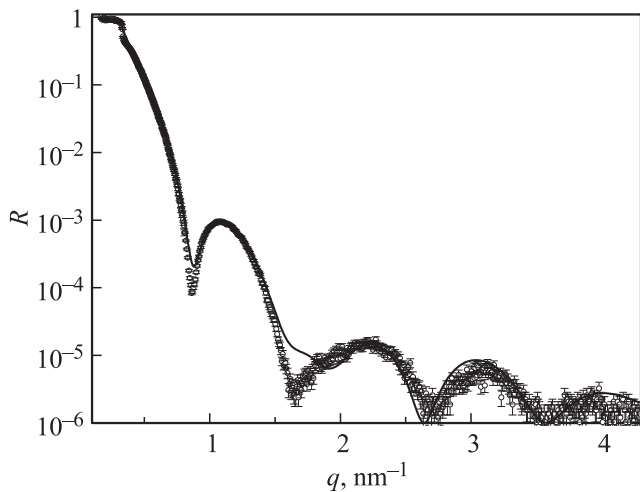


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения рентгеновского излучения R от переданного волнового вектора q для пленок титана с исходной толщиной $d_0 = 5$ nm. Сплошная линия — расчетная величина R для пленки с фактической толщиной $d_x = 3.3 \pm 0.5$ nm.

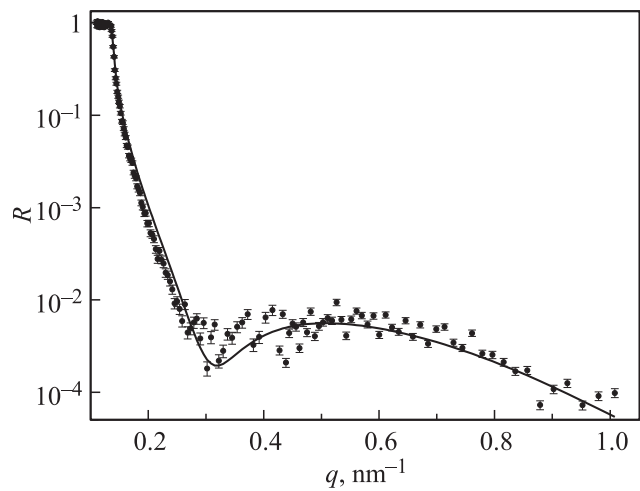


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения нейтронов R от переданного волнового вектора q для пленок титана с исходной толщиной $d_0 = 5$ nm. Сплошная линия — расчетная величина R для пленки с фактической толщиной $d_n = 2.2 \pm 0.7$ nm.

берется в nm. Таким образом, измерение электрического сопротивления можно применять как быстрый и точный метод определения фактической толщины пленки титана, используя его как экспресс-метод, дополнительный к рентгеновским и нейтронным измерениям, поскольку, определив величины A и ρ_0 , можно получать точные данные о толщине неокисленного слоя металла и непрерывно отслеживать ее изменение. Это совершенно невозможно при использовании рефлектометрических данных, само получение которых занимает не менее часа и не обеспечивает необходимой точности измерений толщин порядка 1–10 nm, тогда как предлагаемый здесь метод измерения удельного сопротивления наиболее чувствителен как раз для таких толщин.

На рис. 4 приведена СПМ флуктуаций напряжения $S_V(f)$, измеренная на образце с толщиной титана $d = 2.8$ nm (исходная толщина $d_0 = 5$ nm) при трех значениях среднего напряжения $V = 0, 1.52$ и 2.85 V, а на вставке — после вычитания шума усилительной системы. Видно, что в спектре можно выделить два участка: частотно-независимый, отвечающий тепловому шуму Найквиста, и зависящий от частоты участок в низкочастотной спектральной области. Видно также, что пропускание тока через образец резко увеличивает

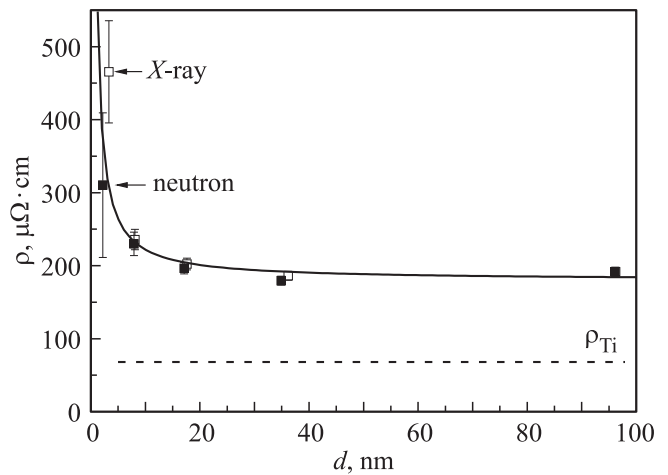


Рис. 3. Зависимость удельного электрического сопротивления от толщины титановой пленки, определенной по усредненным рентгеновским и нейтронным данным (см. Таблицу). Сплошная прямая соответствует выражению (3), ρ_{Ti} — сопротивление титановой мишени.

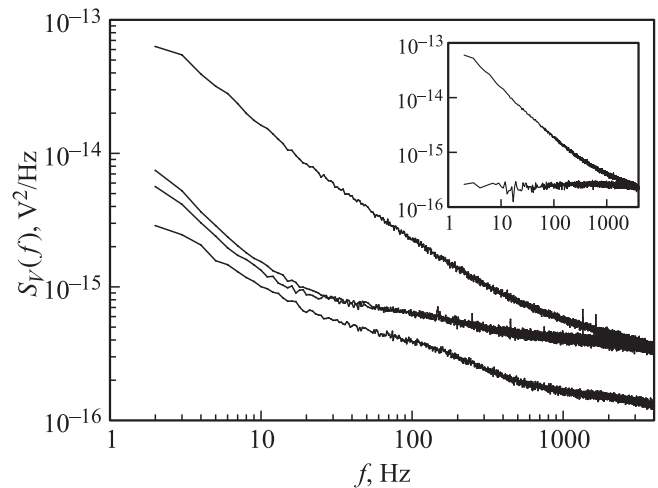


Рис. 4. Спектральная плотность мощности флуктуаций напряжения в пленке с толщиной титанового слоя $d = 2.8$ nm (исходная толщина $d_0 = 5$ nm). Кривые представляют (снизу вверх): собственный шум короткозамкнутой усилительной системы, шум подключенного образца при трех значениях среднего напряжения на нем $V = 0, 1.52, 2.85$ V. На вставке — СПМ при $V = 0$ и 2.85 V после вычитания шума усилительной системы.

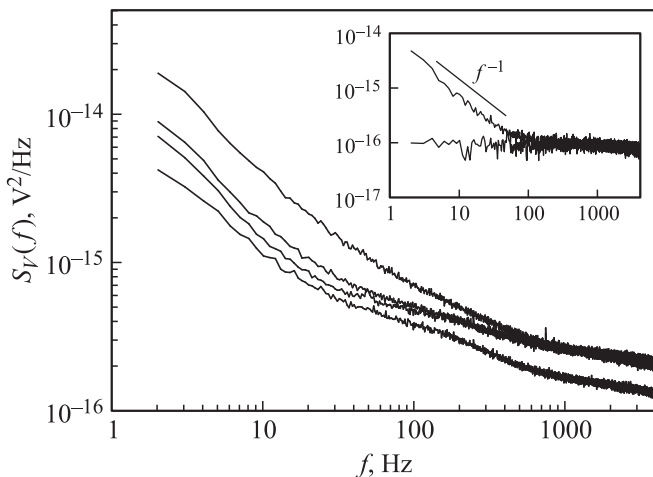


Рис. 5. Спектральная плотность мощности флуктуаций напряжения в пленке с $d = 8$ nm ($d_0 = 10$ nm). Кривые представляют (снизу вверх): собственный шум короткозамкнутой усилительной системы, шум подключенного образца при трех значениях среднего напряжения на нем $V = 0, 1.23, 2.91$ V. На вставке — СПМ при $V = 0$ и 2.91 V после вычитания шума усилительной системы.

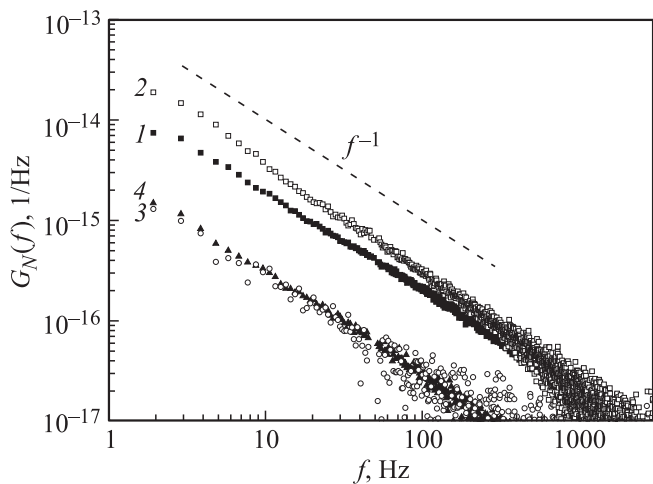


Рис. 6. Нормированная на квадрат напряжения СПМ флуктуаций напряжения в пленке $d = 2.8$ nm ($d_0 = 5$ nm) (1), в аналогичной пленке, выдержанный в течение часа при 100°C (2) и в пленке $d = 8$ nm ($d_0 = 10$ nm) при $V = 1.23$ V (3) и при $V = 2.91$ V (4).

частотно-зависящий шум, избыточный над тепловым шумом. Аналогичные зависимости для пленки толщиной $d = 8$ nm ($d_0 = 10$ nm) приведены на рис. 5.

По частотно-независимому тепловому шуму Найквиста можно определить среднее сопротивление образца R . Оказалось, что для образца с $d = 2.8$ nm шумовое сопротивление $R = 16.36 \pm 0.01$ k Ω и совпадает с сопротивлением, измеренным 4-контактным методом, где $R = 16.37 \pm 0.01$ k Ω . Для образца с $d = 8$ nm шумовое сопротивление $R = 5.97 \pm 0.01$ k Ω , а сопротивление, измеренное 4-контактным методом $R = 5.959 \pm 0.001$ k Ω .

Это также подтверждает тот факт, что сопротивление и шум электрических контактов пренебрежимо малы.

Нормированная на квадрат напряжения СПМ флуктуаций $G_N(f)$, измеренная в двух пленках с $d = 2.8$ nm и в пленке с $d = 8$ nm, приведена на рис. 6. Следуя гипотезе Хоуге [4], ее можно представить в следующем виде:

$$G_N(f) = \alpha/N_C f, \quad (4)$$

где $N_C = n_C V_S$ — число носителей в образце, $n_C \approx 5.7 \cdot 10^{22}$ (см $^{-3}$) — концентрация электронов в титане, V_S — объем образца. Определенная в наших измерениях величина $\alpha \sim 10^2$, что на несколько порядков превышает эмпирический параметр Хоуге $\alpha_H = 2 \cdot 10^{-3}$ [4–10] для фликкер-шума в металлических пленках. Здесь необходимо отметить следующее: во-первых, этот параметр не универсальная константа и может меняться на несколько порядков в различных материалах. Во-вторых, величина параметра Хоуге α_H была определена на относительно толстых пленках металлов 50–100 nm и толще, где, вообще говоря, предполагается, что $1/f$ -шум имеет объемный характер, поскольку его интенсивность зависит от полного числа носителей N_C , тогда как наши результаты получены на весьма тонких пленках, для которых влияние поверхности и ее состояние являются определяющими. Наконец, рентгеновские, нейтронные и атомно-силовые исследования наших пленок показали высокую однородность фаз в них, поэтому столь большая величина параметра Хоуге может быть обусловлена лишь электрической неоднородностью материала, мерой которой является отношение удельного сопротивления пленки к сопротивлению титановой мишени: $\rho(d = 2.8 \text{ nm})/\rho_{\text{Ti}} \approx 5$ и $\rho(d = 8 \text{ nm})/\rho_{\text{Ti}} \approx 3$. Это указывает на большое количество электрических дефектов, кислородных вакансий и электронных ловушек на границе металл-оксид, характерных для титана [11], а широкое распределение времен релаксации этих ловушек приводит к наблюдаемому $1/f$ -шуму.

Можно оценить число ловушек заряда следующим образом: предположим, что флуктуации сопротивления R вызваны флуктуациями числа носителей (электронов) N_C в образце. Тогда для относительных флуктуаций, измеренных в полосе частот от f_{min} до f_{max} , выполняется равенство

$$(\Delta R)^2/R^2 = (\Delta N_C)^2/N_C^2 = \int_{f_{\text{min}}}^{f_{\text{max}}} G_N(f) df. \quad (5)$$

Оценка этой величины в нашем случае дает интенсивность относительных флуктуаций порядка 10^{-14} , это означает, что только $10^{-7} \cdot N_C \sim 10^{16}$ электронов флуктуирует. Можно ожидать, что число ловушек заряда в образце того же порядка.

Интересно отметить также отличие в интенсивности $1/f$ -шума на двух пленках с одинаковой толщиной слоя титана $d = 2.8$ nm, одна из которых подверглась нагреву на воздухе при 100°C в течение часа (см. рис. 6).

Видно, что такой низкотемпературный отжиг, не меняя среднего электрического сопротивления пленки, заметно увеличивает избыточный шум. Возможно, это связано с термической миграцией части ловушек заряда от границы раздела в слой металла, что мало влияет на величину среднего сопротивления, но может существенно увеличить интенсивность его флуктуаций.

4. Заключение

Таким образом, в работе определена фактическая толщина металлического слоя в тонких титановых пленках нанометровой толщины, измерено электрическое удельное сопротивление, показано, что даже самые тонкие пленки с исходной толщиной 5–10 nm имеют сплошной металлический слой толщиной 3–8 nm, необходимый для создания высокоэффективных поляризующих покрытий. Кроме того, тот факт, что они остаются достаточно хорошими проводниками, позволяет в принципе, пропуская электрический ток, создавать в них магнитное поле и получать тем самым управляемые элементы нейтронной оптики.

Обнаружено, что в тонких пленках титана наблюдается избыточный $1/f$ -шум сопротивления, связанный, по видимому, с электрическими дефектами и ловушками заряда на границе металл-окисел и оценено число таких ловушек. Показано также, что интенсивность флуктуаций весьма чувствительна к термическому воздействию на пленки.

Показано, что метод измерения электрического сопротивления пленки можно использовать как эффективный экспресс-метод определения толщины металлического слоя. Его также можно применять в процессе термического отжига пленки в воздухе или атмосфере кислорода для контролируемого получения заданной толщины слоя металла.

Список литературы

- [1] N.K. Pleshanov. Nucl. Instrum. Methods A **613**, 15 (2010).
- [2] N.K. Pleshanov, A.P. Bulkin, V.G. Syromyatnikov. Nucl. Instrum. Methods A **634**, 63 (2011).
- [3] V.A. Matveev, N.K. Pleshanov, A.P. Bulkin. J. Phys.: Conf. Ser. **340**, 012086 (2012).
- [4] F.N. Hooge. Phys. Lett. A **29**, 139 (1969).
- [5] F.N. Hooge, T.G.M. Kleinpenning, L.K.J. Vandamme. Rep. Prog. Phys. **44**, 479 (1981).
- [6] Г.Н. Бочков, Ю.Е. Кузовлев. УФН **141**, 151 (1983).
- [7] Ш.М. Коган. УФН **145**, 285 (1985).
- [8] F.N. Hooge. Physica B **162**, 344 (1990).
- [9] Sh. Kogan. Electronic noise and fluctuations in solids. Cambridge University Press, Cambridge (1996). 354 p.
- [10] Г.П. Жигальский. УФН **173**, 465 (2003).
- [11] В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. Наука, М. (1983). 239 с.