

01,12

Получение nanoостровковых пленок Sn, Al, Cu и исследование их электропроводящих свойств

© С.В. Томилин¹, В.Н. Бержанский¹, Е.Т. Милюкова¹, О.А. Томилина¹, А.С. Яновский²

¹ Научно-исследовательский центр функциональных материалов и нанотехнологий, Физико-технический институт, Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

² Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина

E-mail: tomilin_znu@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2016 г.)

В окончательной редакции 8 августа 2016 г.)

Представлены результаты получения nanoостровковых пленок Sn, Al, Cu на диэлектрических подложках и исследования их морфологических и электропроводящих свойств. Показано, что исходная эффективная толщина пленки существенно влияет на морфологические параметры nanoостровков. При исследовании проводимости пленок на этапе конденсации выявлен эффект спада проводимости после прекращения осаждения, который связан с процессами наноструктурирования. При исследовании температурных зависимостей проводимости пленок обнаружены три области изменения электропроводности: низкотемпературная область активационного роста, область спада при наноструктурировании и высокотемпературная область активационного роста.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания № 2015/701 (код проекта 3879) и Государственного совета Республики Крым в рамках гранта молодым ученым Республики Крым (пост. № п170-1/16 от 02.02.2016).

DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44263.197

1. Введение

Минимизация топологических размеров элементов интегральных схем, а также использование планарных технологий при их производстве приводят к необходимости создания тонкопленочных металлических покрытий [1–3]. Такие покрытия в зависимости от исполнения могут играть роль резистивных элементов, токопроводящих соединений, контактных выводов и т.д. Однако при нанесении таких покрытий, особенно имеющих наноразмерные толщины, их структура и как следствие свойства могут существенно отличаться от характерных для „макрообразцов“.

Известно три основных механизма формирования тонкопленочных покрытий, в основе которых лежит теория зародышеобразования и островкового роста: послойный механизм Франка–Ван-дер-Мерве, островковый механизм Вольмера–Вебера и смешанный Странского–Крастанова [4–6]. Однако на практике помимо указанных классических механизмов роста тонких пленок возможен еще один механизм. При осаждении материала на подложку с так называемой „реальной“ поверхностью адатомы соединяются с ней относительно слабыми связями и за счет собственной кинетической энергии могут свободно диффундировать по поверхности. При достаточно высоких скоростях осаждения на подложке образуется слой таких „свободно“ диффундирующих адатомов. Структура такого слоя, как

правило, аморфная, поэтому его можно рассматривать как квазижидкий [7]. Релаксация энергии „горячего квазижидкого“ слоя конденсата приводит к образованию локальных скоплений (островков) [6]. После прекращения осаждения дальнейший рост островков осуществляется за счет присоединения диффундирующих адатомов и в конечном итоге приводит к частичному или полному исчезновению аморфного подслоя. Очевидно, что скорость и особенности протекания такого процесса зависят от условий осаждения, температуры и типа подложки, типа адсорбата и т.д. Таким образом, на начальном этапе описанный механизм роста покрытий напоминает механизм Странского–Крастанова. Отличие состоит в том, что начальный смачивающий подслей является аморфным, а рост островков возможен не только за счет атомов из паровой фазы, но и за счет атомов, которые диффундируют по поверхности подложки.

Очевидно, что для пленок, выращенных методом конденсации на подложке, эффективная толщина которых сравнима с размерами островков, существенное влияние на морфологию и электрофизические свойства будут оказывать островковые структурные нанонеоднородности (островки). Поэтому исследование особенностей структуры и электрофизических свойств металлических сверхтонких и наноструктурированных покрытий на всех этапах их формирования (от nanoостровков до сплошной пленки) представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

2. Теоретическая часть

2.1. Формирование сверхтонких и наноструктурных покрытий. Во всех теориях роста покрытий первым этапом считается столкновение атомов (молекул) пара с подложкой. Такие адатомы находятся в возбужденном состоянии с избыточной тепловой энергией kT (до установления термодинамического равновесия с подложкой), за счет которой они способны перемещаться (диффундировать) по поверхности. Выражение для определения среднего расстояния, на которое перемещается адатом (диффузионная длина пробега), согласно [8], имеет вид

$$l_D \approx \sqrt{D\tau}, \quad (1)$$

где D — коэффициент поверхностной диффузии, τ — среднее время релаксации возбужденного состояния адатома.

Сталкиваясь, такие адатомы частично релаксируют (теряют часть своей энергии) и образуют на поверхности подложки скопления — островковые зародыши. В зависимости от условий и реализуемого механизма роста островки могут быть двумерными или трехмерными. Далее зародыши начинают увеличиваться либо за счет атомов, которые поступают непосредственно из паровой фазы, либо за счет адатомов, диффундирующих по поверхности. Около каждого такого островка на поверхности подложки образуется зона захвата адатомов, радиус которой определяется длиной диффузионного пробега l_D . Внутри зоны захвата соответственно образуется градиент концентрации диффундирующих адатомов, что приводит к „обеднению“ поверхности вокруг растущего островка. В таких условиях невозможно образование новых стабильных зародышей, поэтому новые зародыши могут образовываться лишь на поверхности, которая не занята зонами захвата. Таким образом, в зависимости от условий роста покрытия существует граничная поверхностная концентрация островков. Дальнейший рост островков в процессе конденсации материала на подложке приводит к их коалесценции с образованием структур сложной и цепочной формы и в итоге к формированию сплошного покрытия.

Однако следует заметить, что формирование наноструктурированных (наноостровковых) покрытий возможно не только на начальных этапах конденсации тонких пленок. Многочисленные авторы неоднократно рассматривали как теоретические аспекты, так и практические возможности формирования наноостровковых покрытий посредством распада сплошных сверхтонких пленок при термическом отжиге [3–6,9–15].

2.2. Проводимость наноостровковых пленок. Металлические наноостровковые пленки представляют собой дискретную структуру, состоящую из наночастиц металла, разделенных вакуумными (воздушными) промежутками. С энергетической точки зрения такие промежутки представляют собой потенциальные

барьеры для электронов проводимости. Ширина такого барьера a соответствует длине прыжка электрона (прыжковая проводимость), а его высота равна работе выхода электрона из металлического островка E_a . В общем случае преодоление электроном потенциального барьера (прыжок) может одновременно осуществляться по двум каналам: за счет надбарьерного переноса в результате тепловой активации электронов (перескоковый механизм) и посредством квантового туннелирования сквозь него [16–18]. Вероятность теплового перескока через барьер определяется как

$$f = \exp(-E_a/k_B T), \quad (2)$$

где E_a — энергия активации, $k_B T$ — тепловая энергия.

В свою очередь, вероятность туннелирования электронов сквозь барьер выражается формулой

$$w = \exp \left[-\frac{2}{h} \int_0^a \sqrt{2m^*[U(x) - E]} dx \right], \quad (3)$$

где m^* — эффективная масса электрона, E — кинетическая энергия электрона, $U(x)$ — потенциальный барьер, h — постоянная Планка.

Полная вероятность перехода электрона через потенциальный барьер определяется как сумма вероятностей двух несовместных событий

$$p(w + f) = w + f - wf. \quad (4)$$

Соответственно ток, протекающий через потенциальный барьер, равен

$$J = J_0 p. \quad (5)$$

Коэффициент J_0 по сути есть ток, который протекал бы через барьер с нулевой шириной и высотой (вероятность перехода равна единице). В общем случае перенос электрона с одного островка на другой можно представить в виде двух последовательных процессов: эмиссия электрона (тепловая или полевая) с одного металлического островка и захват его другим островком. Из этих соображений выражение для тока J_0 совпадает с предэкспоненциальным множителем в уравнении Ричардсона–Дешмана [19],

$$J_0 = A_0(1 - \alpha)T^2,$$

где

$$A_0 = \frac{4\pi m^* e k_B^2}{h^3} = 1.2 \cdot 10^6 \frac{m}{m^*} \left(\frac{\text{А}}{\text{м}^2 \text{К}^2} \right)$$

— постоянная Зоммерфельда (m и m^* — масса покоя и эффективная масса электрона в металле соответственно), α — усредненный по энергиям коэффициент отражения электронов от барьера (для металлов $\alpha \approx 0.5$), T — абсолютная температура.

Таким образом, видно, что проводимость металлических островковых пленок носит активационный характер, что не свойственно для „толстых“ сплошных металлических пленок, имеющих зонный тип проводимости.

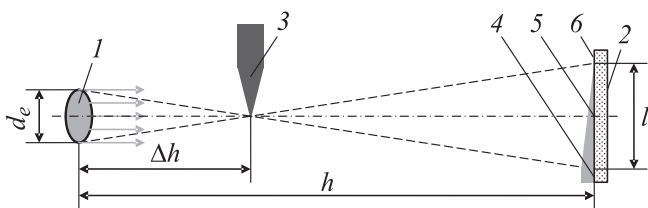


Рис. 1. Схематическое пояснение образования „полутени“ при напылении пленок методом „тонкой заслонки“. Обозначения приведены в тексте.

3. Методика эксперимента

3.1. Получение образцов. Металлические nanoостровковые покрытия получались методом конденсации исходного вещества (металла) из паровой фазы (PVD-метод) в вакууме. Осаждение металлических пленок на диэлектрические подложки (стекло, ситалл) осуществлялось на установке ВУП-5м при давлении остаточных газов в камере менее $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Непосредственно перед напылением для очистки поверхности подложки выдерживались в вакууме в течение 30 min при 200° и затем охлаждались до температуры 100°C .

Nanoостровковая структура пленок формировалась с использованием метода „тонкой заслонки“ [9]. Суть метода состоит в следующем (рис. 1): между испарителем 1 и подложкой 2 размещается „тонкая заслонка“ 3 с микрометрически заостренным краем. Вследствие неточности испарителя на подложке формируется неоднородное по эффективной толщине покрытие, в котором можно выделить три зоны: зону с максимальной эффективной толщиной покрытия 4, зону чистой подложки 6, а между ними зону геометрической „полутени“ 5. Ширина зоны „полутени“ l при этом будет определяться диаметром испарителя d_e , расстоянием от испарителя до заслонки Δh и расстоянием от испарителя до подложки h . Данная зона, которая представляет собой монотонно спадающее по эффективной толщине покрытие („клин“), в том числе и с островковой структурой, является основным предметом исследования. При выборе для исследований различных участков „полутени“ имеется возможность не только изучать свойства различных по толщине и структуре покрытий, но и проводить сравнительный анализ свойств конденсатов, полученных при абсолютно идентичных условиях осаждения в одном технологическом цикле.

3.2. Исследование электропроводящих свойств. Для исследования электропроводящих свойств nanoостровковых пленок в различных участках зоны „полутени“ на подложку предварительно через маску напылялась контактная металлизация в виде системы параллельных полос относительно „толстой“ пленки алюминия, разделенных промежутками шириной 0.15 mm. Исследуемые пленки напылялись поверх

контактной металлизации так, что градиент толщины (зона „полутени“) был направлен перпендикулярно промежуткам между Al-контактами. Таким образом, подавая разность потенциалов на соседние контакты, мы имели возможность исследовать проводимость образцов пленок в разных участках зоны „полутени“ непосредственно в одном эксперименте.

Примем величину эффективной толщины покрытия h_{eff} за количество материала, осажденного на единичную поверхность подложки. Тогда в первом приближении, считая клин (зону „полутени“) линейно спадающим по эффективной толщине, можно утверждать, что исследование пленки в различных равноудаленных участках зоны „полутени“ равносильно исследованию шести различных образцов с линейно спадающей эффективной толщиной. При этом если нумерация образцов ведется от „тонкого“ к „толстому“, то номер образца будет соответствовать его эффективной толщине h_{eff} , выраженной в относительных единицах (arb. units).

Подготовленная подложка с нанесенной контактной металлизацией устанавливалась в вакуумной камере на предметный столик с прижимными контактами, температура которого могла изменяться от 300 до 600 K. Таким образом, процесс осаждения и исследования покрытий производился *in situ* в вакууме без извлечения образца на воздух. Измерение электропроводности образцов осуществлялось по классической двухконтактной схеме [20]. Исследования проводились в два этапа. На первом этапе изучалась динамика изменения проводимости пленок непосредственно в процессе их конденсации. На втором этапе измерялись температурные зависимости проводимости образцов nanoостровковых пленок с различной эффективной толщиной.

4. Результаты и обсуждение

Для проведения сравнительного анализа электропроводящих свойств были исследованы образцы nanoостровковых пленок Sn, Al и Cu. Основным критерием выбора материалов была температура плавления макрообразцов, которая характеризует прочность межатомных связей в конденсированном состоянии: Sn ($T_m \approx 230^\circ\text{C}$), Al ($T_m \approx 660^\circ\text{C}$) и Cu ($T_m \approx 1080^\circ\text{C}$).

4.1. Морфология поверхности nanoостровковых пленок. Для представления о том, как формируются островки в пределах зоны „полутени“ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) были проведены исследования морфологии поверхности островковой пленки Cu, осажденной на стеклянную подложку (SiO_2). Пленка после напыления была подвергнута отжигу в вакууме при температуре 200°C в течение 30 min. РЭМ-снимки (рис. 2) сделаны на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-106 SELMI. Анализ морфологии проводился в различных участках

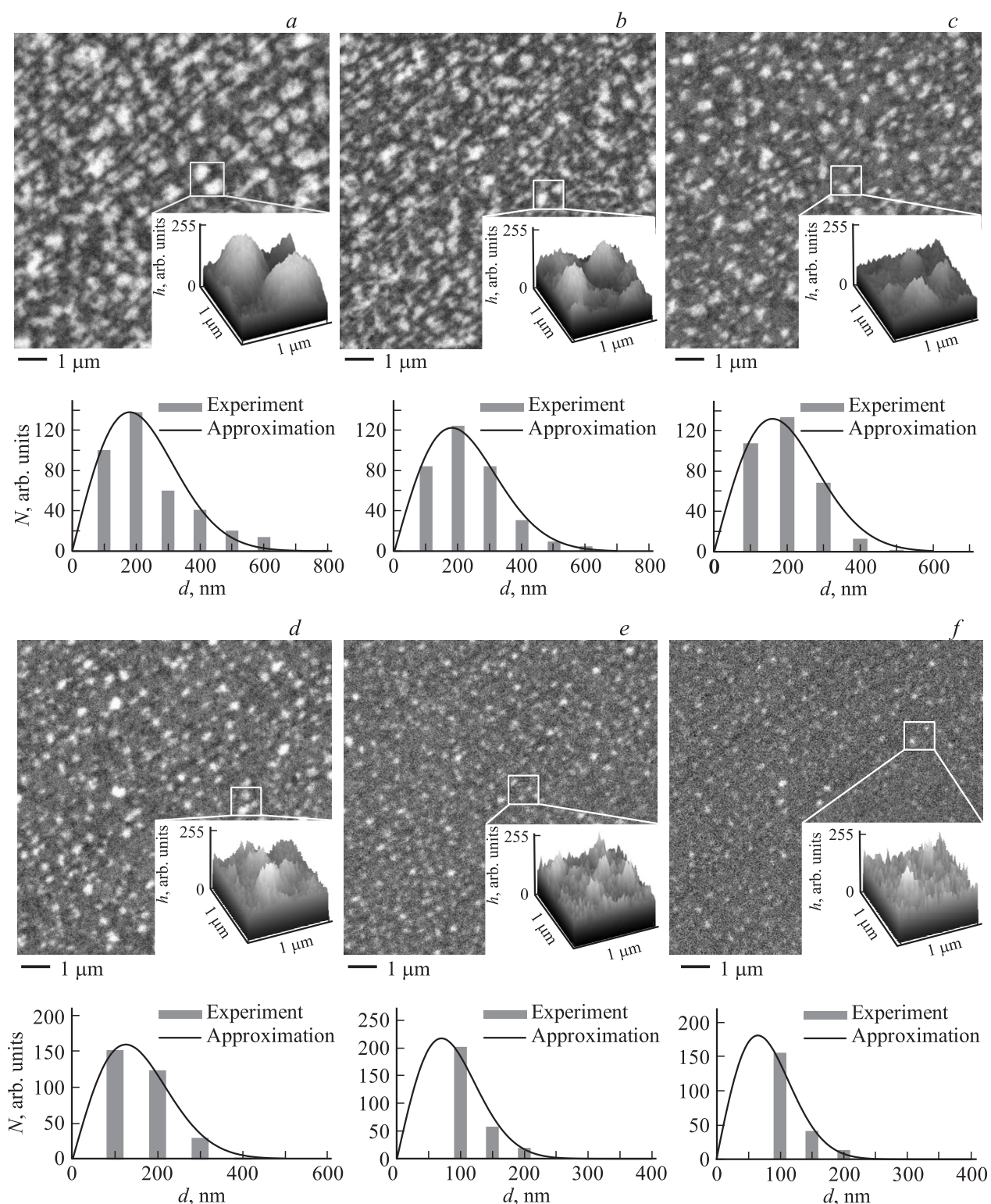


Рис. 2. РЭМ-снимки участков зоны „полутени“ nanoостровковой пленки Cu с шагом 1 mm и результаты их обработки — участки зоны „полутени“ при переходе от максимального к минимальному значению h_{eff} .

зоны „полутени“ вдоль градиента эффективной толщины h_{eff} с постоянным шагом $\Delta l = 1 \text{ mm}$. На вставках показаны результаты программной 3D-обработки снимков выбранного участка поверхности образца, под снимками

приведены гистограммы распределения островков по размерам (диаметрам d). Ввиду случайности процессов диффузии и роста nanoостровков во всех направлениях распределение островков по размерам может быть ап-

Морфологические характеристики поверхности nanoостровковых пленок Cu

Номер рисунка	Размеры островков* nm	Расчетный максимум распределения** (по d), nm	Расчетная ширина на полувысоте распределения,** nm	Концентрация островков, μm^{-2}	Расчетная эффективная толщина $h_{\text{эф}}$,*** nm
2, <i>a</i>	100–1000	180	275	3.74	29.8
2, <i>b</i>	100–600	180	275	3.41	20.3
2, <i>c</i>	100–500	165	235	3.26	10.8
2, <i>d</i>	100–400	130	190	3.11	5.6
2, <i>e</i>	100–400	70	110	2.82	1.8
2, <i>f</i>	100–300	65	95	2.13	1.1

* Нижний предел определяется разрешающей способностью прибора РЭМ-106.

** Аппроксимация на основании уравнения (6).

*** Объем материала, заключенного в островках на единичной поверхности.

проксимировано распределением Рэлея

$$N(d) = C \frac{d}{d_0^2} \exp \left[-\frac{d^2}{2d_0^2} \right], \quad (6)$$

где C — некоторая константа, d_0 — ордината максимума распределения (наиболее вероятный диаметр).

Как видно из представленных снимков, с уменьшением эффективной толщины покрытия параметры морфологии островковой структуры существенно меняются.

Так, на рис. 2, *a* показан участок „полутени“ с максимальной эффективной толщиной. На снимке различимы отдельные дискретные наночастицы металла полусферической формы с размерами 100–600 nm (максимум распределения соответствует $d = 180$ nm), а также островки сложной формы и скопления сросшихся островков протяженностью вплоть до $1 \mu\text{m}$. Пленка является полностью наноструктурированной, о чем свидетельствует видимый рельеф полировки подложки. Отметим, что островки формируются преимущественно на дефектах полировки, что косвенно подтверждает диффузионный механизм наноструктурирования покрытия [15].

По мере уменьшения $h_{\text{эф}}$ (рис. 2, *b–f*) наблюдается уменьшение концентрации островков на поверхности и их размеров, максимум распределения наночастиц смещается в сторону уменьшения d . В таблице приведены данные анализа морфологии поверхности nanoостровковых пленок Cu, полученных при анализе различных участков зоны „полутени“.

4.2. Проводимость металлических пленок на этапе осаждения. В данном эксперименте исследовалось изменение проводимости сверхтонких и nanoостровковых металлических пленок в процессе их конденсации на подложке (рис. 3). Измерения проводились на наиболее толстом участке „полутени“. Рассмотрим методику проведения эксперимента на примере олова (рис. 3, *a*). В начальный момент времени (точка 1) включается испаритель и начинается процесс осаждения, при этом проводимость покрытия увеличивается. Затем испаритель выключается (точка 2), и процесс осаждения прекращается. При этом наблюдается спад проводимости покрытия с течением времени. В случае

олова проводимость осажденного покрытия в итоге уменьшается до нулевого значения (точка 3).

При повторном цикле процесс повторяется: после включения испарителя (точка 3) наблюдается рост, а после выключения (точка 4) — спад проводимости со временем до нулевого значения. Подобный эффект спада проводимости связан с наноструктурированием пленки, вызванным диффузией „горячих“ атомов на поверхности нагретой подложки и как следствие с образованием локальных островковых скоплений („неклассический“ механизм роста, описанный во Введении).

Динамика изменения проводимости в процессе конденсации покрытий Al и Cu была идентичной и проходила в три этапа: на начальном этапе осаждения наблюдался медленный рост проводимости, затем следовал участок быстрого роста и после прекращения осаждения происходил спад проводимости. Отметим, что в отличие от Sn в покрытиях из Al и Cu спад проводимости происходил не до нулевого, а до определенного постоянного значения.

Спад проводимости со временем может быть описан экспоненциальной функцией

$$\sigma(t) = \sigma_m \exp \left(-\frac{t - t_m}{\tau} \right) + \sigma_\infty, \quad (7)$$

где σ_m — проводимость в точке максимума, σ_∞ — проводимость через бесконечно большой промежуток времени (горизонтальная асимптота), t_m — абсцисса точки максимума, τ — временная константа спада экспоненциальной функции (характеристическое время, через которое σ уменьшится в e раз, $D_\tau = 1/\tau$ — логарифмический декремент „затухания“).

На рис. 3 приведены кривые аппроксимации на основании уравнения (7). Такая аппроксимация экспериментальных зависимостей $\sigma(t)$ позволяет определить значения констант спада τ , которые для Sn, Cu, Al составили 1.52, 11.76 и 15.15 s соответственно. Значения D_τ , которые фактически определяют скорость наноструктурирования пленки в процессе ее остывания, составляют для Sn, Cu, Al $65.5 \cdot 10^{-2}$, $8.5 \cdot 10^{-2}$ и $6.6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^2$ соответственно.

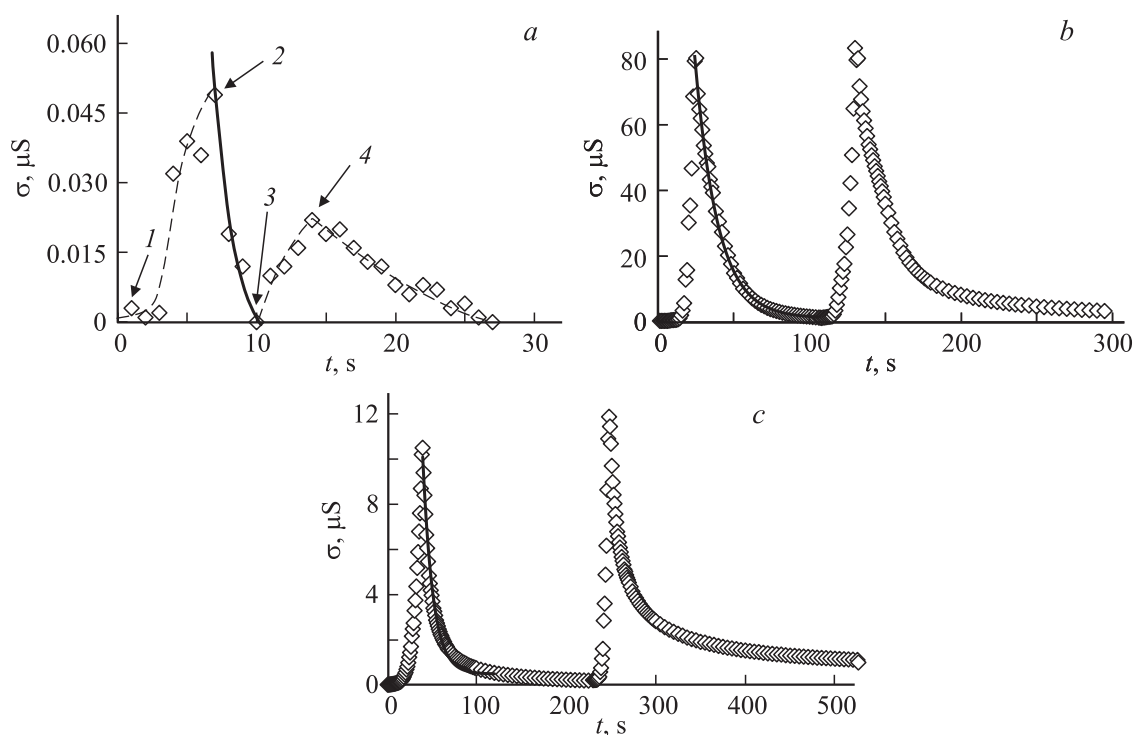


Рис. 3. Динамика изменения электропроводности тонких пленок Sn (а), Al (b), Cu (с) в процессе осаждения.

Скорость термического наноструктурирования пленок должна коррелировать с температурой плавления металлов. Действительно, самое короткое время структурной релаксации имеют пленки наиболее легкоплавкого металла Sn, причем степень грануляции (наноструктурирования) пленок Sn настолько высокая, что их остаточная проводимость становится равной нулю. Однако подобная корреляция оказалась нарушенной для пленок Al и Cu. Так, временная константа спада τ у пленок Al оказалась больше, чем у пленок Cu. Это означает, что наноструктурирование пленок алюминия за счет поверхностной термодиффузии идет медленнее, чем в медных пленках. Возможной причиной такого эффекта является то, что пленка Al ввиду большей химической активности [21] проявляет лучшие адгезионные свойства к оксидной подложке, чем Cu [22,23]. Соответственно поверхностная энергия интерфейса пленка–подложка больше для пленок Cu, чем для Al, что существенно влияет на скорость грануляции пленок (образование дискретных наноструктур).

Резюмируем все отмеченное выше. Медленный рост проводимости пленок на начальном этапе осаждения связан с образованием островковой структуры и незначительной проводимостью, обусловленной прыжковым механизмом переноса заряда. Дальнейший резкий рост проводимости связан с образованием перколяционных металлических кластеров (каналов) с зонным характером проводимости в результате коалесценции отдельных островков (рис. 2, а, b). Спад проводимости после прекращения осаждения свидетельствует о наноструктури-

ровании покрытия и образовании более выраженной дискретной островковой структуры. Образование островковой структуры в этом случае обусловлено термодинамической неравновесностью сплошного наноразмерного покрытия и диффузией „горячих“ адатомов металла по поверхности пленки и подложки. Очевидно, что количественная характеристика такого явления будет зависеть от многих факторов: энергии межатомных связей в металлах (температура плавления), теплопроводности пленки и подложки, температуры и типа подложки, скорости осаждения, энергии осаждаемых частиц, конечной толщины покрытия, состояния окружающей среды и т.д.

4.3. Температурная зависимость проводимости металлических наноструктурных пленок. На следующем этапе исследовалась динамика изменения остаточной проводимости (рис. 3) наноструктурных пленок в различных участках зоны полутени (различная толщина h_{eff}) при нагревании и охлаждении образцов. Для Sn подобные исследования провести не удалось, поскольку, как уже отмечалось, проводимость образца после прекращения напыления уменьшилась до нуля значения.

На рис. 4, а–d приведены результаты исследования пленки Al. Стрелками показано направление динамики процесса нагревание–охлаждение.

Для образцов с наибольшей h_{eff} (рис. 4, с, d) при нагревании до 100–110°C наблюдается монотонный спад проводимости, характерный для сплошных металлов, затем на участке от 120 до 180°C проводимость резко

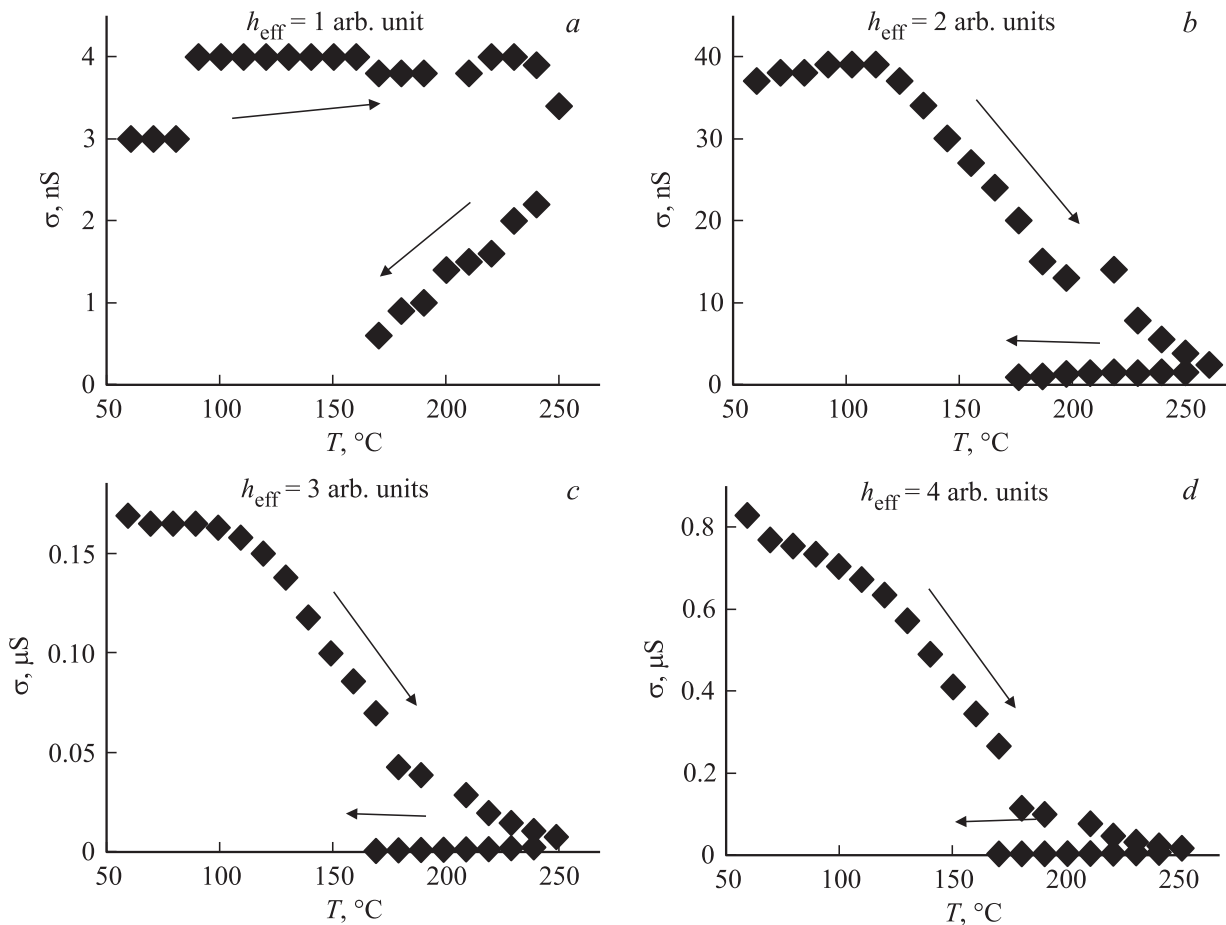


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности пленок Al.

падает, что, очевидно, связано с процессами наноструктурирования (образования островковой структуры) за счет тепловой активации диффузии [21]. После 190°C проводимость пленки медленно монотонно уменьшается. Для образца с $h_{\text{eff}} = 2$ arb. units (рис. 4, b) при нагреве сначала наблюдается небольшой рост проводимости, что не характерно для металлических макрообразцов и может быть объяснено в рамках прыжковой проводимости, характерной для островковой структуры пленки [16–18, 21–25]. Далее также наблюдается область резкого спада проводимости. Образец на рис. 4, a имеет наименьшую эффективную толщину ($h_{\text{eff}} = 1$ arb. unit), и для него на начальном этапе также наблюдается небольшой рост проводимости, а далее проводимость не меняется на всем участке нагрева, что свидетельствует о равновесии двух конкурирующих процессов: тепловой активации проводимости и наноструктурирования за счет тепловой активации диффузии.

Для пленки меди (рис. 5, a–e) на всех участках зоны полутени (для всех h_{eff}) на начальном этапе нагрева наблюдается рост проводимости, затем, как и в пленке Al, при определенных критических температурах происходит спад проводимости в результате наноструктурирования пленки (образования nanoостровковой структуры).

Для образцов с $h_{\text{eff}} = 4$ и 5 arb. units (рис. 5, d, e) после полного наноструктурирования наблюдается повторный рост проводимости, а при охлаждении — спад. Для образцов с меньшей h_{eff} (рис. 5, a–c) наноструктурирование приводит к уменьшению проводимости пленки до нулевого значения.

Таким образом, при нагревании сверхтонких и наноструктурированных металлических покрытий для температурных зависимостей проводимости обнаружены три характерные области изменения проводимости.

Первая („низкотемпературная“) область связана непосредственно с температурным изменением проводимости и определяется структурой пленки. Для сплошных пленок с большой толщиной h_{eff} в этой области наблюдается спад проводимости, характерный для зонной проводимости металлов (рис. 4, c, d). Для наноструктурированных покрытий с малой толщиной h_{eff} и островковой структурой наблюдается активационный рост проводимости, который может быть объяснен в рамках теории прыжковой проводимости (рис. 4, a, b и 5).

Спад проводимости во второй области связан со структурными изменениями покрытия в результате термоактивированной диффузии, которые сопровождаются разделением сплошного покрытия на отдельные тер-

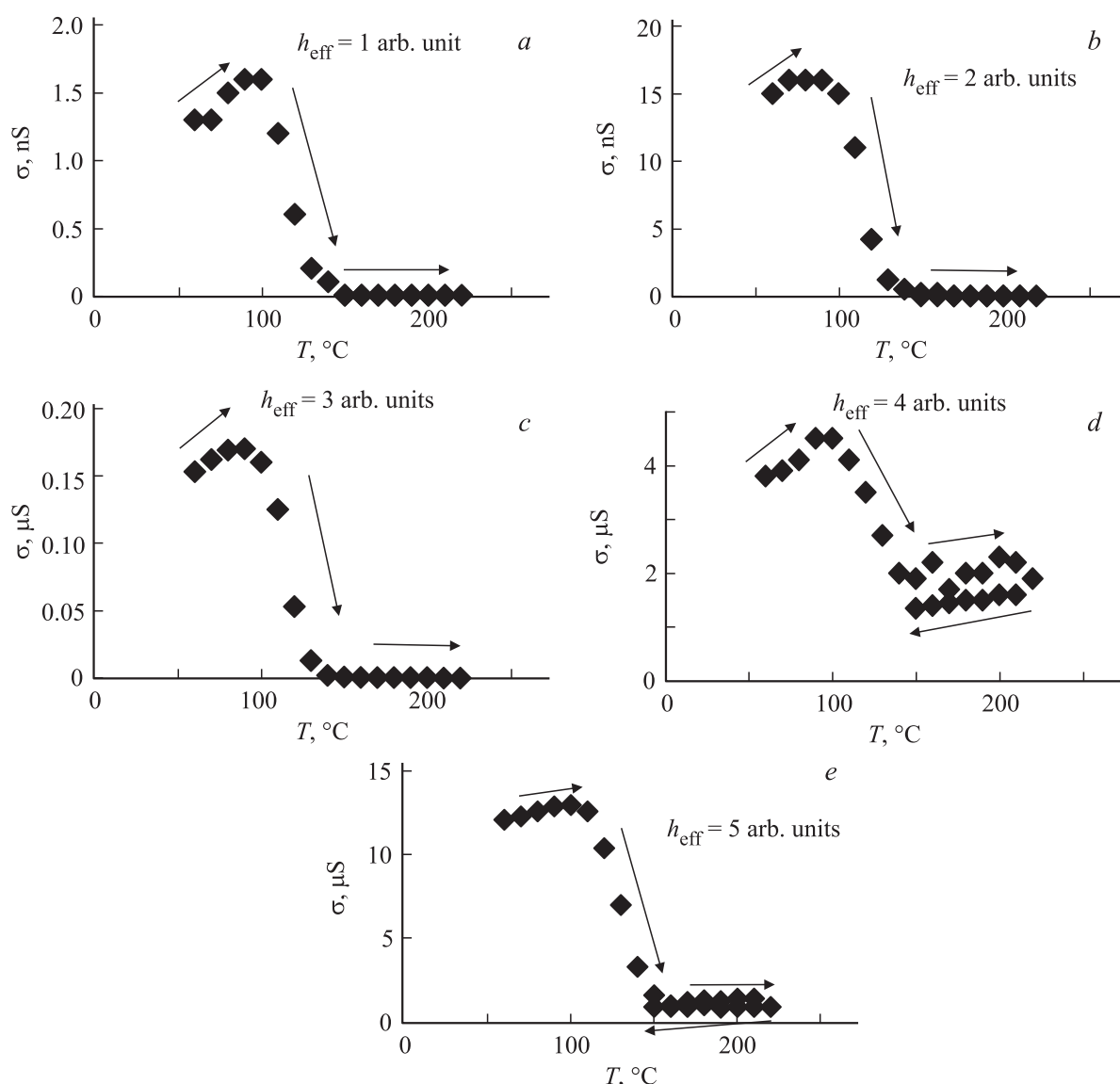


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности пленок Cu.

модинамически равновесные наноструктуры. Такие изменения являются необратимыми и могут приводить к уменьшению проводимости вплоть до нулевого значения. Отметим, что точка начала наноструктурирования (критическая температура T_{str} , выше которой наблюдается область спада проводимости) определяется величиной энергии активации диффузии и поэтому слабо зависит от эффективной толщины пленки. Для меди T_{str} составляет 90–100°C. Напротив, ширина области спада ΔT существенно зависит от величины h_{eff} поскольку процесс наноструктурирования в общем случае зависит от температуры и времени, т.е. пленки с меньшим значением h_{eff} будут наноструктурироваться быстрее. Так, на примере Cu для пленки с $h_{eff} = 5$ arb. units (рис. 5, e) ширина области спада $\Delta T \approx 60^\circ\text{C}$, а для пленки с $h_{eff} = 1$ arb. unit (рис. 5, a) $\Delta T \approx 40^\circ\text{C}$.

Следует отметить, что для пленок Cu спад проводимости, связанный с наноструктурированием покрытия при его нагреве, более резкий и заканчивается значительно ранее (при $T \approx 150^\circ\text{C}$), чем в Al ($T \approx 250^\circ\text{C}$). Такое поведение, как уже отмечалось, связано с адгезионными свойствами пленок по отношению к оксидной подложке SiO_2 . По этой же причине полученные в одинаковых условиях пленки Al и Cu имеют различную степень исходной декомпозиции, которая определяет тип проводимости (зонная, прыжковая) в низкотемпературной области.

Третья (высокотемпературная) область изменения проводимости обусловлена активационными процессами прыжковой проводимости в дискретных островковых структурах (полностью наноструктурированных пленках) и характеризуется ростом проводимости при увеличении температуры.

5. Заключение

С использованием метода „тонкой заслонки“ получены образцы наноструктурированных покрытий Sn, Al и Cu на диэлектрических подложках. Показано, что морфологические параметры наноструктурированных покрытий существенно зависят от эффективной толщины покрытия.

Исследована проводимость металлических пленок в процессе конденсации. Обнаружено, что проводимость растет в процессе формирования пленки и спадает после прекращения осаждения. Рост проводимости связан с процессом образования перколяционных каналов при формировании сплошных пленок. Спад проводимости после прекращения осаждения обусловлен процессом термодинамической декомпозиции сплошных пленок и образования островковой структуры в результате диффузионных процессов в остывающем „горячем“ конденсате. Определены характерные временные параметры такой структурной декомпозиции.

При исследовании температурной зависимости проводимости сверхтонких и nanoостровковых пленок различной эффективной толщины h_{eff} были обнаружены три характерные области изменения проводимости.

При относительно низких температурах в пленках с островковой структурой наблюдается область активационного роста проводимости, обусловленного механизмом прыжкового переноса заряда. В пленках Al с большой эффективной толщиной проводимость реализуется по механизму зонной проводимости.

При температурах выше некоторой критической наблюдается область спада проводимости, обусловленная процессами наноструктурирования (структурной декомпозиции) пленок в результате активации поверхностной диффузии адатомов. После полной наноструктуризации покрытия проводимость либо становится равной нулю, либо вновь реализуется посредством прыжкового переноса носителей.

Показано, что количественно проводимость во всех трех областях существенно зависит от эффективной толщины покрытия, при этом точки перехода (соответствующие температуры) от h_{eff} зависят слабо.

Наличие температурного гистерезиса проводимости свидетельствует о необратимом характере структурных изменений в пленках. Аномальный характер ряда кинетических параметров пленок Al (скорость структурной декомпозиции, ширина грануляционного перехода) связывается с более высокой степенью адгезии пленок Al к подложкам SiO₂, чем для пленок Sn и Cu.

Список литературы

- [1] И.А. Антоненц, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, Е.Н. Карпушов. ЖТФ **74**, 11, 102 (2004).
- [2] А. Иванов. *Соврем. светотехника* **1**, 45 (2010).
- [3] Ю. Панфилов. *Технологии в электронной промышленности* **3**, 76 (2007).

- [4] Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, М.В. Шалеев. Рост Ge(Si) самоформирующихся nanoостровков на подложках Si(001) методом молекулярно-пучковой эпитаксии [Электронное пособие]. ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород (2010). 17 с.
- [5] А.И. Никифоров, В.В. Ульянов, О.П. Пчеляков, С.А. Тийс, А.К. Гутаковский. ФТТ **46**, 80 (2004).
- [6] А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь, М.В. Самсонов. *Вестн. ТвГУ. Сер. Физика* **6**, 98 (2009).
- [7] К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото. *Аморфные металлы* / Пер. с яп. Е.И. Поляка. Металлургия, М. (1987). 328 с.
- [8] *Технология тонких пленок. (Т. 2)* / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолок. Сов. радио, М. (1977). 768 с.
- [9] А.С. Яновский, С.В. Томили. *Поверхность* **2**, 47 (2013).
- [10] E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, J.S. Kang, I. Yun, S.Y. Lee. *Mater. Sci. Eng. B.* **102**, 366 (2003).
- [11] H.M. Kalpana, V.S. Prasad, M.M. Nayak. *Int. J. Thin Films Sci. Technol.* **2**, 155 (2013).
- [12] M.H. Habibi, N. Talebian. *Acta Chim. Slov.* **52**, 53 (2005).
- [13] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H.R. Fallah, A.S.H. Rozatian. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9085 (2007).
- [14] D.G. Lim, G.S. Kang, S.I. Kwon, J.H. Yi. *J. Korean Phys. Soc.* **51**, 1073 (2007).
- [15] S.V. Tomilin, A.S. Yanovsky. *J. Nano- and Electron. Phys.* **5**, 03014 (2013).
- [16] Р.Б. Салихов, А.Н. Лачинов, А.А. Бунаков. ФТТ **49**, 179 (2007).
- [17] М.П. Фатеев. ФТТ **52**, 1053 (2010).
- [18] А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ **126**, 954 (2004).
- [19] В.И. Светцов, И.В. Холодков. *Физическая электроника и электронные приборы. Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, Иваново* (2008). 494 с.
- [20] Л.П. Павлов. *Методы измерений параметров полупроводниковых материалов. Высш. шк., М.* (1987). 240 с.
- [21] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris. *ACS Photonics* **2**, 326 (2015).
- [22] В.А. Белоус, В.М. Лунев, В.С. Павлов, А.К. Турчина. *Вопр. атомной науки и техники* **4**, 221 (2006).
- [23] Б.А. Осадин, Г.И. Шаповалов. *Физика и химия обраб. материалов* **5**, 43 (1976).
- [24] В.Б. Лобода, С.Н. Хурсенко. ЖЭТФ **130**, 911 (2006).
- [25] A. Ito, H. Masumoto, T. Goto. *Mater. Transact.* **49**, 158 (2008).
- [26] I.A. Gladskikh, N.B. Leonov, S.G. Przhibel'skii, T.A. Vartanyan. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics* **4**, 524 (2013).
- [27] P.B. Catrysse, Sh. Fan. *Nano Lett.* **10**, 2944 (2010).
- [28] J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler. *Solid State Ion.* **177**, 2513 (2006).