

УДК 538.958, 538.975

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

© 2020 г. В. Г. Андреев¹, В. А. Вдовин^{2,*}, П. С. Глазунов¹, А. Б. Васильев¹,
Ю. В. Пинаев², И. А. Хорин³, член-корреспондент РАН В. А. Черепенин²

Поступило 14.09.2020 г.

После доработки 14.09.2020 г.

Принято к публикации 21.09.2020 г.

Представлены результаты измерений коэффициентов отражения и пропускания пленок платины толщиной 1–30 нм, изготовленных на кварцевых подложках методом магнетронного распыления. Измерения проводились в прямоугольном волноводе на частотах 9–11 ГГц. При падении волны на пленку Pt со стороны кварцевой подложки (Q–Pt-ориентация) отмечено увеличение максимального значения коэффициента поглощения ($A_{\max} = 0.45$), а также наличие явно выраженного минимума коэффициента отражения ($R_{\min} = 0.23$) при толщине пленки 3 нм. Для пленок толщиной менее 10 нм измеренные значения вполне соответствуют модельной зависимости удельной проводимости от толщины. Расчеты удельной проводимости пленок Pt от толщины проведены с использованием приближенных граничных условий и измеренных значений коэффициента отражения.

Ключевые слова: коэффициенты отражения и пропускания, волноводные измерения, ультратонкие пленки платины, удельная проводимость

DOI: 10.31857/S2686740020060036

Наноразмерные металлические пленки, нанесенные на функциональные подложки, находят множество применений для производства электронных, оптических, магнитных и сенсорных устройств. Уникальные физические характеристики Pt – химическая инертность, высокая работа выхода, значительная электропроводность, а также линейность температурного коэффициента сопротивления в широком диапазоне температур [1] обеспечили ей многочисленные приложения в микро- и нанoeлектронике. Пленки Pt толщиной всего в два атома, поддерживаемые графеном, могут привести к созданию катализаторов топливных элементов с беспрецедентной каталитической активностью и долговечностью [2]. Параметры ультратонких металлических пленок существенно зависят от их морфологии и процесса изготовления [3, 4]. Ключевым параметром ультратонкой металлической пленки для

изделий нанoeлектроники является проводимость. Поэтому разработка методов контроля проводимости в процессе технологического цикла становится весьма актуальной задачей. Одним из способов оперативной оценки проводимости пленок может быть измерение коэффициентов отражения и пропускания (оптических коэффициентов) в СВЧ-диапазоне. Целью работы было проведение таких измерений для пленок Pt толщиной 1–30 нм на кварцевых подложках и оценка их проводимости по измеренным коэффициентам отражения. Измерения проводились при различной ориентации пленки Pt относительно направления распространения падающей волны. Измерения коэффициента поглощения пленки при падении волны со стороны кварцевой подложки (ориентация Q–Pt) имеет практический интерес с точки зрения построения термоакустических детекторов СВЧ-импульсов нано- и микросекундной длительности [5]. Результаты измерений сравнивались с расчетными значениями, полученными при использовании модельной зависимости удельной проводимости пленки от ее толщины.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленки Pt напылялись в вакуумной установке Leybold Z-550 со значением предварительного вакуума 0.6 мПа методом магнетронного распыле-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

³ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: vdv@cplire.ru

ния. Использовалась мишень с чистотой 99.999% и кварцевые подложки толщиной 2 мм и размерами 22.9 × 9.8 мм. Перед установкой в камеру подложки обрабатывали в 10%-ном растворе перекиси водорода, промывали дистиллированной водой и высушивали под струей азота. В процессе напыления давление аргона в камере поддерживалось на уровне 2.6 Па. Подложки закреплялись в охлаждаемом держателе на расстоянии 3 см от мишени. Толщина пленок Pt рассчитывалась по скорости распыления мишени, которая при мощности постоянного тока 2.4 кВт составляла 1 нм/мин. Были изготовлены пленки толщиной 1, 3, 5, 5.5, 7, 8, 10, 15, 20 и 30 нм.

Измерения оптических коэффициентов проводились в волноводе прямоугольного сечения 23 × 10 мм в диапазоне частот 9–11 ГГц. В волноводе возбуждалась волна типа TE₁₀. Подложки с пленками устанавливались в измерительный волновод так, чтобы полностью перекрывать его сечение. Измерения проводились для двух ориентаций пленки на подложке по отношению к направлению падающей волны. При Pt–Q-ориентации волна падала непосредственно на поверхность пленки, а при Q–Pt-ориентации волна падала на пленку после прохождения через кварцевую подложку. Измерительный волновод подключался к портам векторного анализатора цепей ZVA-24 с помощью двух коаксиально-волноводных переходов. При помещении подложек с пленками различной толщины в измерительный волновод проводилось измерение амплитуды и фазы комплексных параметров рассеяния: S₁₁ – отражения и S₁₂ – пропускания на дискретных частотах в диапазоне 9–11 ГГц с шагом 0.5 ГГц. Для калибровки тракта на каждой из частот измерялись параметры рассеяния при помещении в измерительный волновод подложки без пленки или медной металлической пластинки, полностью отражающей излучение. Коэффициенты отражения R, пропускания T и поглощения A вычислялись по формулам

$$R = \left(\frac{S_{11F}}{S_{11M}} \right)^2, \quad T = \left(\frac{S_{12F}}{S_{120}} \right)^2, \quad A = 1 - R - T, \quad (1)$$

где S_{11F}, S_{11M} – амплитуды параметра S₁₁, измеренные при помещении в измерительный волновод подложки с пленкой и металлической пластинки, соответственно, S_{12F}, S₁₂₀ – амплитуды параметра S₁₂, измеренные соответственно при установке в волновод подложки с металлической пленкой и в ее отсутствие.

Расчет оптических коэффициентов металлической пленки на подложке, расположенной в волноводе, проводился по формулам, полученным в [6]. Комплексная диэлектрическая проницаемость пленки Pt на частотах СВЧ-диапазона вычислялась по формуле

$$\frac{\epsilon_F(\omega)}{\epsilon_0} = \left(1 - \left[\left(\frac{\epsilon_0 \omega_p}{\sigma} \right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \right]^{-1} \right) + j \epsilon_0 \omega_p^2 / \sigma \omega \left[\left(\frac{\epsilon_0 \omega_p}{\sigma} \right)^2 + \left(\frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где ε₀ = 8.85 пФ/м – диэлектрическая постоянная, j – мнимая единица, ω_p – плазменная частота

свободных электронов в металле ω_p² = $\frac{n_e e^2}{m \epsilon_0}$, n_e – кон-

центрация свободных электронов, m, e – масса и заряд электрона, σ – удельная проводимость пленки Pt, которая является функцией толщины. Для платины n_e = 1.92 × 10²⁸ м⁻³, ω_p = 7.8 × 10¹⁵ рад/с [7]. Зависимость удельной проводимости пленки от толщины σ(h) рассчитывалась по формуле Фукса [8]:

$$\frac{\sigma(h)}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2\alpha} \int_1^\infty (\eta^{-3} - \eta^{-5})(1 - e^{-\alpha\eta}) d\eta = 1 - \frac{3}{8\alpha} + \frac{e^{-\alpha}}{16\alpha} (6 - 10\alpha - \alpha^2 + \alpha^3) + \frac{\alpha}{16} (12 - \alpha^2) Ei(\alpha), \quad (3)$$

где σ₀ – удельная проводимость металла: σ₀ = 9.43 × 10⁶ См/м, α = $\frac{h}{l_0}$ – отношение толщины пленки к длине свободного пробега электрона в ме-

талле (l₀ = 22.4 нм в Pt [3]), Ei(α) = $\int_\alpha^\infty \frac{\exp(-\eta)}{\eta} d\eta$ – экспоненциальный интеграл. Эта зависимость показана сплошной кривой на рис. 1. При толщине пленки, равной длине свободного пробега электронов l₀, удельная проводимость пленки составляет примерно 0.72σ₀.

Отметим, что встречаются работы, (см., например, [9]) с l₀ = 2.8 нм. Результаты расчетов, проведенные с таким значением длины свободного пробега, имеют такой же качественный вид и лишь незначительно отличаются количественно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2 символами показаны измеренные оптические коэффициенты пленок Pt на частоте 10 ГГц при падении волны со стороны пленки (ориентация Pt–Q – квадраты) и со стороны кварцевой подложки (ориентация Q–Pt – треугольники). Кварцевая подложка, коэффициент преломления которой на частоте 10 ГГц составляет 1.95 [10], отражает 0.33 и пропускает 0.67 энергии падающего излучения. Пленка Pt толщиной менее 1 нм практически не влияет на отражение

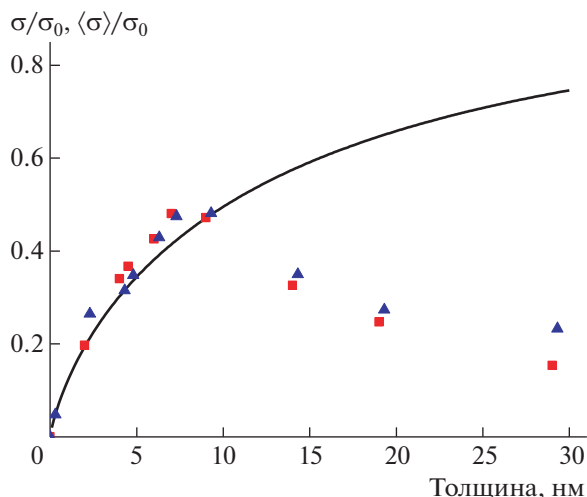


Рис. 1. Нормированная зависимость удельной проводимости пленки Pt от толщины, рассчитанная по формуле Фукса (сплошная линия) и рассчитанная по зависимостям $R(h)$, измеренным для различных ориентаций пленки по отношению к падающей волне: Pt–Q – квадраты, Q–Pt – треугольники.

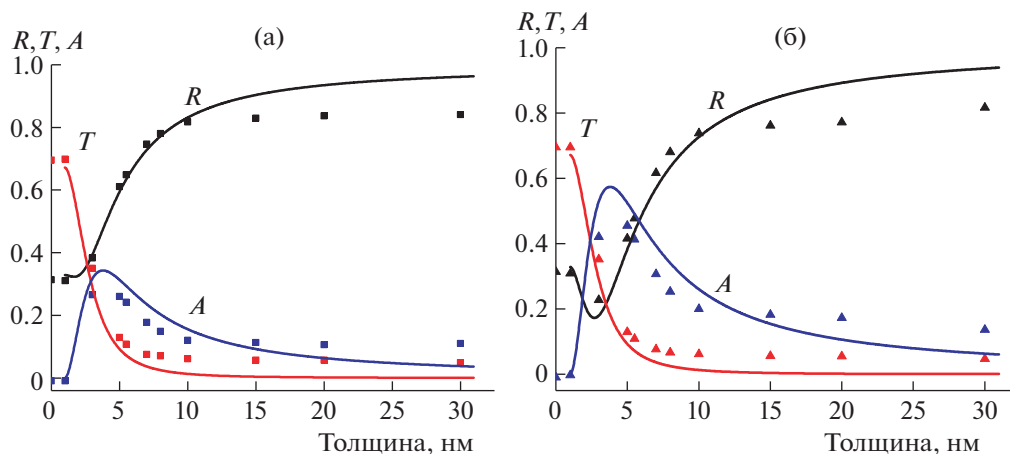


Рис. 2. Коэффициенты R , T , A , измеренные на частоте 10 ГГц при падении волны со стороны пленки (квадраты) (а) и со стороны кварцевой подложки (треугольники) (б). Для учета непроводящего островкового слоя пленки Pt расчетные кривые сдвинуты на толщину 1.0 нм по отношению к экспериментальным значениям.

волны; коэффициент отражения в таком случае определяется только параметрами кварцевой подложки. При увеличении толщины пленки от 1 до 10 нм наблюдается довольно быстрый рост коэффициента отражения и уменьшение коэффициента пропускания, что обусловлено влиянием проводимости пленки. Начиная с толщины 10 нм коэффициент отражения выходит на “насыщение”: при Pt–Q-ориентации $R_{\text{нас}} \approx 0.84$, при Q–Pt-ориентации $R_{\text{нас}} \approx 0.81$. Отметим также наличие явно выраженного минимума коэффициента R для Q–Pt-ориентации: $R_{\text{min}} = 0.23$ при толщине пленки 3 нм. Коэффициенты пропускания для обеих ориентаций с высокой точностью совпадают. Насыщение измеренного коэффициента пропускания происходит на уровне $T_{\text{нас}} \approx 0.05–0.06$.

Измеренный коэффициент поглощения A имеет максимум, который для Q–Pt-ориентации составил $A_{\text{max}} = 0.45$, что превышает на 0.18 максимальное значение A_{max} для Pt–Q-ориентации. Особенностью изучаемых пленок Pt является довольно большое поглощение (0.15–0.20) вплоть до толщин 30 нм. Этот эффект обусловлен насыщением коэффициента отражения на уровне 0.8.

Рассчитанные зависимости оптических коэффициентов от толщины пленки Pt показаны сплошными линиями. Для учета непроводящего слоя с островковой структурой расчетные кривые сдвинуты на толщину 1 нм. При таком сдвиге достигается довольно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений для пленок толщиной менее 10 нм. При превышении толщи-

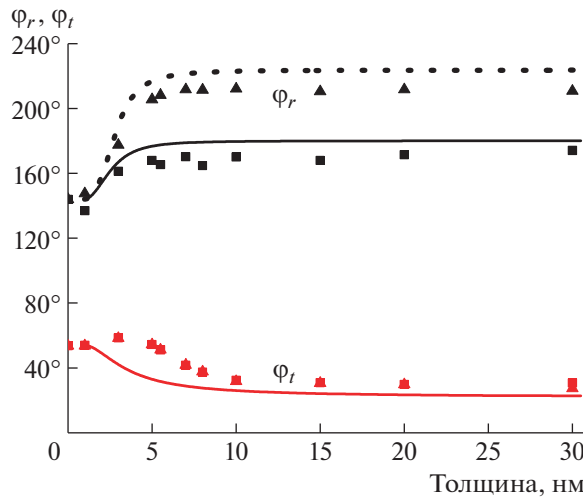


Рис. 3. Фазы амплитудных коэффициентов отражения и пропускания, измеренные на частоте 10 ГГц для Pt–Q-ориентации (квадраты) и для Q–Pt-ориентации (треугольники). Расчетные кривые сдвинуты на 1.0 нм.

ны 10 нм наблюдается явное расхождение теоретических и измеренных значений. В соответствии с численными расчетами, базирующимися на зависимости удельной проводимости пленки от толщины (3), коэффициент отражения при $h > 10$ нм должен плавно расти, в пределе достигая единицы, а коэффициент пропускания при толщине 25 нм должен становиться равным 10^{-4} , т.е. практически равным нулю. Рассчитанный коэффициент отражения для Q–Pt-ориентации имеет явно выраженный минимум $R_{\min} = 0.172$ при толщине пленки 1.7 нм. Для Pt–Q-ориентации минимум $R_{\min} = 0.323$ достигается при толщине пленки 0.176 нм. В соответствии с расчетами коэффициент поглощения для Q–Pt-ориентации имеет максимум $A_{\max} = 0.57$ при толщине 2.78 нм, а для Pt–Q-ориентации $A_{\max} = 0.34$ при таком же значении толщины пленки.

На рис. 3 символами показаны измеренные зависимости фаз коэффициентов отражения φ_r и пропускания φ_t пленок от толщины. Фазы φ_r и φ_t на частоте 10 ГГц вычислялись по формулам

$$\varphi_r = 39^\circ - \varphi_{S11}, \quad \varphi_t = 88^\circ + \varphi_{S12},$$

где φ_{S11} , φ_{S12} – измеренные фазы параметров рассеяния S_{11} и S_{12} . При таком способе вычисления фазы коэффициентов отражения и пропускания чистой кварцевой пластинки толщиной 2 мм соответствовали теоретически рассчитанным значениям: 144° и 53.6° соответственно. Погрешность измерения фаз оптических коэффициентов не превышала 0.2° , поскольку частота волны и положение пластинки с пленкой были строго фиксированы. Фазы коэффициентов пропускания, измеренные для обеих ориентаций пленки по отношению к падающей волне, совпали с высокой точностью,

что соответствовало теоретическим предсказаниям. Однако измеренная зависимость φ_t от толщины пленки явно отличается от рассчитанной кривой, показанной на рис. 3 сплошной линией. Измеренная зависимость φ_t имеет выраженный максимум 58.3° при толщине пленки 3 нм. Качественное, но не количественное соответствие результатов измерений с рассчитанной кривой наблюдается только для пленок с толщиной, превышающей 5 нм. Измеренные зависимости φ_t от толщины пленки для обеих ориентаций достаточно хорошо соответствуют рассчитанным значениям.

Измеренные оптические коэффициенты ультратонких металлических пленок позволяют оценить их усредненную по толщине удельную проводимость с использованием приближенных граничных условий [11]. Это важно, в частности, для технологов, поскольку можно оперативно корректировать процесс изготовления пленок с заданной проводимостью. Идея метода, предложенного в [11], состоит в замене ультратонкой пленки толщиной h и удельной проводимостью σ бесконечно тонким слоем с показателем преломления поверхности $\eta = Z_0 h \langle \sigma \rangle$,

где $Z_0 = \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/2}$ – волновое сопротивление вакуума,

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная,

$\langle \sigma \rangle = \int_0^h \sigma(z_1) dz_1 / h$ – удельная проводимость металла,

усредненная по толщине пленки. В [11] получена зависимость коэффициента отражения ультратонкой металлической пленки R от показателя преломления η , по которой можно рассчитать $\langle \sigma \rangle$. На рис. 1 символами показаны результаты расчета $\langle \sigma \rangle$, нормированной на σ_0 , в зависимости от толщины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для пленок Pt в диапазоне толщин 1–10 нм измеренные значения хорошо соответствуют модельной зависимости удельной проводимости от толщины, построенной по формуле (3). Для пленок с толщиной, превышающей 10 нм, наблюдается уменьшение средней удельной проводимости, что находится в противоречии с модельной зависимостью. В модели Фукса предполагается, что удельная проводимость имеет равномерное распределение по толщине пленки. Для пленок Pt, толщина которых превышает 10 нм, удельная проводимость перестает увеличиваться, хотя толщина этих пленок и масса осажденного металла растет. Можно предположить, что такое поведение удельной проводимости пленок Pt объясняется особенностями роста пленок на различных поверхностях [12, 13]. При давлении аргона порядка 1 Па коалесценция зерен Pt на подложке SiO₂ начинается при эффективной толщине пленки 1.3, 1.6 или 1.8 нм в зависимости от температуры подложки во время осаждения (27, 100 или 250°C соответственно) [13]. Под параметром “эффективная толщина” здесь понимается толщина пленки при условии равномерного распределения металла по поверхности подложки в процессе осаждения. Соответствие измеренной и модельной зависимостей удельной проводимости от толщины (рис. 1) указывает на то, что пленки Pt толщиной менее 10 нм формируются достаточно однородными как по поверхности, так и по толщине. Островковая структура, возникающая на первом этапе роста пленки, заменяется однородным слоем уже при толщине, превышающей 1 нм. Для учета пленки с непроводящей островковой структурой расчетные кривые на рис. 2 сдвинуты на 1 нм по отношению к экспериментальным. Вероятно, что пленки толщиной более 10 нм растут более сложным образом – видимо, образуется либо столбчатая, либо коническая структура. Между соседними столбиками возникают промежутки, что сказывается на уменьшении удельной проводимости, усредненной по толщине. Для проверки такой интерпретации результатов или получения более сложной картины требуется детальное изучение морфологического строения ультратонких пленок, например, методами электронной микроскопии и другими способами.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана грантами РФФИ 18–29–02094 и 20–07–00903.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xing Z., Qing-Guang Z., Bing-Yang C., Motoo F., Koji T., Tatsuya I. Experimental Studies on Thermal and Electrical Properties of Platinum Nanofilms // Chinese

- Physics Letters. 2006. V. 23. № 4. P. 936–938. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/23/4/048>
2. Choi J.I., Abdelhafiz A., Buntin P., Vitale A., Robertson A.W., Warner J., Jang S.S., Alamgir F.M. Contiguous and Atomically Thin Pt Film with Supra-Bulk Behavior Through Graphene-Imposed Epitaxy // Advanced Functional Materials. 2019. V. 29. № 46. P. 1902274. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902274>
3. Kim H.J.K., Kaplan K.E., Schindler P., Xu S., Winterkorn M.M., Heinz D.B., English T.S., Provine J., Prinz F.B., Kenny T.W. Electrical Properties of Ultrathin Platinum Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 9594–9599. <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b21054>
4. Slavcheva E., Ganske G., Topalov G., Mokwa W., Schnakenberg U. Effect of sputtering parameters on surface morphology and catalytic efficiency of thin platinum films // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 6479–6486. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.033>
5. Andreev V.G., Kalynov Yu.K., Vdovin V.A. // IEEE Sensor Journal. 2014. V. 14. № 2. P. 578–583. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2286101>
6. Вдовин В.А., Андреев В.Г., Глазунов П.С., Хорин И.А., Пинаев Ю.В. Оптические коэффициенты пленок меди нанометровой толщины в диапазоне 9–11 ГГц // Оптика и Спектроскопия. 2019. Т. 127. № 11. С. 834–840. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.11.48524.132-19>
7. Ordal M.A., Bell Robert J., Alexander R.W., Long L.L., Querry M.R. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W // Appl. Opt. 1985. V. 24. P. 4493–4499.
8. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938. V. 34. P. 100–108.
9. Dutta S., Sankaran K., Moors K., Pourtois G., Elshocht S., Bömmels J., Vandervorst W., Tökei Z., Adelman C. Thickness dependence of the resistivity of platinum-group metal thin films // J. Applied Physics. 2017. V. 122. 025107. <https://doi.org/10.1063/1.4992089>
10. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970. 440 с.
11. Глазунов П.С., Вдовин В.А., Андреев В.Г. Приближенные граничные условия для задачи нахождения оптических коэффициентов ультратонких металлических пленок в СВЧ и ТГц диапазонах // Оптика и Спектроскопия. 2020. Т. 128. № 9. С. 1327–1336. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.09.49874.134-20>
12. Xu S., Evans B.L., Flynn D.I., En C. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing // Thin Solid Films. 1994. V. 238. P. 54–61.
13. Agustsson J.S., Arnalds U.B., Ingason A.S., Gylfason K.B., Johnsen K., Olafsson S., Gudmundsson J.T. Electrical resistivity and morphology of ultrathin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO₂ // J. Phys. Conf. Ser. 2008. V. 100. 082006. P. 1–4.

MEASUREMENT OF CONDUCTIVITY OF ULTRATHIN PLATINUM FILMS IN THE MICROWAVE RANGE

V. G. Andreev^a, V. A. Vdovin^b, P. S. Glazunov^a, A. B. Vasil'ev^a, I. A. Khorin^c,
Yu. V. Pinaev^b, and Corresponding Member of the RAS V. A. Cherepenin^b

^a *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

^b *Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c *Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

The results of measurements of reflection and transmission coefficients of platinum films 1–30 nm thick, fabricated on quartz substrates by magnetron sputtering, are presented. The measurements were carried out in a rectangular waveguide at frequencies of 9–11 GHz. When the wave fell onto the Pt film from the side of quartz substrate (Q-Pt orientation), an increase of the absorption coefficient ($A_{\max} = 0.45$), as well as the presence of a pronounced minimum of the reflection coefficient ($R_{\min} = 0.23$) for a film of 3 nm thick, were observed. For the films thinner than 10 nm, the measured values are in good agreement with the calculations performed taking into account the model thickness dependence of conductivity. The real thickness dependence of conductivity of Pt films was calculated with use of approximate boundary conditions and the measured reflection coefficients.

Keywords: reflection and transmission coefficients, waveguide measurements, ultrathin metallic films, electrical conductivity