

Izvestija Akademii Nauk SSSR
NEORGANICESKIE MATERIALY
3 (1967) Nr 9, S. 1673-1675

K u r z e M i t t e i l u n g e n

Lajner, D.I., V.A. Cholmjanskij:

Die Leitfähigkeit ultradünner, durch
Tantalaufdampfung im Vakuum gewonne-
ner Schichten

Die Untersuchung der Leitfähigkeit von ultradünnen Me-
tallschichten ist von großer theoretischer sowie praktischer
Bedeutung.

Im Vakuum aufgedampfte Dünnschichten weisen eine Struk-
tur auf, die von der Struktur eines kompakten Materials er-
heblich abweicht. Die größten Unterschiede lassen sich bei
ultradünnen nichtkompakten Schichten feststellen, die aus
einzelnen isolierten Granalien bestehen [1]. Der Leitungs-
mechanismus solcher Schichten ähnelt mehr dem eines Halb-
leiters als dem eines Metalls; dafür sprechen das Minuszei-
chen des thermischen Widerstandskoeffizienten, die Art der
Abhängigkeit des Widerstands von der angelegten Spannung,
die Hysteresis der Strom-Spannungskennlinie und andere Ef-
fekte [3 - 5]. Es gibt bisher kein Modell für die Leitfä-
higkeit, das die gesamten Eigenschaften nichtkompakter
Schichten vollständig erklären könnte.

Die Leitfähigkeit ultradünner Schichten wird durch
ihre S t r u k t u r bestimmt; letztere hängt wiederum
von den technologischen Parametern der Aufdampfung und der
weiteren Behandlung ab. In der vorliegenden Arbeit wurde
die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Glüh-temperatur
bei ultradünnen Schichten untersucht, die mit Hilfe von
Tantalaufdampfung im Hochvakuum aufgebracht wurden.

Die Aufdampfung erfolgte durch Beschuß mit Elektro-
nen. Die Kondensationsgeschwindigkeit von Tantal belüft
sich bei einem Abstand zwischen dem Verdampfer und dem

Filmschichtträger von 245 mm auf $\sim 0,4 \text{ \AA/sec}$. Das Vakuum beträgt bei Anwendung eines Stickstoffängers $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$. Beim Aufdampfungs-, Auslagerungs- und Glühprozeß wurden der Stromfluß in der Schicht und die Temperatur der Arbeitsfläche des Filmschichtträgers ständig aufgezeichnet. Die Messung wurde innerhalb der Grenzen $2 \cdot 10^9 - 1 \text{ Ohm}$ vorgenommen. Als Filmschichtträger dienten amorphe Quarzplättchen mit polierten Oberflächen. Die Erhitzung der Filmschichtträger erfolgte mit Hilfe von Strahlungsheizung. Für die Temperaturmessung wurde das Dünnschicht-Draht-Thermoelement Pt-Pt-Rh verwandt. Zuvor aufgedampfte dickere Platinschichten bildeten die Einführungen.

Vor dem Aufdampfen der Schicht wurden die Filmschichtträger einer chemischen Reinigung mit Dampffettung durch Isopropylalkohol und der Entgasung mittels Ausheizung im Vakuum bis zu einer Temperatur von 700° C auf eine Dauer von 15 Minuten unterzogen.

Die fertigen Schichten wurden nacheinander abgestuften Ausglühungen im Vakuum bei zunehmenden Temperaturen mit Zwischenabkühlungen ausgesetzt. Die Temperatur des Filmschichtträgers betrug beim Aufdampfen und beim Ausglühen: Zimmertemperatur, 250° C , 450° C und 650° C . Die Schichtdicke wurde mit Hilfe der Mehrfach-Wellen-Interferenz-Methode an der dem Verdampfer am nächsten gelegenen Probe gemessen.

Alle Temperaturabhängigkeiten des Widerstands für die untersuchten Schichten hatten exponentiellen Charakter und ergaben bei halblogarithmischer Darstellung eine oder zwei sich schneidende Geraden.

Die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur wird durch die Formel

$$R = C \cdot \exp(Q/2kT)$$

ausgedrückt.

Für Dünnschichten besteht das Schaubild stets aus zwei geradlinigen Abschnitten. Die Schaubilder a und b zeigen die Temperatur des Widerstands für Schichten mit einer Dicke von

$7,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$, die bei verschiedenen Trägertemperaturen aufgedampft wurden.

Für alle Schichten hat ein Abschnitt des Schaubilds, der einer höheren Temperatur entspricht, eine größere Neigung und folglich auch eine größere Aktivierungsenergie. Das Schaubild in Form einer Geraden mit Knick bedeutet, daß sich bei einer gewissen Temperatur bei Abkühlung in der Formel der Wert der Konstanten Q und C des aktivierten Leitungsprozesses ändert. Für alle ultradünnen und folglich nichtkompakten Schichten entsteht dieser Knick - unabhängig von der Temperatur des Filmschichtträgers im Augenblick des Aufdampfens - ungefähr bei der gleichen Temperatur von $200 - 250^\circ \text{ C}$.

Großen Einfluß muß das Vorhandensein von im Niederschlagsprozeß und im darauffolgenden Sorptionsprozeß eingefangenen Restgasatomen (Sauerstoff, Stickstoff, Wasser, Öldämpfe) auf die Struktur und die Eigenschaften von Tantalschichten ausüben. In Abhängigkeit von der Konzentration der Fremdatome bilden sich feste Lösungen oder sogar selbständige Strukturphasen von Oxyden, Karbiden und Nitriden. Obwohl jedoch eine Oxydation vor sich geht, werden sich mit großer Wahrscheinlichkeit sauerstoffärmere Oxyde bilden, die metallische Eigenschaften haben [6]. Infolge der Überschneidung der Energiezonen [7] weist die Leitfähigkeit solcher Verbindungen metallischen Charakter auf. Daher muß das Vorhandensein selbständiger Oxyd- und Karbidphasen nicht qualitativ das Bild der Leitfähigkeit in Dünnschichten ändern, und der Leitungsmechanismus wird offensichtlich in der Hauptsache von den Strukturbesonderheiten der Schicht bestimmt. Verschiedene Hypothesen über den Leitungsmechanismus in ultradünnen nichtkompakten Schichten wurden in den Arbeiten [8 - 14] untersucht. Der Autor der Artikel [4, 5] nahm an, zwischen den Granalien existiere der sog. "Halbleiterteppich", der aus einer Mischung von Einzel-Metallatomen, Verunreinigungen und adsorbierten Restgasatomen besteht. Der Leitungsmechanismus vollzieht sich ausschließlich über die Zwischenschichten

des "Halbleiterteppichs". Zwei Metallgranalien - durch eine Halbleiterzwichenschicht verbunden - bilden zwei hintereinandergeschaltete Gleichrichterkontakte, die entgegengesetzt arbeiten.

Andererseits kann der Leitungsmechanismus mit den Oberflächenniveaus in der verbotenen Zone des Filmschicht-trägermaterials oder mit den Akzeptorniveaus, die durch die adsorbierte Restgasschicht an der Oberfläche gebildet werden, im Zusammenhang stehen.

Im Falle der Hypothese des "Halbleiterteppichs" und besonders im letztgenannten Fall müssen die Leitwertparameter durch das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer adsorbierten Schicht bestimmt werden.

Der starke Einfluß der reversiblen Adsorption der Restgase auf den Widerstand wurde in der Arbeit [3] besonders hervorgehoben.

Die sich unterhalb einer gewissen Temperatur bildende adsorbierte Schicht kann sowohl aus Restgas-Molekülen als auch aus Öldampf-Molekülen bestehen, die - trotz des Ausfrierens durch den Stickstoffänger - in einer Vakuumkammer ständig in geringer Anzahl vorhanden sind. Das Vorhandensein des Knicks in den von uns für Tantalschichten gewonnenen Abhängigkeitsschaubildern $\lg R(1/T)$ läßt sich mit reversibler Adsorption erklären.

Somit verringert eine Adsorption an der Oberfläche der Schicht die Aktivierungsenergie.

Eine gewisse Abweichung in den Temperaturen, bei denen der Knick in den Widerstandskurven - die der Ausheizung bei verschiedenen Temperaturen entsprechen - erscheint, steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Formänderung der Granalien von der Glüh-temperatur.

Die adsorbierte Schicht muß sowohl die Oberflächen-niveaus - wenn der Leitungsmechanismus mit ihnen verbunden ist - als auch die Eigenschaften der Gleichrichterkon-

takte des "Halbleiterteppichs" ändern.

Wie aus dem Schaubild hervorgeht, ändert sich infolge der Ausglühung sowohl die Größe der Aktivierungsenergie - die bisweilen 0,75 eV erreichte - als auch der vor dem Exponentialausdruck stehende Multiplikator in nichtumkehrbarer Form. Dies rührt wahrscheinlich von einer irreversiblen Strukturänderung her, die sich infolge der Oberflächenbewegung während des Glühprozesses vollzieht, wenn die Atome die energetisch günstigste Position einnehmen. Die Oberflächenbewegung ändert die Form, Größe und Zahl der Granalien und sie beeinflusst die Zusammensetzung der zwischen den Granalien befindlichen Schichten.

ERLÄUTERUNGEN ZU DEN SCHAUWILDERN a UND b

Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur nach dem Ausglühen bei Schichten mit einer Dicke von $7,2 \text{ \AA}$:

1 - 250, 2 - 450, 3 - 650° C.

Temperatur des Filmschichtträgers bei der Aufdampfung :

a - Zimmertemperatur, b - 250° C

LITERATUR

1. Pashly, D.W.: Advanc. Phys., 14 (1965), S. 327
2. De-Boer, J.H., H.H. Kraak: Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, 55 (1936), S. 941
3. Mostovech, N., V. Vodar: Semi-Conducting Materials, Butterworths Scient. Publ., 1951
4. Blanc-Lapierre, A., N. Nifontoff: J. Phys. et radium, 17 (1956), S. 230
5. Nifontoff, N.: Compt. rend., 239 (1954), S. 31
6. Goroscenko, Ja.G.: Chimija niobija i tantala. Izd-vo "Naukova dumka", Kiev, 1965
7. Cchaj, V.A., P.V. Gel'd: Z. strukt. chimii, 5 (1964), S. 275
8. Frenkel, J.: Phys. Rev., 36 (1930), S. 1604
9. Nifontoff, N.: Compt. rend., 236 (1953), S. 2486
10. Neugebauer, C.A., M.B. Webb: J. Appl. Phys., 33 (1962) 1
11. Frenkel', D.: Z. fiz. chimii, 9 (1945), S. 489
12. Hartman, T.E.: J. Appl. Phys., 34 (1963), S. 943
13. Darmois, E.G.: J. phys. et radium, 17 (1956), S. 211
14. Cholmjanskij, V.A.: Metallovedenie i obrabotka cvetnych metallov i splavov, vyp. 24. Izd-vo "Metallurgija", M., 1965, S. 190

Giprocvetmetobrabotka

Eingegangen am 2. 3. 1966

(Staatl. Forschungs- und Projektierungsinstitut für Verarbeitung von NE-Metallen)

Stuttgart, den 21.6.1968

i.A.

Monika Wagenknecht

(Monika Wagenknecht)

Dipl.-Übersetzerin

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.883:539.238

Д. И. ЛАЙНЕР, В. А. ХОЛМЯНСКИЙ

ПРОВОДИМОСТЬ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПАРЕНИИ ТАНТАЛА В ВАКУУМЕ

Изучение проводимости ультратонких металлических пленок имеет большое теоретическое и практическое значение.

Тонкие пленки, напыленные в вакууме, имеют структуру, значительно отличающуюся от структуры массивного материала. Наибольшие отличия имеют ультратонкие пленки, которые не являются сплошными и состоят из отдельных изолированных гранул [4]. Механизм электрической проводимости в таких пленках стоит ближе к полупроводниковому, чем к металлическому [2], о чем свидетельствуют отрицательный знак термического коэффициента сопротивления, характер зависимости сопротивления от приложенного напряжения, гистерезис вольтамперной характеристики и другие эффекты [3—5]. До сих пор не имеется такой модели проводимости, которая бы полностью объясняла всю совокупность свойств несплошных пленок.

Проводимость ультратонких пленок определяется их структурой, а последняя зависит от технологических параметров напыления и дальнейшей обработки. В данной работе исследовалась зависимость проводимости от температуры отжига ультратонких пленок, нанесенных испарением тантала в высоком вакууме.

Испарение проводилось электронной бомбардировкой. Скорость конденсации тантала $\sim 0,4$ А/сек при расстоянии от испарителя до подложки 245 мм. Вакуум с использованием азотной ловушки — $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В процессе напыления, старения и отжига производилась непрерывная запись тока, протекающего через пленку, и температуры рабочей поверхности подложки. Измерение осуществлялось в пределах $2 \cdot 10^9$ — 1 ом. Подложками служили пластинки из аморфного кварца с полированными поверхностями. Нагревание подложек осуществлялось радиационным нагревателем. Для измерения температуры использовалась пленочнопроволочная термопара Pt—Pt—Rh. Вводами являлись предварительно напыленные толстые пленки платины.

Перед напылением пленки подложки подвергались химической очистке с паровым обезжириванием изопропиловым спиртом и обезгаживанию прогревом в вакууме до 700°C в течение 15 мин.

Готовые пленки подвергались последовательным ступенчатым отжигам в вакууме при повышающихся температурах с промежуточными охлаждениями. Температура подложки при напылении и отжиге — комнатная, 250, 450 и 650°C . Толщина пленок измерялась методом многолучевой интерференции по образцу, расположенному ближе к испарителю.

Все температурные зависимости сопротивления для исследованных пленок имели экспоненциальный характер и при полулогарифмической анаморфозе выражались в виде одной или двух пересекающихся прямых.

Зависимость сопротивления от температуры выражается формулой:

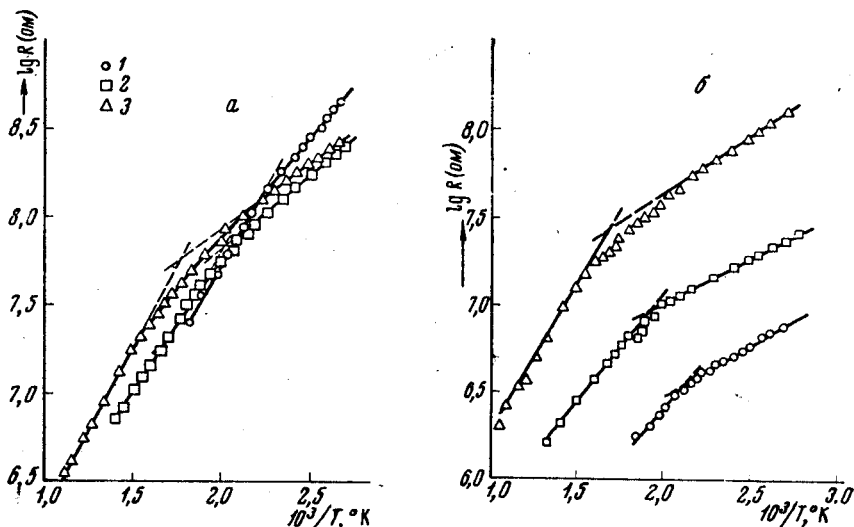
$$R = C \cdot \exp(Q/2kT)$$

Для тонких пленок график всегда состоит из двух прямолинейных участков. На рисунке а и б показан температурный ход сопротивления для пленок толщиной $7,2 \pm 0,2$ А, напыленных при различных температурах подложки.

Для всех пленок участок графика, соответствующий более высокой температуре, имеет больший наклон, а следовательно, и большую энергию активации. Форма графика в виде прямой с изломом означает, что при некоторой температуре при охлаждении изменяется значение констант Q и C активированного процесса проводимости в формуле. Для всех ультратонких, а следовательно, несплошных пленок независимо от температуры подложки в момент напыления этот излом происходит приблизительно при одинаковой температуре 200— 250°C .

Большое влияние на структуру и свойства танталовых пленок должно оказывать присутствие захваченных в процессе осаждения и последующей сорбции атомов остаточных газов (кислород, азот, влага, пары масел). В зависимости от концентрации посторонних атомов образуются твердые растворы или даже самостоятельные структурные фазы окислов, карбидов, нитридов. Однако если и произойдет окисление, то, вероятнее всего, будут образовываться низшие окислы, которые обладают

металлическими свойствами [6]. Вследствие перекрытия энергетических зон [7] проводимость таких соединений имеет металлический характер. Поэтому наличие самостоятельных фаз окислов и карбидов качественно не должно изменять картину проводимости в тонких пленках, и механизм проводимости, очевидно, будет определяться в основном особенностями структуры слоя. Различные гипотезы о механизме проводимости в ультратонких неплотных пленках рассмотрены в работах [8—14]. Автор работ [4, 5] предположил, что между гранулами существует так называемый полупроводниковый ковер, состоящий из смеси одиночных атомов металла, загрязнений и адсорбированных атомов остаточного газа. Проводимость осуществляется исключительно через прослойки «полупроводникового ковра». Две металлические



Зависимость сопротивления пленок толщиной 7,2 А от температуры после отжига:

1 — 250, 2 — 450, 3 — 650° С. Температура подложки при напылении: а — комнатная, б — 250° С

гранулы, соединенные полупроводниковой прослойкой, образуют два последовательных выпрямляющих контакта, которые работают один — в прямом, а другой — в обратном направлении.

С другой стороны, механизм проводимости может быть связан с поверхностными уровнями в запрещенной зоне материала подложки, или акцепторными уровнями, образованными на поверхности адсорбированным слоем остаточных газов.

В случае гипотезы «полупроводникового ковра» и особенно в последнем случае параметры проводимости должны определяться наличием или отсутствием адсорбированного слоя.

Сильное влияние обратимой адсорбции различных газов на сопротивление отмечалось в работе [3].

Адсорбированный слой, образующийся ниже некоторой температуры, может состоять не только из молекул остаточных газов, но и из молекул паров масла, которые, несмотря на вымораживание азотной ловушкой, всегда присутствуют в вакуумной камере в небольшом количестве. Существование излома на графиках зависимости $\lg R(1/T)$, полученных нами для танталовых пленок, можно объяснить обратимой адсорбцией.

Таким образом, адсорбция на поверхности пленки уменьшает энергию активации.

Некоторое различие температур излома кривых сопротивления, соответствующих отжигам при различных температурах, связано, вероятно, с зависимостью изменения формы гранул от температуры отжига.

Адсорбционный слой должен изменять как поверхностные уровни, если механизм проводимости связан с ними, так и свойства выпрямляющих контактов «полупроводникового ковра».

Как видно из рисунка, в результате отжигов необратимо меняется как величина энергии активации, которая иногда достигала 0,75 эв, так и предэкспоненциальный множитель. Это, вероятно, связано с необратимым изменением структуры, происходящим в результате поверхностной миграции во время отжига, когда атомы занимают наиболее энергетически выгодные позиции. Поверхностная миграция изменяет форму и величину гранул, их число, а также влияет на состав межгранулярных прослоек.

Литература

1. D. W. Pashly. *Advanc. Phys.*, 14, 327 (1965).
2. J. H. De-Boer, H. H. Kraak. *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 941 (1936).
3. N. Mostovych, B. Vodar. *Semi-Conducting Materials*, Butterworths Scient Publ., 1951.
4. A. Blane-Lapierre, N. Nifontoff. *J. Phys. et radium*, 17, 230 (1956).
5. N. Nifontoff. *Compt. rend.*, 239, 31 (1954).
6. Я. Г. Горощенко. *Химия ниобия и тантала*. Изд-во «Наукова думка», Киев, 1965.
7. В. А. Цхай, П. В. Гельд. *Ж. структ. химии*, 5, 275 (1964).
8. J. Frenkel. *Phys. Rev.*, 36, 1604 (1930).
9. N. Nifontoff. *Compt. rend.*, 236, 2486 (1953).
10. C. A. Neugebauer, M. B. Webb. *J. Appl. Phys.*, 33, № 1 (1962).
11. Д. Френкель. *Ж. физ. химии*, 9, 489 (1945).
12. Т. Е. Hartman. *J. Appl. Phys.*, 34, 943 (1963).
13. E. G. Darmais. *J. phys. et radium*, 17, 211 (1956).
14. В. А. Холмянский. *Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов*, вып. 24. Изд-во «Металлургия», М., 1965, стр. 190.

Гипроцветметобработка

Поступила
2 марта 1966 г.