

УДК 621.317

## ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ НАНОМЕТРОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ЧАСТОТЕ 10 ГГц

В. Г. Андреев<sup>1</sup>, В. А. Вдовин<sup>2</sup>, С. М. Пронин<sup>1</sup>, И. А. Хорин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Москва 119991, Ленинские горы, д.1, стр.2

<sup>2</sup>ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, Москва 125009, ул. Моховая, д.11, стр.7

<sup>3</sup>ФТИ РАН, Москва 117218, Нахимовский проспект д.36, к.1

Статья поступила в редакцию 16 ноября 2017 г.

**Аннотация.** Исследованы оптические коэффициенты ультратонких (1- 30 нм) пленок меди и платины на кремниевых и кварцевых подложках на частоте 10 ГГц. Пленки изготовлены методом магнетронного распыления. Измерения коэффициентов отражения и пропускания проводилось в волноводе с использованием согласованной нагрузки. В качестве дополнительного предложен резонаторный метод с подстраиваемым отражающим зеркалом. Коэффициенты отражения пленок, полученные обоими методами, согласуются между собой в пределах погрешности измерений. Сравнение с теоретическими расчетами, выполненными с использованием полуэмпирической модели, учитывающей зависимость проводимости пленки от толщины, показало, что проводимость пленок почти на порядок меньше, чем в объемном металле. Коэффициент отражения пленок платины очень мал, и только для толщин, превышающих 15 нм начинает подрастать. Проведен детальный анализ морфологии поверхности полученных пленок с помощью методов электронной микроскопии. Показано, что пленки меди с толщиной до 4 нм очень быстро окисляются на воздухе, в результате чего формируется стойкий слой окисла со сложной структурой. Однако начиная с толщины 4 нм, пленки проявляют металлические свойства, а их структура становится достаточно однородной. Пленки платины на подложке Si (100) растут по двумерному механизму. Зерна с увеличением толщины пленки приобретают коническую форму. При толщине

5 нм уже наблюдается структура зерен с четкими межзеренными промежутками. Дальнейшее увеличение толщины пленки приводит к росту зерен, однако пустоты между ними становятся шире, что снижает проводимость пленок.

**Ключевые слова:** оптические коэффициенты, волноводные измерения, ультратонкие пленки металлов, морфологическое строение.

**Abstract.** The optical coefficients of ultrathin (1-30 nm) films of copper, gold and platinum on silicon and quartz substrates at a frequency of 10 GHz are studied. The films are produced by magnetron sputtering. Measurements of the reflection and transmission coefficients were carried out in the waveguide using a matched termination. As an additional, a resonator method with a tunable reflecting mirror is proposed. The reflection coefficients of the films obtained by both methods agree with one another within the error of measurement. Theoretical calculations were performed using a semiempirical model that takes into account the dependence of the film conductivity on the thickness. It was shown that the conductivity of the films is almost an order of magnitude lower than in the bulk metal. The measured reflection coefficient of platinum films is very small, and only for thicknesses exceeding 15 nm it begins to grow. A detailed analysis of the morphology of the surface of the produced films was carried out using electron microscopy methods. It is shown that copper films with a thickness of up to 4 nm oxidize very rapidly in air, as a result of which a stable oxide layer with a complex structure is formed. However, starting from a thickness of 4 nm, the films exhibit metallic properties, and their structure becomes fairly homogeneous. Platinum films on the Si (100) substrate grow in a two-dimensional manner. Grains become conical with increasing the thickness of the film. At a thickness of 5 nm, a grain structure with clear intergranular gaps is already observed. A further increase in the thickness of the film leads to an increase in the grains, but the voids between them become wider, which reduces the conductivity of the films.

**Key words:** optical coefficients, waveguide measurements, ultrathin films of metals, morphological structure.

## 1. Введение

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими пленками нанометровой толщины возникает размерный эффект, проявляющийся в аномально большом поглощении падающего излучения [1]. Этот эффект проявляется наиболее заметно при толщине пленки сравнимой с длиной свободного пробега электронов проводимости материала пленки. Большинство работ по исследованию особенностей взаимодействия тонких пленок с электромагнитным излучением выполнено в видимом и ближнем ИК диапазонах [2-4]. Коэффициенты отражения, прохождения и поглощения волн на частоте 37.5 ГГц для алюминиевых нанометровых пленок на кварцевой подложке исследованы в работе [5]. Оптические коэффициенты пленок хрома нанометровой толщины, синтезированных на кварцевой подложке, в диапазоне частот 0,1 ГГц – 1 ГГц были исследованы в работе [6]. При этом было замечено, что при малых толщинах пленки теоретические и экспериментальные зависимости могут иметь значительные расхождения, что можно было объяснить несоответствием проводимости материалов пленки табличным значениям. В работе [7], например, использовался подгоночный параметр для феноменологической модели зависимости проводимости от толщины пленки, заключающийся в том, что линейная зависимость отношения толщин пленки заменялась на квадратичную, что позволяло получить соответствие экспериментальных и теоретических результатов.

Исследование особенностей проводимости металлических нанометровых пленок возможно тремя способами:

- измерение локальной проводимости пленок с помощью ближнеполевого СВЧ микроскопа [8];
- определение интегральной проводимости по измерениям оптических коэффициентов в волноводе [9]
- расчет проводимости пленок с помощью квантово-механического подхода [10].

В данной работе исследуются оптические коэффициенты различных пленок (меди, платины) с толщинами от 0.5 нм до 30 нм, напыленных на кварцевые стекла толщиной 2 мм на частоте 10 ГГц.

## 2. Методика измерений

Ультратонкие пленки металлов на кварцевые подложки и подложки Si(100) напылялись в вакууме методом магнетронного распыления. Формирование пленок Cu производилось в установке Leybold Z-550, формирование пленок Pt – в установке Balzers SCD 050. Перед помещением в вакуумную камеру подложки травились в 10%-ном растворе пероксида водорода, промывались дистиллированной водой и сушились продувкой азотом. Камеру вакуумировали до базового давления  $1 \times 10^{-5}$  мбар перед осаждением пленок Cu и  $2 \times 10^{-2}$  мбар - перед осаждением пленок Pt. Мишень Cu распылялась в Ag при давлении  $4 \times 10^{-3}$  мбар, а мишень Pt распылялась в Ag при давлении  $6 \times 10^{-2}$  мбар. Пленки меди осаждались из мишени чистоты 99.999% с помощью магнетронного распыления на постоянном токе при мощности 100 Вт и расстоянии мишень-подложка около 6 см. Во время осаждения подложки вращали со скоростью 4 об/мин, чтобы получить однородное качество и толщину пленки по всей площади поверхности. Пленки Pt осаждались при напряжении 420 В и ионном токе около 1.5 мА. Толщина пленок Cu, полученных на подложках из кварца и Si, составляла 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10, 20 и 30 нм. Толщина пленок Pt составляла 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10, 15, 20 нм.

Морфология поверхности полученных пленок контролировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra 55.

Для измерения оптических коэффициентов за основу взят метод, примененный в работе [5]. В отличие от предыдущих исследований, вместо панорамного измерителя P2-67, работающего на частоте 37.5 ГГц, в настоящей работе для измерения оптических коэффициентов используется двухпортовый векторный анализатор электрических цепей R&S®ZVA 24, работающий в диапазоне 8 - 12 ГГц.

Общая схема измерения коэффициента прохождения показана на рис.1.

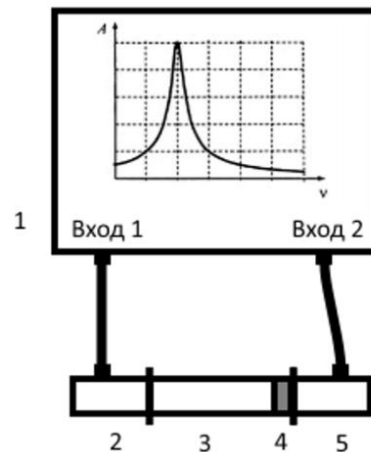


Рис. 1 – а) экспериментальная схема для измерения коэффициента прохождения: 1 – анализатор ZVA 24, 2, 5- КВП, 3 – волновод, 4 – образец; б) общий вид волновода, состыкованного с КВП.

Измеряемый образец (4) – кварцевая подложка с напылённой металлической плёнкой, устанавливается внутри волновода (3). Подложка имела форму прямоугольника со сторонами  $22.8 \times 9.9$  мм, что соответствовало внутреннему размеру волновода. Подложка плотно и без зазоров входила в волновод, что исключало возможные погрешности измерений, связанных с неоднородностями отражения вблизи краев. При установке в волновод пленка ориентировалась в сторону падающей волны. Сигнал с входа 1 анализатора через коаксиально-волноводный переход (КВП) (2) проходит по волноводу с образцом и через КВП (5) поступает на вход 2.

Коэффициент отражения пленок измерялся двумя разными методами. Общий вид схемы измерений коэффициента отражения показан на рис.2.

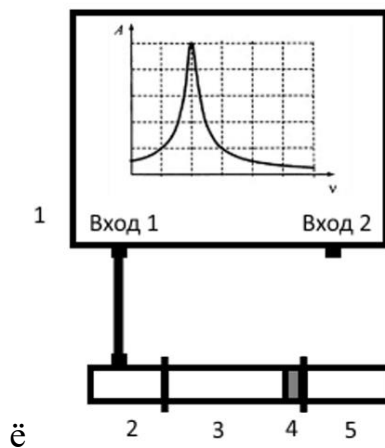


Рис.2 – а) экспериментальная схема измерения коэффициента отражения: 1 – анализатор ZVA 24, 2- КВП, 3 – волновод с образцом 4, 5– согласованная нагрузка (вариант I), либо поршень (вариант II); б) общий вид волновода с установленным образцом и присоединенными КВП и отражающим поршнем (измерения по схеме варианта II).

Обе схемы измерений отличались только окончательным устройством – согласованная нагрузка или отражающий поршень. Измерение коэффициента отражения по варианту I с согласованной нагрузкой соответствовало схеме, реализованной в работе [5]. Согласованная нагрузка обеспечивала отсутствие отражений, и можно было с определенной точностью считать, что на вход анализатора в режиме  $S_{11}$  поступает сигнал только от испытуемого образца.

В схеме варианта II, который был предложен в работе [11], используется волноводный резонатор с металлическим зеркалом в виде подвижного поршня, позволяющего регулировать длину резонатора так, чтобы добиваться 100% отражения падающей волны. Последовательность измерений при этом следующая. В волноводный резонатор перед подвижным зеркалом устанавливается кварцевая подложка без напыления. На фиксированной частоте в диапазоне 8 – 12 ГГц поршень устанавливается на расстояние, при

котором амплитуда отраженного сигнала максимальна. Затем чистая подложка убирается, и на её место устанавливается подложка с напыленной пленкой. Наличие пленки изменяет фазу отраженной волны, что приводит к уменьшению амплитуды сигнала на входе анализатора.

Обработка результатов осуществляется следующим образом. В соответствии со схемами рис.1 и рис.2 с входа 1 анализатора ZVA снимается отраженный сигнал  $S_{11}$ , а с входа 2 - прошедший сигнал  $S_{21}$ . Полученные амплитуды сигналов нормируются и рассчитываются коэффициенты отражения  $R$  и прохождения  $T$ . Для варианта I с согласованной нагрузкой  $T$  и  $R_1$  определяются по соответствующим формулам:

$$T = \left( \frac{S_{21}}{S_{210}} \right)^2 \quad (1)$$

$$R_1 = \left( \frac{S_{110} - S_{11}}{S_{\infty} - S_{110}} \right)^2, \quad (2)$$

где  $S_{110}$  и  $S_{210}$  – амплитуды соответственно отражённого и прошедшего сигналов для подложки без напыления,  $S_{\infty}$  - амплитуда отражённого сигнала от металлической подложки.

Для варианта II с подвижным поршнем коэффициент отражения  $R_2$  определяется следующим образом:

$$R_2 = \left( \frac{S_{11} - S_{110}}{S_{110}} \right)^2. \quad (3)$$

Коэффициент поглощения  $A$  рассчитывался по формуле:  $A = 1 - R - T$ .

### 3. Экспериментальные результаты

На рис.3 показаны экспериментальные зависимости (символы) оптических коэффициентов  $T_1$ ,  $R_1$  и  $A_1$  (вариант I с поглощающей нагрузкой), полученные для пленок меди на кварцевой подложке.

Как видно из графика, плёнка почти прозрачна для излучения на частоте 10GHz до толщины 4 нм. Дело в том, что пленки меди с толщиной до 4 нм очень быстро окисляются на воздухе, в результате чего формируется стойкий слой окисла со сложной структурой. В частности, пленка меди толщиной 3 нм в

результате хранения на воздухе оказывается практически полностью (на 98.5%) окислена. Однако начиная с толщины 4 нм, пленки проявляют металлические свойства, а их структура становится достаточно однородной.

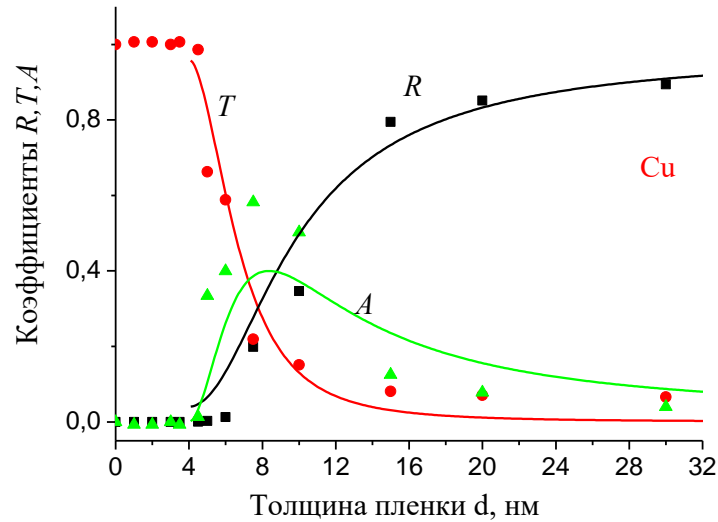


Рис.3 Зависимости оптических коэффициентов пленок меди от её толщины. Измерения с поглощающей нагрузкой (Вариант I). Символами показаны экспериментальные данные, линиями – теоретически рассчитанные значения.

Если учесть эти особенности (не учитывать окисленные пленки с толщиной до 4 нм), то можно построить предполагаемые теоретические зависимости и сравнить их с экспериментальными данными (рис.3).

Теоретические кривые, показанные на рис.3 рассчитаны по формулам (4):

$$R = \frac{\left( (n_3 - n_1) + 2 \frac{d}{b} \right)^2}{\left( (n_3 + n_1) + 2 \frac{d}{b} \right)^2}, \quad T = \frac{4n_1n_3}{\left( (n_3 + n_1) + 2 \frac{d}{b} \right)^2}, \quad A = \frac{8 \frac{d}{b} n_1}{\left( (n_3 + n_1) + 2 \frac{d}{b} \right)^2}, \quad (4)$$

где  $d$  – толщина пленки,  $b = c / 2\pi\sigma$ ,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\sigma$  – удельная проводимость пленки по постоянному току,  $n_1 = 1$  (воздух) и  $n_3 = 1.5$  (кварцевое стекло) – показатели преломления диэлектрических сред, соответственно, до и после пленки,  $l_0$  – средняя длина свободного пробега ( для меди  $l_0 = 42$  нм).



Использовали модельную зависимость проводимости тонкой металлической пленки от ее толщины:

$$\sigma = \sigma_0^* \frac{d}{2 l_0} \left( 1 + \ln \left( \frac{l_0}{d} \right) \right) \quad (6)$$

Здесь величина проводимости  $\sigma_0^*$  объемного металла является, вообще говоря, подгоночным параметром, поскольку при малых толщинах пленок проводимость в значительной степени определяется их неоднородной структурой. Для объемного металла значение проводимости  $\sigma_0 = 5.9 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ . Однако для получения удовлетворительного соответствия расчетов с измеренными значениями необходимо брать значение проводимости в 7 раз меньше. Кривые, показанные на рис. 3 получены для  $\sigma_0^* = 0.8 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ . Отметим, что пленки толщиной менее 3.5 – 4 нм практически прозрачны для СВЧ излучения. И теоретические зависимости начинают работать, начиная именно с таких толщин.

При измерении коэффициента отражения по схеме варианта II с отражающим поршнем было обнаружено, что при толщине пленки меди, превышающей 5 нм происходит скачок фазы на 90 градусов, что приводит к неоднозначности определения коэффициента  $R$ . Это иллюстрирует рис.4.

Чтобы избежать неоднозначности в определении оптических коэффициентов за счет скачкообразного изменения фазы при сравнительно больших толщинах пленок, было решено сделать разные калибровки. Для пленок с толщиной до 5 нм калибровка осуществлялась по подложке без напыления, а при относительно толстых пленках (20-30) нм калибровка осуществлялась по подложке с пленкой 30 нм. Результаты измерений с разными калибровками и сравнение с измерениями с согласованной нагрузкой показаны на рис. 5.

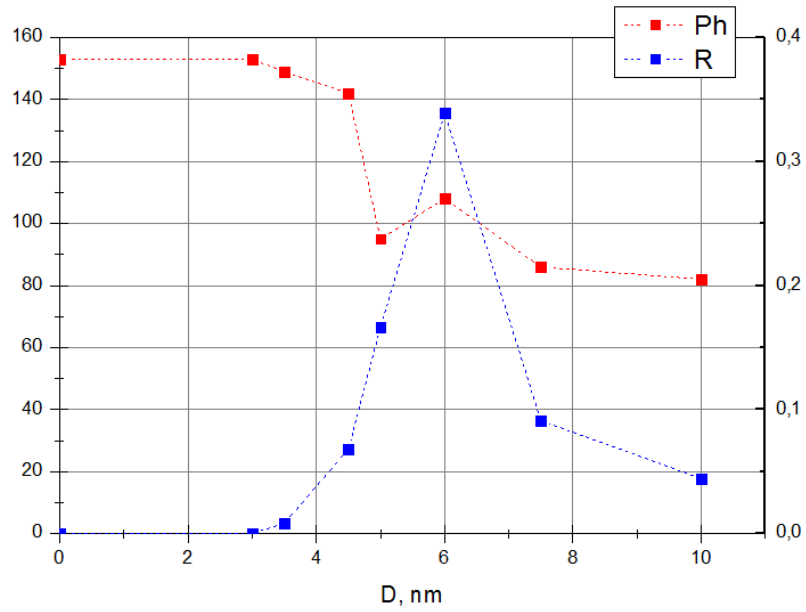


Рис.4. Зависимости фазы отраженного сигнала и коэффициента отражения пленок меди от толщины.

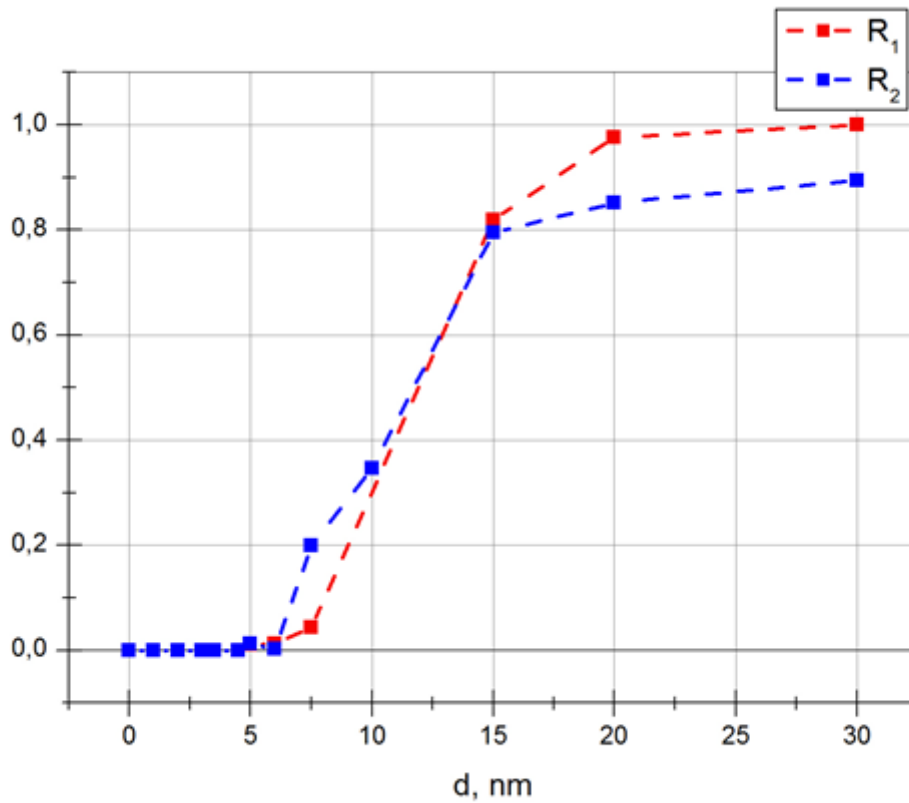


Рис.5. Сравнение результатов измерений коэффициента отражения пленок 2-мя методами.  $R_1$  – измерения с поршнем.  $R_2$  – измерения с согласованной нагрузкой.

Детальное исследование морфологического строения синтезированных поверхностей было проведено на примере пленки из платины. В микроэлектронике платина широко используется в качестве материала для изготовления металлических элементов, которые должны выдерживать окисление. Было предположено, что тонкие пленки Pt растут на поверхности а-С по двумерному механизму [12]. Позже это получило подтверждение: коалесценция зерен Pt начинается при 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]. Этот вывод сделан по измерению электрического сопротивления «in situ» в процессе осаждения пленок методом магнетронного распыления в условиях высокого предварительного вакуума. Такие особенности роста пленок платины должны отразиться на поведении оптических коэффициентов.

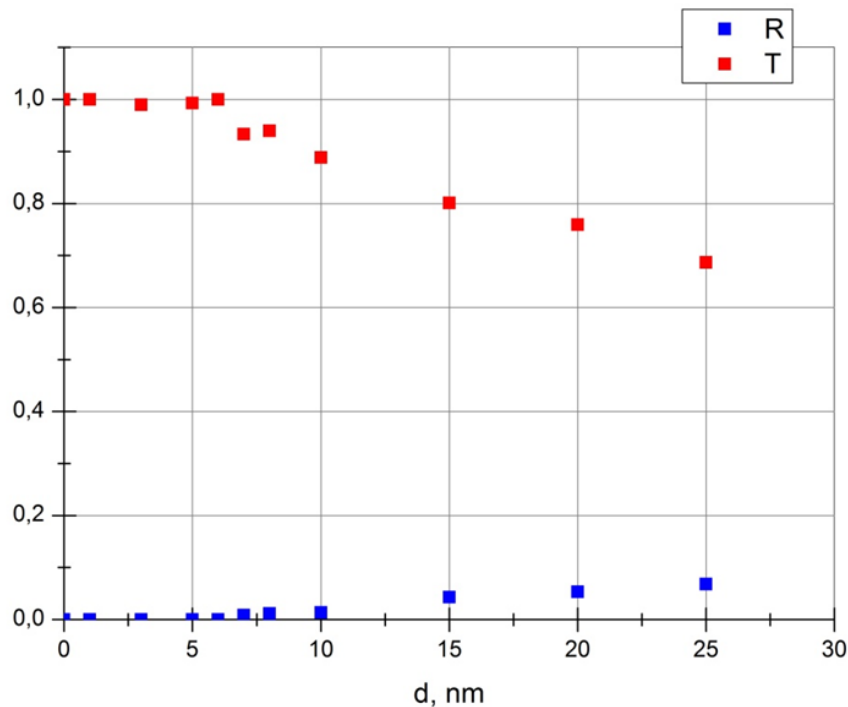
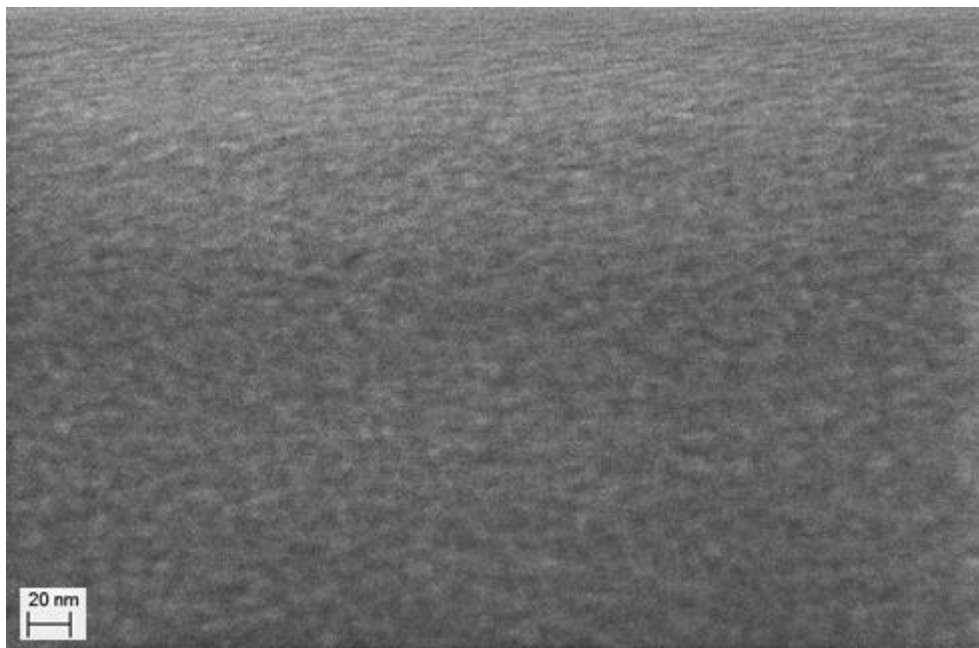


Рис.6. Зависимость коэффициента отражения и прохождения платиновой пленки в зависимости от толщины.

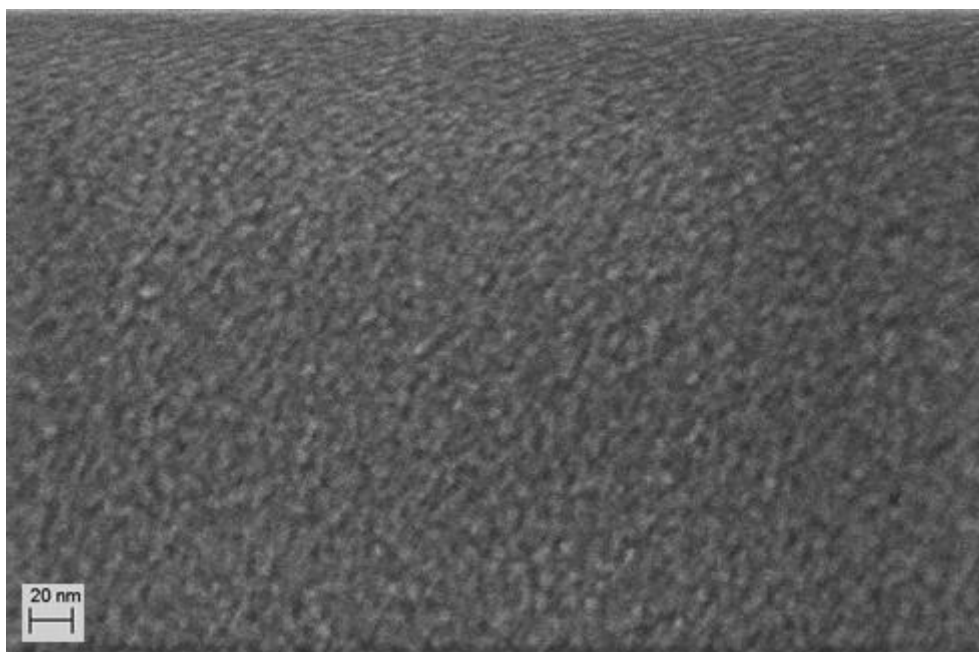
Результаты измерений оптических коэффициентов пленки из платины показаны на рис.6. Измерения проводились с использованием согласованной

нагрузки, поскольку никаких особенностей поведения фазы сигнала для пленок с толщиной до 25 нм обнаружено не было.

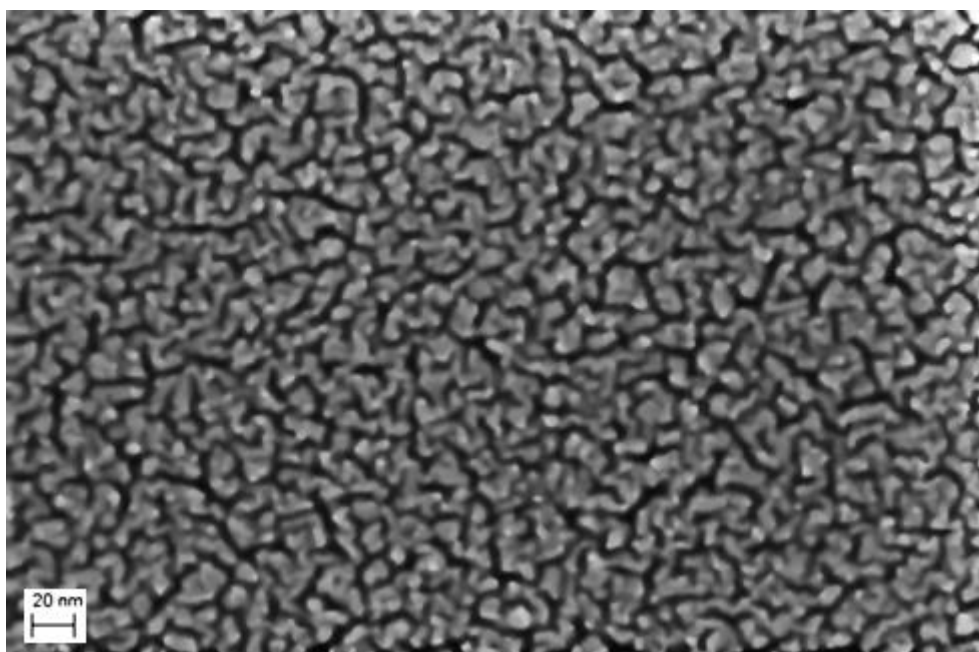
Коэффициент отражения пленок платины очень мал, и только для толщин, превышающих 15 нм, начинает подрастать. Для толщины 25 нм  $R_1 = 0.09$ .



1 нм



3 нм



10 нм

Рис.7. РЭМ изображения высокого разрешения осажденных на Si (100) подложки пленок Pt толщиной: а) 1 нм; б) 3 нм; в) 10 нм.

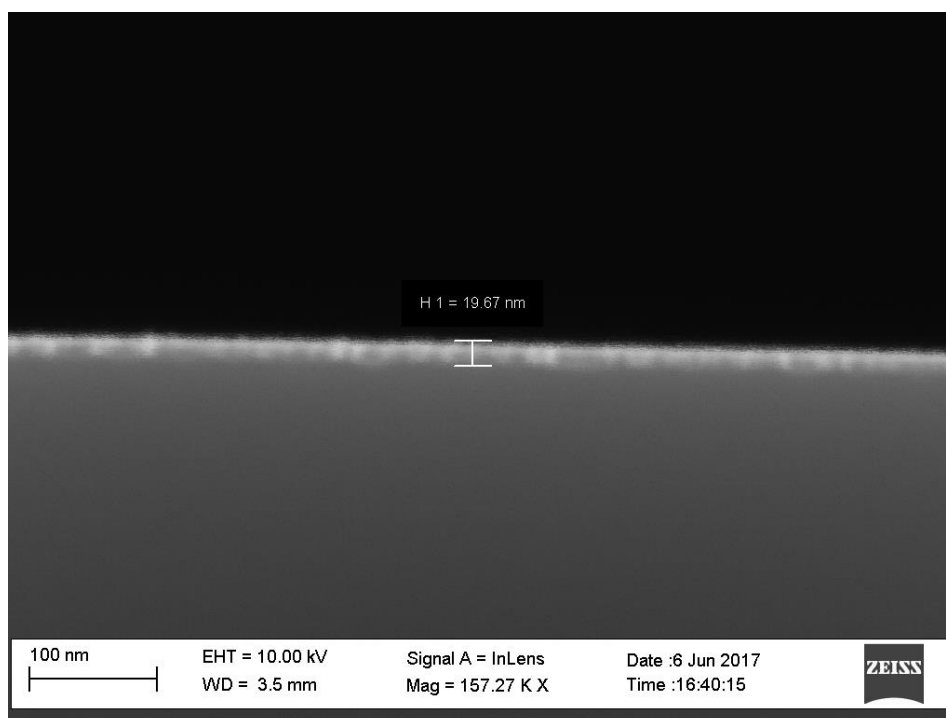


Рис.8. РЭМ изображение скола образца с пленкой Pt толщиной 20 нм на подложке Si (100).

На рис.7 продемонстрирована эволюция пленок Pt, осажденных на подложки Si (100), по мере увеличения их толщины. При толщине пленки 1 нм

выделяются отдельные зерна Pt, которые начинают срастаться при толщине пленки 3 нм. При толщине 5 нм уже наблюдается структура зерен с четкими межзеренными промежутками. Дальнейшее увеличение толщины пленки приводит к росту зерен, однако пустоты между ними становятся шире. Можно предположить, что это обусловлено конической формой зерен Pt. Таким образом, пленки Pt действительно растут по двумерному механизму.

На сколе (рис.8) отчетливо видна неоднородная структура (рыхлость) пленки платины толщиной 20 нм. Межзеренные границы приводят к существенному снижению проводимости пленки, что приводит к низким значениям отражения СВЧ волн пленками с толщинами 10 -20 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-07-01246.

### Литература

1. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H. The theory of anomalous skin effect in metals. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 1948. Vol. 195. No. 1042. p. 336-364. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0123>
2. R.S. Sennett, G.D. Scott. The Structure of Evaporated Metal Films and Their Optical Properties. *Journal of the Optical Society of America*, 1950, Vol. 40, Issue 4, pp. 203-211. DOI: <https://doi.org/10.1364/JOSA.40.000203>
3. P. F. Henning et.al. Infrared Studies of the Onset of Conductivity in Ultrathin Pb Films. *Phys. Rev. Lett.* 1999, Vol. 83, Issue 23, pp .4880-4883. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.4800>
4. D. P. Arndt et. al. Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials. *Applied Optics*, 1984, Vol. 23, No. 20, pp. 3571-3596. DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.23.003571>
5. В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, П.С. Воронов. Экспериментальное исследование поглощения волн миллиметрового диапазона в тонких металлических пленках. *Письма в ЖТФ*. 2003. Т.29. №.22. С. 68-74.

6. Андреев В.Г., Ангелуц А.А., Вдовин В.А., Лукичев В.Ф. Спектральные характеристики пленок хрома нанометровой толщины в терагерцовом диапазоне частот *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. Вып.4. С. 52-60.
7. В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, П.С. Воронов. Исследование оптических коэффициентов тонких металлических пленок в миллиметровом диапазоне длин волн. *Известия Академии Наук. Серия Физическая*. 2003. Т. 67. № 12. С. 1763-1766
8. В.И. Фролов, В.А. Вдовин, В.Г. Андреев. Ближнеполевой СВЧ микроскоп для измерения проводимости тонких металлических пленок. *Ученые Записки Физического Факультета*, № 5, 165412-1 - 165412-4, (2016).
9. I. Khorin, N. Orlikovsky, A. Rogozhin, A. Tatarintsev, S. Pronin, V. Andreev, and V. Vdovin. Experimental study of optical coefficients of nanometer-thick copper and gold films in microwave frequency range. *Proc. SPIE 10224*, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016, 1022407 (December 30, 2016); Doi: <https://doi.org/10.1117/12.2266504>
10. K.M. Tsysar, V.G. Andreev, V.A. Vdovin. Effective optical constants of silver nanofilms calculated in wide frequency range. *Proc. SPIE 10224*, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2016, 1022408 (December 30, 2016); Doi: <https://doi.org/10.1117/12.2267083>
11. Y. Poo, R. Wu, X. Fan, and J. Q. Xiao. Measurement of ac conductivity of gold nanofilms at microwave frequencies. *Review of Scientific Instruments*. 2010, Vol. 81, 064701 DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3436450>
12. S. Xu, B.L. Evans, D.I. Flynn, C. En. The study of island growth of ion beam sputtered metal films by digital image processing. *Thin Solid Films*, 1994. Vol. 238. pp. 54-61. DOI: 10.1016/0040-6090(94)90648-3
13. Agustsson, J.S. Electrical resistivity and morphology of ultra thin Pt films grown by dc magnetron sputtering on SiO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2008. Vol. 100. 082006. pp. 1-4. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/8/082006>

**Ссылка на статью:**

В. Г. Андреев, В. А. Вдовин, С. М. Пронин, И. А. Хорин. Измерение оптических коэффициентов нанометровых металлических пленок на частоте 10 ГГц. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №11. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/nov17/17/text.pdf>