

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 72.10.Fk, 73.23.-b, 73.25.+i, 73.40.-c, 73.50.Lw, 73.61.At, 85.40.Xx

Вплив сурфактантних підшарів германію субатомної товщини на структуру та низькотемпературну термо-е.р.с. ультратонких плівок золота та міді

Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, Д. С. Леонов*, Я. А. Пастирський

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна
*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Досліджено структуру та електричні властивості плівок золота та міді, нанесених в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів $P < 10^{-7}$ Па) на поверхню оплавленого полірованого скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною в декілька атомних шарів. Використано раніше запропоновану авторами методику формування металевих плівок із попередньо заданими середніми лінійними розмірами кристалів, величина яких у площині, паралельній підкладці, не залежить від товщини плівки металу, а визначається параметрами підшару германію. Результати дослідження електропровідності та термоелектрорушійної сили пояснено на основі сучасних модельних уявлень про перенесення заряду в зразках обмежених розмірів.

Исследованы структура и электрические свойства плёнок золота и меди, сформированных в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P < 10^{-7}$ Па) на поверхности оплавленного полированного стекла, предварительно покрытой подслоем германия массовой толщиной в несколько атомных слоев. Использована ранее предложенная авторами методика приготовления металлических плёнок с наперед заданными средними линейными размерами кристаллитов, величина которых в плоскости, параллельной подложке, не зависит от толщины пленки металла, а определяется параметрами подслоя германия. Результаты исследования электропроводности и термоэлектродвижущей силы описаны на основе современных модельных представлений о переносе заряда в образцах ограниченных размеров.

The structure and electrical properties of thin gold and copper films deposited under ultra high vacuum conditions on glass surface and on glass surface

with predeposited germanium sublayer are investigated. The early-proposed method of thin film fabrication allows grain formation with predicted sizes, which depend on only germanium layer parameters. Experimental data for electrical conductivity and differential thermal electromotive force of thin metal films are explained in the framework of modern theories of electron transport phenomenon in samples of limited sizes.

Ключові слова: ультратонкі металеві плівки, поверхневе та зерномежове розсіювання, напівпровідникові підшари субатомної товщини, електропровідність, термоелектрорушійна сила.

(Отримано 1 квітня 2013 р.; остаточн. варіант — 31 травня 2013 р.)

1. ВСТУП

Вивчення електронної структури та електричних властивостей ультратонких металевих плівок протягом тривалого часу є актуальною проблемою (див. огляд [1]), оскільки дослідження цих властивостей дуже важливе для опису на мікроскопічному рівні особливостей перенесення заряду в нанорозмірних електронних пристроях та для розвитку сучасних уявлень про фундаментальні властивості поверхні твердих тіл. Дослідження явищ перенесення заряду в електрично суцільних металевих плівках дозволяє одержати надійну інформацію про характер релаксації носіїв струму при їхньому розсіюванні зовнішніми поверхнями плівки та межами зерен (кристалітів). Оскільки зонна енергетична структура плівки золота і міді ідентична електронній будові масивного металу, принаймні, від товщин у 4–5 атомних шарів [2, 3], залежності кінетичних коефіцієнтів плівок цих металів від товщини плівки можна описувати за допомогою напівкласичних моделей, які враховують геометричне обмеження середньої довжини вільного пробігу носіїв статичними дефектами (межі зерен) [4]. Ці теорії побудовані для Зоммерфельдового металу вільних електронів, а тому можуть добре пояснити властивості плівок золота і міді. Мета проведеного дослідження — підтвердити придатність уявлень згаданої у [4] теорії для пояснення електричних властивостей суцільних плівок аж до товщин у декілька атомних шарів.

2. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

У даній роботі використана експериментальна методика, яка використовувалась у наших попередніх роботах [1, 5–8]. Вивчено вплив поверхневого та зерномежового розсіювання електронів на низькотемпературні питомий опір ρ , температурний коефіцієнт опору β та диференціальну термо-е.р.с. S свіжонанесених на охолоджену до 78 К підкладку та термостабілізованих за кімнатної температури

плівок золота та міді. Виміри проведено для температур $T_1 = 78$ К (температура зрідженого азоту) та $T_2 = 90$ К (температура зрідженого кисню) у відпаяних скляних експериментальних приладах. В якості підкладки використано оплавлене поліроване скло, на яке безпосередньо перед нанесенням металу конденсували підшар германію масовою товщиною в декілька атомних шарів. Зауважимо, що плівки германію невеликих товщин, сформовані на охолодженій до 78 К поверхні скла, є аморфними і не сприяють орієнтованій кристалізації приготованих на їхній поверхні плівок металів. Інші деталі методики препарування і вимірювання електропровідності та термо-е.р.с. плівок описані у [5–8].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розмірні залежності питомого опору ρ , температурного коефіцієнту опору β , диференціальної термо-е.р.с. S відносно платинового електрода плівок золота і міді, нанесених на підшар Ge, якісно подібні до розмірних залежностей, отриманих для плівок згаданих металів, сформованих на поверхні скла [5, 6]. На рисунку 1 показано розмірні залежності питомого опору ρ та термо-е.р.с. S свіжонанесених плівок золота відносно платини при температурі 78 К. Подані на рис. 1, а залежності ліанеризуються при їхньому перерахунку до вигляду $\rho(d)d = f_1(d)$, $\Delta S(d)d = f_2(d)$ (рис. 1, б). Відхилення від лінійності показаних на рис. 1, б залежностей спостерігаються при товщинах плівок менших за 10 нм. Аналогічні розмірні залежності отримано для $T = 90$ К (див. таблицю).

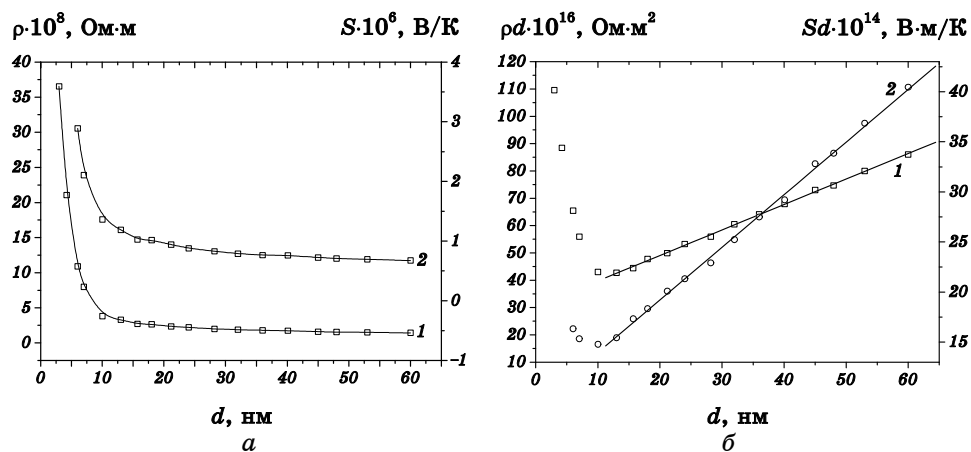


Рис. 1. Розмірні залежності ρ (крива 1) і S (крива 2) (а) та $\rho d = f_1(d)$ (крива 1) і $\Delta S d = f_2(d)$ (крива 2) (б) свіжонанесених ($T = 78$ К) плівок золота, осаджених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм.

ТАБЛИЦЯ. Кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду свіжонанесених (1, 2, 5, 6) і термостабілізованих при 273 К (3, 4, 7, 8) плівок золота і міді, нанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм.

№	Метал	T , К	$\rho_{\infty} \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_{\infty} \cdot 10^3$, К ⁻¹	S_{∞} , мкВ/К	λ , нм	h , нм
1	Au	78	1,29	6,3	0,43	65	4
2		90	1,42			60	
3		78	0,91	7,9	0,53	92	
4		90	1,10			77	
5	Cu	78	1,85	7,7	0,43	42	4
6		90	1,90			94	
7		78	0,82	3,6	0,65	96	
8		90	0,84			41	8

Залежності подібного вигляду отримано також для свіжонанесених на поверхню підшару германію плівок міді, а також плівок золота і міді, нанесених на підшар германію при $T = 78$ К і термостабілізованих прогрівом при $T = 293$ К. Параметри перенесення заряду в плівках знайдено за допомогою наближеного виразу теорії Намба [3]:

$$\rho(d) = \rho_{\infty} [1 - (h/d)^2]^{-1/2} \left\{ 1 + 3\lambda [1 - (h/d)^2]^{-1} / (8d) \right\}, \quad (1)$$

де ρ_{∞} — питома провідність плівки нескінченної товщини, λ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму, h — середня амплітуда макроскопічних поверхневих неоднорідностей. Розрахунки величин ρ_{∞} , β_{∞} , λ та S_{∞} (термо-е.р.с. плівки нескінченної товщини, див. нижче) є коректними у тих випадках, коли морфологія плівки не змінюється із зміною її товщини. Непрямим доказом правомірності цих розрахунків є лінійність залежностей, показаних на рис. 1, б. Результати розрахунків параметрів ρ_{∞} , S_{∞} , λ і h для свіжосформованих та термостабілізованих плівок золота і міді, нанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм, наведено в таблиці. Отримані з експериментальних даних величини ρ_{∞} , β_{∞} , S_{∞} і λ відрізняються від аналогічних характеристик масивного металу внаслідок високої дефектності будови дрібнокристалічної плівки. Основним статичним дефектом у плівці є межі зерен (кристалітів), на яких розсіюються носії струму. Величину S_{∞} розраховано за допомогою виразу теорії Юсті–Колера [3]:

$$\Delta S(d) = |S_{\infty} - S| = \frac{3\pi^2 k_B^2 \lambda T(1-p)}{8e\epsilon_F d} U = 9,2 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda T(1-p)}{\epsilon_F d} U, \quad (2)$$

де k_B — стала Больцмана, ϵ_F — енергія Фермі металу, p — коефіцієнт

дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму (в дрібнокристалічній плівці $p = 0$, розсіювання повністю дифузне), U — параметр, що характеризує енергетичну залежність довжини вільного пробігу. У моделі металу Зоммерфельда $U = 2$. У випадку досліджених нами плівок золота і міді отримано значення U близькі до 2 (для плівок золота $U = 2,2$, а для плівок міді $U = 2,1$).

Врахування впливу зерномежового розсіювання на перенесення заряду в плівці можна здійснити за допомогою виразу теорії Тельє–Тоссе–Пішар [4]:

$$\frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} \cong 1 + \frac{3\lambda_0}{D} \frac{1-t}{1+t}, \quad (3)$$

у якому ρ_0 — питомий опір масивного зразка металу, λ_0 — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному металі, D — середній лінійний розмір кристалітів у плівці, t — ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв у плівці. Величина λ_0 пов'язана з λ , яка характеризує плівку, співвідношенням $\lambda = \lambda_0 f(\alpha)$, де $f(\alpha)$ — зерномежова функція Майадаса–Шацкеса [4]: $f(\alpha) = 1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1-1/\alpha)$, $\alpha = 2\lambda_0(1-t)/[D(1+t)]$. Скористаємось виразом (3) для кількісного опису електропровідності відпалених плівок золота і міді, для яких у результаті дослідження структури за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії та скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) отримано наступне: середній лінійний розмір зерна у відпаленій плівці золота, нанесеній на підшар германію товщиною 0,5 нм, становить $D = 16$ нм, а у плівці міді — $D = 15$ нм. Середня амплітуда поверхневих неоднорідностей у плівках золота і міді відповідно 8 нм та 7 нм. Зауважимо, що отримані за допомогою СТМ величини добре узгоджуються з величинами h , визначеними з розмірних залежностей питомого опору плівок і наведеними в таблиці, а величина $D \cong 2h$. Вважатимемо, що дане співвідношення між h і D зберігається і для свіжонанесених плівок. У цьому випадку середні лінійні розміри кристалітів у свіжонанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм плівках золота становитимуть $D = 7$ нм, а у плівках міді — $D = 8$ нм. Величина $h \cong 4$ нм для плівок обох металів. Зерномежове розсіювання в плівках золота характеризується ймовірністю міжзеренного тунелювання $t = 0,80-0,85$, а у плівках міді $t = 0,70-0,75$.

Розмірні залежності питомого опору, температурного коефіцієнта опору та термо-е.р.с. плівок золота і міді отримано і для плівок цих металів, нанесених на поверхню підшарів германію більших товщин. У цих випадках формувалися шари металів, лінійні розміри кристалітів D у яких були меншими, ніж у шарах, нанесених на підшар германію товщиною 0,5 нм. Із зменшенням розмірів кристалітів поява металевого характеру електропровідності спостерігалася при менших товщинах плівки металу.

Для прикладу на рис. 2 показані розмірні залежності низькотем-

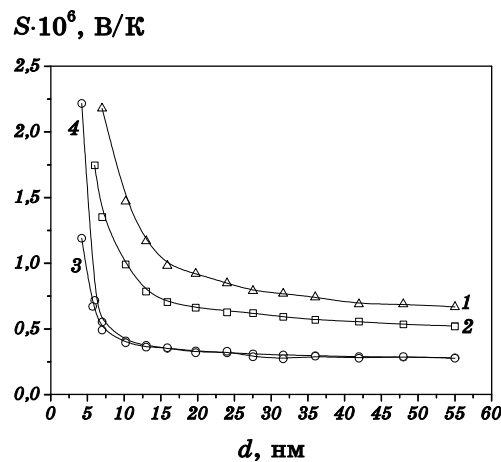


Рис. 2. Розмірні залежності низькотемпературної ($\Delta T = 78\text{--}90\text{ K}$) термо-е.р.с. S плівок золота, свіжонанесених на скло (1) та підшари германію масовою товщиною 0,5 нм (2), 3 нм (3) і 5 нм (4).

пературної термо-е.р.с. S плівок золота, свіжонанесених на чисту поверхню скла (1) та поверхню підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм (2), 3 нм (3), та 5 нм (4). Видно, що перехід від скляної підкладки до підкладок з нанесеним підшаром германію призводить (внаслідок зменшення коагуляції зародків кристалізації металу) до зменшення величини термо-е.р.с. плівок золота (аналогічно і для плівок міді). Схожий вплив має і збільшення товщини підшару германію від 0,5 до 3 нм (подальше зростання товщини підшару германію практично не впливає на термо-е.р.с. досліджених плівок з товщинами $d \geq 10$ нм). Крім того, за рахунок зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів (при зростанні величини d) зменшується діапазон зміни значень термо-е.р.с. при зміні типу поверхні (товщини підшару германію), на яку наноситься шар металу.

Показані на рис. 2 результати якісно подібні до результатів, проаналізованих вище, однак кількісне узгодження експериментальних розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів з теоретичними залежностями суттєво погіршується в області малих масових товщин ($d < 5$ нм для свіжонанесених плівок та $d < 10$ нм для термостабілізованих плівок [1]). Це зумовлене низкою факторів. Зокрема в плівках малих товщин ($d < 10$ нм) спостерігаються окремі тріщини і розриви. Ці особливості структури призводять до відхилень будови реальної плівки від модельних уявлень, покладених в основу теорії перенесення заряду. Крім того, реальна товщина плівки є більшою за масову, оскільки розподіл речовини стає неоднорідним за рахунок виникнення порожнин в матеріалі плівки. В області малих товщин зростає також відносна похибка вимірювання масової товщини плівки за

допомогою п'езокварцового вібратора: товщина плівки не на багато перевищує поріг чутливості та абсолютну похибку вимірювань при використанні даного методу. Принциповою складністю в діапазоні малих товщин є також необхідність врахування поступового переходу від квазікласичних механізмів перенесення заряду до квантових механізмів [1].

Зауважимо, що для електрично суцільних плівок золота і міді пояснення розмірних ефектів у перенесенні заряду достатньо коректно може бути дано на основі квазікласичних моделей розмірних явищ для металу Зоммерфельда.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження низькотемпературних електропровідності та термо-е.р.с. плівок золота і міді, нанесених на сурфактантні підшари Ge субатомної товщини, показало, що за рахунок зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів зменшуються діапазони зміни електроопору та термо-е.р.с. плівок при зростанні їх товщини.

Встановлено, що експериментальні розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів електрично суцільних плівок золота та міді можна достатньо коректно описати за допомогою квазікласичних моделей класичного та внутрішнього розмірних ефектів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, № 2: 1001 (2010).
2. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *ФХТТ*, **10**, № 2: 295 (2009).
3. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *ФХТТ*, **10**, № 3: 586 (2009).
4. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 521 (2001).
5. З. В. Стасюк, Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, Н. С. Колтун, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 3: 513 (2011).
6. Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 4: 505 (2011).
7. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 301 (2012).
8. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 4: 469 (2012).