

# Влияние полупроводникового покрытия на электроперенос в аморфных и кристаллических пленках металлов

В.М. Кузьменко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина  
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина  
E-mail: mlazareva@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 15 февраля 2008 г.

Исследовано влияние аморфного Sb-покрытия на удельное сопротивление  $\rho$  аморфных и кристаллических пленок V, Yb и Bi. Для обоих фазовых состояний V и Bi значения  $\rho$  уменьшаются, для Yb — увеличиваются. Влияние покрытия на  $\rho$  ограничивается его толщиной  $d_{\text{cov}}^0 = 10\text{--}60$  нм, зависящей от вида и фазового состояния базисного металла. Увеличение толщины покрытия до  $d_{\text{cov}} > d_{\text{cov}}^0$  не приводит к дальнейшему изменению  $\rho$ . Наблюдаемые изменения  $\rho$  приписываются перемещению части электронов из аморфной сурьмы в Bi и V, а из аморфных и кристаллических пленок Yb — в аморфную сурьму с образованием контактной разности потенциалов между слоями металла и полупроводника. При этом происходит изменение плотности состояний электронов проводимости металла, ответственное за изменение  $\rho$ .

Досліджено вплив аморфного Sb-покриття на питомий опір  $\rho$  аморфних і кристалічних плівок V, Yb та Bi. Для обох фазових станів V та Bi значення  $\rho$  зменшуються, для Yb — збільшуються. Вплив покриття на  $\rho$  обмежується його товщиною  $d_{\text{cov}}^0 = 10\text{--}60$  нм, залежною від виду й фазового стану базисного металу. Збільшення товщини покриття до  $d_{\text{cov}} > d_{\text{cov}}^0$  не призводить до подальшої зміни  $\rho$ . Спостережені зміни  $\rho$  приписуються переміщенню частини електронів з аморфної сурми в Bi і V, а з аморфних та кристалічних плівок Yb — в аморфну сурму з утворенням контактної різниці потенціалів між шарами металу й напівпровідника. При цьому відбувається зміна щільності станів електронів провідності металу, яка відповідальна за зміну  $\rho$ .

PACS: 61.43.Dq Аморфные полупроводники, металлы и сплавы;  
64.70.P- Переходы стеклования в специфических системах.

Ключевые слова: тонкие пленки, аморфные металлы, полупроводники, контактная разность потенциалов, удельное электросопротивление.

## 1. Введение

Интерес к изучению свойств пленочных контактов металл–полупроводник связан, в частности, с неизбежностью перераспределения между ними небольшого количества электронов проводимости и образования контактной разности потенциалов [1]. Это влияет на электронные свойства как металлической, так и полупроводниковой пленки. Контакты поверхностей металлических и полупроводниковых (диэлектрических) пленок широко распространены в пленочных микросхемах современной радиоэлектроники (конденсаторы, диоды, транзисторы и т.п.). Поэтому проведение фундаментальных исследований физических явлений на границах раздела металл–полупро-

водник (диэлектрик) не теряет своей актуальности. Исследования влияния аморфных полупроводников на транспортные свойства аморфных металлов в «сэндвичах» металл–полупроводник практически отсутствуют. Однако уникальные прочностные, электрические, магнитные, антикоррозионные свойства аморфных металлических сплавов находят все возрастающее применение в современной электронике и требуют всестороннего изучения. К тому же аморфные материалы при конденсации могут эффективно сглаживать микрообъекты структуры межфазной границы раздела [2], изменяя граничные условия, действующие на газ свободных электронов. Фактически никакие размерные эффекты не могут ожидать вследствие пре-

дельно малой (порядка межатомных расстояний) средней длины свободного пробега электронов в аморфных высокорезистивных металлах.

В настоящей работе рассматривается наиболее простой для анализа случай — влияние покрытия из моноатомного аморфного полупроводника (аморфная пленка сурьмы) на электропроводность аморфных пленок иттербия, ванадия и висмута. Кроме того, исследовано влияние такого же покрытия на электропроводность пленок этих же металлов после их кристаллизации.

## 2. Методика

Конденсация пленок проводилась в сверхвысоком вакууме на стеклянную подложку, охлаждаемую жидким гелием по методике, подробно описанной в работе [3]. Основа прибора — герметичная цельносваренная стеклянная ампула, в которой *in situ* проводились испарение, конденсация и электрические измерения исследуемых металлов в интервале температур 4,2–300 К. Смонтированная ампула, откачанная до давления  $p \approx 1,33 \cdot 10^{-4}$  Па, помещалась в криостат, после заполнения которого жидким гелием давление остаточных газов в ампуле понижалось до  $p \sim 10^{-10}$  Па. Наличие сверхвысокого вакуума чрезвычайно важно для обеспечения чистой поверхности раздела между слоями металла и полупроводника.

Исследованы аморфные пленки висмута, иттербия и ванадия толщиной от нескольких нанометров до критической толщины (20–40 нм), при достижении которой в процессе конденсации происходит лавинная (взрывная) кристаллизация всего объема пленки [4].

Для исследования влияния аморфного полупроводникового покрытия на проводимость кристаллических пленок висмута, иттербия, ванадия, сурьмы соответствующие аморфные пленки предварительно отогревались до комнатной температуры. При этом давление остаточных газов в рабочей ампуле сохранялось  $p \sim 10^{-10}$  Па. Для этого верхняя часть ампулы с подложкой прогревалась под дьюаровским колпаком до комнатной температуры, а нижняя постоянно находилась в жидком гелии. Затем дьюаровский колпак поднимался, вся ампула погружалась в жидкий гелий, и на базисную кристаллическую пленку металла конденсировался при гелиевой температуре слой аморфной сурьмы. Изменение сопротивления «сэндвича» металл–полупроводник фиксировалось в процессе конденсации последнего самопишущим потенциометром. Толщина полупроводникового покрытия  $d_{cov}$  менялась от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Измерение электросопротивления приготовленных пленок при отогреве проводилось по 4-зондовой схеме компенсационным методом. Толщина металлических пленок в процессе конденсации контроли-

ровалась по электросопротивлению. После окончания эксперимента толщина пленок измерялась интерферометрически, а при их толщине меньше 50 нм — по оптической плотности. Аморфные пленки висмута, а также аморфные и кристаллические пленки ванадия — сверхпроводники. Сверхпроводимость предоставляет возможность получить дополнительные сведения о поведении электронов на поверхности раздела металл–полупроводник. В частности, зависимость критического магнитного поля, перпендикулярного плоскости пленки, от температуры вблизи  $T_c$  позволяет оценить изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми в результате покрытия пленки сверхпроводника полупроводником. Для таких экспериментов использовался сверхпроводящий соленоид.

## 3. Экспериментальные результаты

Как известно, аморфные пленки сурьмы — полупроводники. Удельное электросопротивление  $\rho$  пленки сурьмы толщиной  $d_{Sb} \approx 70$  нм, сконденсированной на стеклянную подложку, при  $T \approx 5$  К в условиях сверхвысокого вакуума составляет  $\sim 10^4$  Ом·см (при  $T \approx 20$  К) [5,6]. Электропроводность  $\sigma$  аморфной сурьмы при низких температурах описывается зависимостью [5,6]:  $\lg \sigma = A - BT^{-1/4}$ , где  $A$  и  $B$  — константы,  $\sigma$  — в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Такая зависимость свидетельствует о том, что в этом случае состояния электронов на уровне Ферми локализованы и проводимость при низких температурах ( $T < 100$  К) обусловлена термически активированными перескоками электронов из одного локализованного состояния в другое с переменной длиной прыжка [7].

Казалось бы, конденсация пленки сурьмы с удельным сопротивлением  $\rho \gg 10^4$  Ом·см (при  $T \approx 5$  К) на поверхность тонких аморфных или кристаллических пленок иттербия, висмута или ванадия ( $\rho$  которых, в зависимости от толщины, составляет  $(1-4) \cdot 10^{-4}$  Ом·см) не должна приводить к существенному изменению сопротивления «сэндвичей» металл–полупроводник. Однако это не так. Условимся обозначать (где это необходимо для краткости изложения) символы аморфных элементов индексом «а»:  $\text{Yb}_a$ ,  $\text{Bi}_a$ ,  $\text{V}_a$ ,  $\text{Sb}_a$ , а кристаллических — индексом «сг»:  $\text{Yb}_{сг}$ ,  $\text{Bi}_{сг}$ ,  $\text{V}_{сг}$ ,  $\text{Sb}_{сг}$ .

На рис. 1 показана запись изменения напряжения для «сэндвича»  $\text{V}_a\text{-Sb}_a$  в процессе конденсации аморфной сурьмы (с постоянной скоростью  $v_{Sb}$ ) на пленку аморфного ванадия толщиной  $d_V \approx 8$  нм. Стрелкой показано начало конденсации сурьмы. Выход кривой на горизонтальный участок (при  $t > 45$  с) свидетельствует о прекращении влияния продолжающейся конденсации сурьмы (увеличения толщины покрытия  $d_{cov}$ ) на электросопротивление «сэндвича». Таким образом, электросопротивление «сэндвича»  $\text{V}_a\text{-Sb}_a$  монотонно уменьшается с увеличением толщины слоя сурьмы до

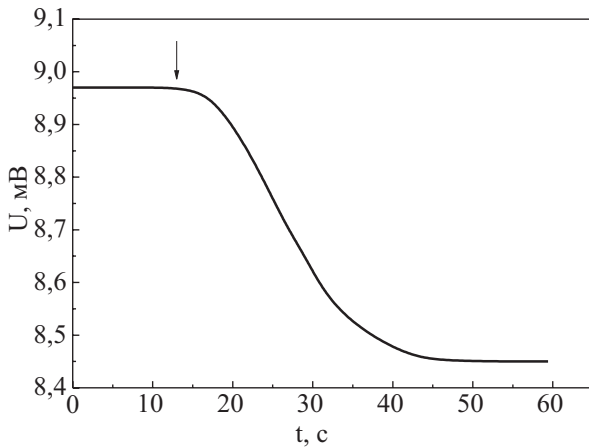


Рис. 1. Изменение напряжения для «сэндвича»  $V_a-Sb_a$  в зависимости от времени конденсации сурьмы. Скорость конденсации сурьмы  $v_{Sb} \approx 0,32$  нм/с; измерительный ток  $I \approx 12,5$  мкА;  $d_V = 8$  нм. Средняя температура «сэндвича» при конденсации сурьмы  $T < 6$  К.

некоторого предельного значения  $d_{cov}^0 \approx 10$  нм и не меняется при дальнейшем увеличении  $d_{cov}$ . Как видно на рис. 1, при  $d_{cov}^0 \approx 10$  нм электросопротивление данного конкретного «сэндвича» примерно на 6% меньше исходного сопротивления базисной пленки ванадия. Кривая, аналогичная представленной на рис. 1, с таким же монотонным уменьшением сопротивления в процессе конденсации сурьмы наблюдается для «сэндвичей»  $Bi_a-Sb_a$ . В этом случае  $d_{cov}^0 \approx 20$  нм. Увеличение толщины слоя аморфной сурьмы до  $d_{cov} > 20$  нм не приводит к дальнейшему изменению сопротивления «сэндвичей»  $Bi_a-Sb_a$ .

В отличие от аморфных пленок ванадия и висмута конденсация сурьмы на аморфные пленки иттербия вызывает незначительное (но также монотонное) увеличение сопротивления «сэндвича»  $Yb_a-Sb_a$ . Для  $d_{Yb} = 20-30$  нм это увеличение составляет  $\approx 1\%$  (при  $d_{cov} \geq d_{cov}^0 \approx 10$  нм).

Следует заметить, что эффект изменения электросопротивления в процессе конденсации сурьмы на аморфную металлическую пленку сильно зависит от толщины последней, особенно в области малых толщин ( $< 10$  нм).

На рис. 2 показана такая зависимость для «сэндвичей»  $Bi_a-Sb_a$  (для всех точек графика  $d_{cov} > d_{cov}^0 \approx 20$  нм). Из графика следует, что в интервале толщин базисных пленок  $Bi_a$  от 7 до 23 нм  $\Delta R/R \approx -70/d_{Bi}$ . При уменьшении толщины аморфных пленок висмута от 7 до 4 нм эффект уменьшения сопротивления «сэндвичей»  $Bi_a-Sb_a$  меняется от 10 до 40%. Аналогично, при уменьшении толщины базисных аморфных пленок ванадия от 20 до 8 нм (при  $d_{cov} \geq d_{cov}^0 \approx 10$  нм) следует уменьшение электросопротивления «сэндвичей»  $V_a-Sb_a$  на величину от 2,5 до 6% соответственно. В указанном интервале толщин процентное уменьше-

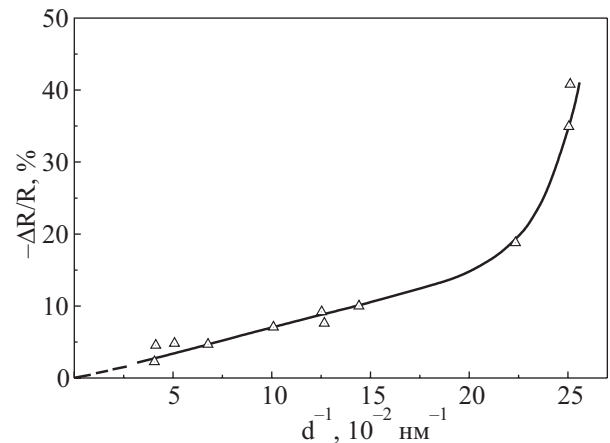


Рис. 2. Изменение сопротивления аморфных пленок висмута (после покрытия аморфной сурьмой  $d > d_{cov}^0$ ) в зависимости от их толщины. Средняя температура «сэндвичей» при конденсации сурьмы  $T \leq 6$  К.

ние электросопротивления  $\Delta R/R$  удовлетворительно описывается линейной зависимостью от  $d_V^{-1}$ . При уменьшении толщины базисных аморфных пленок иттербия от 30 до 10 нм (при  $d_{cov}^0 \approx 10$  нм) увеличение электросопротивления «сэндвича»  $Yb_a-Sb_a$  меняется от 1 до 2,5%.

Кристаллические пленки исследованных металлов были получены преимущественно путем лавинной кристаллизации аморфных и последующего отогрева в сверхвысоком вакууме до комнатной температуры. После такой процедуры на электронограммах исследованных пленок ванадия присутствуют только линии ОЦК фазы. На электронограммах пленок висмута наблюдаются только рефлексы ромбоэдрической фазы. Средний размер зерна в пленках ванадия, определенный из электронно-микроскопических темнопольных изображений, составляет 54–55 нм. В пленках висмута существуют два типа границ раздела: высокоугловые, ограничивающие зерна размером 0,5–2 мкм, и малоугловые, производящие дробление зерен на блоки со средним размером 180 нм. Кристаллические пленки ванадия и висмута нетекстурированы. Электронография и электронная микроскопия пленок иттербия процедурно затруднена в связи с высокой химической активностью этого металла. Рентгеновское исследование (в излучении Cr) пленки иттербия толщиной  $\sim 2$  мкм, полученной при  $T \approx 6$  К и отогретой до  $T \approx 300$  К, показало, что рентгенограммы абсолютно идентичны рентгенограммам исходного «массивного» иттербия. Исключительно все линии принадлежат ГЦК фазе иттербия. Удельное сопротивление пленок иттербия толще 100 нм при комнатной температуре составляет  $\approx 25$  мкОм·см, что соответствует значению для чистого «массивного» иттербия.

Показано, что  $Sb_a$ -покрытие не влияет на структуру пленки металла и размер зерна в ней. Это заключение представляется очевидным. Действительно, «сэндвичи»  $Bi_a-Sb_a$  оставались сверхпроводящими в процессе конденсации сурьмы на поверхность аморфной пленки висмута (при  $d_{Bi} > 20$  нм  $T_c \approx 6$  К). Поэтому для снятия зависимостей (типа приведенной кривой на рис. 1) в случае базисных аморфных пленок висмута толще 20 нм использовался дополнительный (кроме испарителя сурьмы) подогрев «сэндвичей» до  $T \approx 6$  К. Можно утверждать, что и в случае базисных пленок иттербия и ванадия средняя температура «сэндвичей» при конденсации  $Sb_a$ -покрытия также не превышала 6 К. Это существенно меньше температуры кристаллизации при отогреве даже наиболее толстых исследованных аморфных пленок иттербия и висмута ( $\geq 15$  К) и, тем более, ванадия ( $\geq 35$  К). Кроме того, кристаллизация аморфных пленок висмута сопровождается резким ( $\sim$  в 10 раз) увеличением сопротивления, а кристаллизация аморфных пленок иттербия — уменьшением  $R$  на 75–80% [4]. Изменение сопротивления аморфных пленок этих металлов в результате покрытия сурьмой происходит в противоположном направлении. Поэтому даже частичный отжиг базисных аморфных пленок разогревающимся испарителем сурьмы в наших экспериментах полностью исключен. Маловероятны также поверхностные сплавление или взаимодиффузия между базисной пленкой и покрытием.

Для кристаллических пленок ванадия толщиной 15–20 нм  $Sb_a$ -покрытие толщиной  $d \geq 15$  нм приводит к уменьшению удельного электросопротивления на несколько процентов.

Рисунок 3 демонстрирует важность сверхвысокого вакуума для получения объективной информации о влиянии полупроводникового покрытия на электросопротивление базисных металлических пленок. На этом рисунке представлены записи изменения напряжения для «сэндвичей»  $Bi_{cr}-Sb_a$  в зависимости от времени конденсации (толщины покрытия). Стрелки показывают начало конденсации сурьмы. Кривая 1 представлена для «сэндвича»  $Bi_{cr}-Sb_a$ , где кристаллическая пленка висмута получена путем лавинной кристаллизации аморфной и последующего отогрева ее до комнатной температуры в условиях сверхвысокого вакуума ( $p \sim 10^{-10}$  Па). Здесь имеет место монотонное уменьшение электросопротивления «сэндвича». Предельная толщина слоя сурьмы, изменяющая электросопротивление «сэндвича»  $Bi_{cr}-Sb_a$ ,  $d_{cov}^0 \approx (60 \pm 10)$  нм.

Совершенно другое поведение наблюдается для «сэндвичей»  $Bi_{cr}-Sb_a$ , в которых кристаллические пленки висмута получены путем лавинной кристаллизации аморфных и последующего отогрева до комнатной температуры в «плохом» вакууме, при давлении остаточных газов в ампуле ( $p \sim 10^{-4}$  Па) (рис. 3, кри-

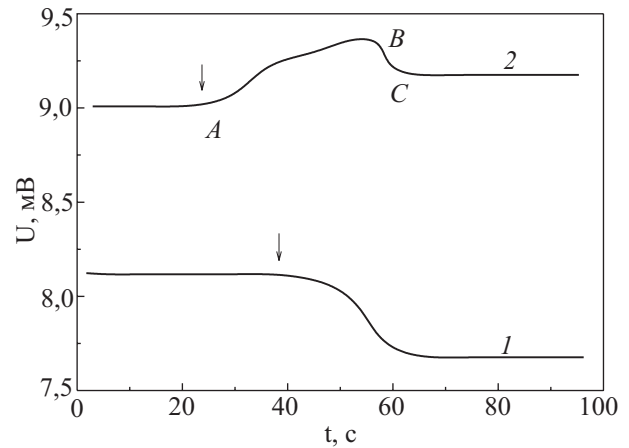


Рис. 3. Изменение напряжения для «сэндвичей»  $Bi_{cr}-Sb_a$  в зависимости от времени конденсации сурьмы: 1 — после отогрева пленки висмута до  $\approx 300$  К в сверхвысоком вакууме ( $d_{Bi} \approx 30$  нм;  $I \approx 6,33$  мкА;  $v_{Sb} \approx 2,2$  нм/с), 2 — после отогрева пленки висмута до  $\approx 300$  К при  $p \approx 10^{-4}$  Па ( $d_{Bi} \approx 35$  нм;  $I \approx 12,5$  мкА;  $v_{Sb} \approx 1,4$  нм/с).

вая 2). Кривая 2 в корне отличается от кривой 1. Здесь конденсация аморфной сурьмы при  $T \approx 5$  К вызывает сначала рост электросопротивления «сэндвича»  $Bi_{cr}-Sb_a$ , а затем крутое падение. На участке роста сопротивления  $AB$  наблюдаются осцилляции. Как и в случае кривой 1,  $d_{cov}^0 \approx (60 \pm 10)$  нм. Кривые, подобные представленным на рис. 3, полностью воспроизводимы при соблюдении тех же условий отогрева базисных пленок висмута. В некоторых случаях точка  $C$  на кривых типа кривой 2 опускается ниже точки  $A$ , т.е. в результате изменений от точки  $A$  к точке  $C$  результирующее электросопротивление «сэндвича»  $Bi_{cr}-Sb_a$  становится меньше исходного сопротивления базисной пленки  $Bi_{cr}$ .

Осцилляции воспроизводимо проявляются и на кривых роста напряжения (уменьшения проводимости) для «сэндвичей»  $Yb_{cr}-Sb_a$  в зависимости от увеличения толщины слоя сурьмы до  $d_{cov}^0 \approx 13$  нм (рис. 4).

При  $d_{cov} > d_{cov}^0$  электросопротивление «сэндвича» остается неизменным вплоть до  $d_{cov} \approx 200$  нм (где при  $T \sim 5$  К спонтанно возникает лавинная кристаллизация аморфной сурьмы [5]). Как следует из рис. 4, изменение  $\rho$  и величина  $d_{cov}^0$  мало зависят от температуры в интервале 4,2–77 К.

Конденсация аморфной сурьмы на предварительно полученную и закристаллизованную путем отогрева до комнатной температуры (при  $p \sim 10^{-10}$  Па) пленку этого же элемента приводит к монотонному уменьшению сопротивления «сэндвича»  $Sb_{cr}-Sb_a$  на величину  $\sim 1\%$  (при  $d_{cov} \geq d_{cov}^0 \approx 23$  нм).

Предельные значения толщины покрытия аморфной сурьмой  $d_{cov}^0$ , до которых изменяется электропро-

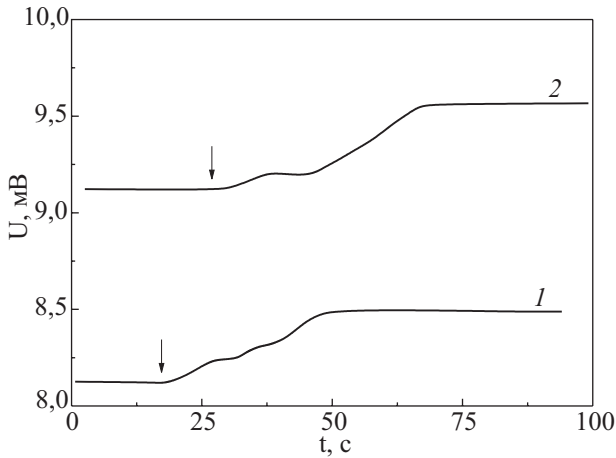


Рис. 4. Изменение напряжения для «сэндвичей»  $\text{Yb}_{\text{cr}}\text{-Sb}_a$  в зависимости от времени конденсации сурьмы: 1 — конденсация сурьмы при  $T \approx 77$  К ( $d_{\text{Yb}} \approx 22$  нм;  $I \approx 0,42$  мА;  $v_{\text{Sb}} \approx 0,43$  нм/с); 2 — конденсация сурьмы при  $T \approx 4,2$  К ( $d_{\text{Yb}} \approx 20$  нм;  $I \approx 1,72$  мА;  $v_{\text{Sb}} \approx 0,35$  нм/с).

водность пленочных «сэндвичей» металл–полупроводниковая сурьма, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Предельные значения толщины покрытия аморфной сурьмой  $d_{\text{cov}}^0$

Металл	$d_{\text{cov}}^0$ , нм
$\text{Bi}_a$	$18 \pm 3$
$\text{Bi}_{\text{cr}}$	$60 \pm 10$
$\text{V}_a$	$10 \pm 1,5$
$\text{V}_{\text{cr}}$	$15 \pm 3$
$\text{Yb}_a$	$11 \pm 1,7$
$\text{Yb}_{\text{cr}}$	$13 \pm 2$
$\text{Sb}_{\text{cr}}$	$23 \pm 3,5$

Значение  $d_{\text{cov}}^0$  соответствует расстоянию, на которое простирается приконтактный объемный заряд в слое полупроводникового покрытия  $\text{Sb}_a$ . В базисной металлической пленке из-за значительно большей концентрации электронов проводимости протяженность приконтактного заряда у поверхности раздела не превышает 1 нм [8]. Принято считать [8], что толщина слоя объемного заряда в полупроводниках (диэлектриках) по порядку величины равна длине Дебая:  $L_D = \sqrt{\epsilon k T / 4 \pi e^2 n}$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $n$  — концентрация основных носителей заряда. Однако, согласно табл. 1, это не совсем так. По-видимому, существует связь и с плотностью носителей заряда в базисном металле (у кристаллического Bi она самая низкая). Как известно, аморфные пленки висму-

та и пленки ванадия (аморфные и кристаллические) — сверхпроводящие. Ранее было показано, что покрытие аморфной сурьмой аморфных пленок ванадия приводит к увеличению  $T_c$  [9]. Рост температуры сверхпроводимости описывается линейной зависимостью:  $\Delta T_c \approx 0,632 d_{\text{V}}^{-1} + 0,071$ . Так, для аморфной пленки ванадия толщиной 20 нм  $T_c = 2,7$  К,  $\Delta T_c \approx 0,10$  К (при  $d_{\text{cov}} \geq d_{\text{cov}}^0 \approx 10$  нм). В кристаллических пленках ванадия (толщиной 15–20 нм)  $T_c = 3,9\text{--}4,1$  К и также наблюдается увеличение  $T_c$  в результате  $\text{Sb}_a$ -покрытия ( $d_{\text{cov}} \geq 15$  нм) на  $0,05\text{--}0,08$  К. Что касается аморфного Bi, то даже в случае самых тонких исследованных пленок ( $d_{\text{Bi}} \approx 4$  нм) их покрытие аморфной сурьмой ( $d_{\text{cov}} \geq d_{\text{cov}}^0 \approx 20$  нм), вызывая уменьшение сопротивления на  $\approx 40\%$ , только незначительно (на  $\approx 0,03$  К) уменьшают  $T_c$  (рис. 5).

Для более толстых пленок  $\text{Bi}_a$  уменьшение  $T_c$  под влиянием покрытия если и имеет место, то только в пределах точности измерения температуры ( $\approx 0,01$  К для интервала  $4,2 \text{ К} < T < 10 \text{ К}$ ).

#### 4. Обсуждение результатов

Ранее полученные результаты изменения  $T_c$  и  $\rho$  кристаллических пленок Pb, Tl, In, Sn под влиянием диэлектрического покрытия качественно аналогичны найденным в настоящей работе для пленочных «сэндвичей» металл–аморфная сурьма. Было высказано предположение [10,11], что наблюдаемые сдвиги  $T_c$  и  $\rho$  обусловлены незначительным изменением концентрации валентных электронов в металлической пленке в результате их перетекания в контактирующую с металлом область диэлектрика, где формируется слой отрицательного заряда и возникает электрическое поле между металлом и диэлектриком.

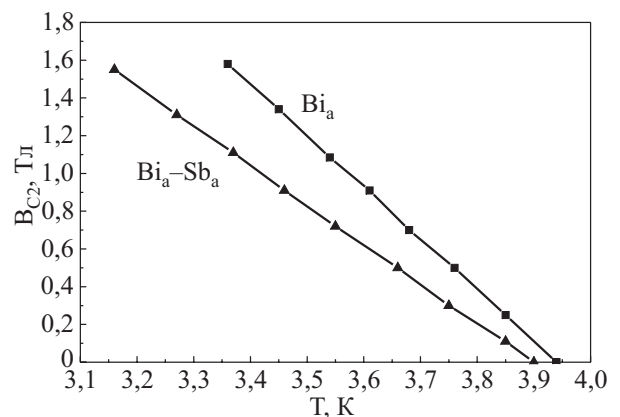


Рис. 5. Зависимость индукции верхнего критического магнитного поля от температуры для аморфной пленки висмута ( $d_{\text{Bi}} \approx 4$  нм) до и после конденсации на ее поверхность  $\text{Sb}_a$ -покрытия ( $d_{\text{cov}} \approx 20$  нм).

Влиянием электрического поля, возникающего в результате перетекания электронов из кристаллических пленок Al, Tl, In в окисел, образованный на их поверхности, объясняется заметное повышение  $T_c$  этих пленок [12]. Перетекание электронов из металла в диэлектрик или полупроводник происходит, если работа выхода электрона из металла меньше, чем из диэлектрика (полупроводника). Обратное перетекание электронов возможно в случае диэлектриков (полупроводников) с меньшей, чем у металла, работой выхода электронов [1]. Перетекание электронов прекращается, когда уровни Ферми обоих твердых тел совпадут [1,10].

Представляется, что изменение удельного электросопротивления аморфных и кристаллических пленок ванадия, иттербия и висмута (рис. 1–4), а также изменение  $T_c$  аморфных пленок ванадия и висмута под влиянием полупроводникового покрытия также обусловлено перераспределением электронов проводимости и образованием контактной разности потенциалов на границе раздела металл–аморфная сурьма.

Значения работ выхода электронов для исследованных веществ в аморфном состоянии неизвестны. Для кристаллических висмута, иттербия, ванадия и сурьмы значения работы выхода составляют 4,4; 2,59; 4,12; 4,05–4,08 эВ соответственно [13]. Судя по рентгеновским фотоэлектронным спектрам висмута и сурьмы в аморфном и кристаллическом состояниях [14], работы выхода электронов для этих состояний должны мало отличаться. Предполагая, что приведенные выше соотношения между работами выхода электронов для кристаллического состояния исследованных веществ сохраняются и для аморфного состояния, будем считать, что в случае базисных пленок висмута и ванадия в аморфном и кристаллическом состояниях электроны перетекают из аморфной сурьмы в металл, а в случае базисных пленок иттербия — наоборот, из металла в полупроводник. Это предположение косвенно согласуется с результатами работ [15,16]. Так, при осаждении различных органических соединений на аморфные и кристаллические пленки ванадия [15] наблюдались сдвиги  $T_c$  в обоих направлениях ( $\Delta T_c \approx \pm 0,1$  К). Было выявлено, что вещества покрытия, понижающие  $T_c$ , являются акцепторами электронов, а повышающие  $T_c$  — донорами.

Фелш и Гловер [16] исследовали влияние поверхностного заряда на  $T_c$  и остаточную проводимость  $\sigma_0$  аморфных пленок висмута, являющихся одной из пластин конденсатора. Отрицательная зарядка (добавление электронов) привела к увеличению  $T_c$  и  $\sigma_0$  ( $\Delta T_c/T_c \approx 1,15 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta \sigma_0/\sigma_0 \approx 0,9 \cdot 10^{-5}$ ). Положительная зарядка (удаление части электронов из висмута) дала обратный эффект — уменьшение  $T_c$  и  $\sigma_0$ . Наблюдаемое нами увеличение проводимости в результате покрытия аморфных пленок висмута аморфной сурь-

мой также может быть обусловлено перетеканием электронов из покрытия в базисную пленку висмута. Однако в отличие от результата [16] мы наблюдали при этом не увеличение, а заметное (на сотые доли градуса) уменьшение  $T_c$ . Количественное отличие от результатов [16] обусловлено, по-видимому, гораздо большим значением электрического поля между зарядами металла и полупроводника (из-за малого расстояния между ними) в наших экспериментах.

Интерпретация наблюдаемых эффектов изменения  $T_c$  и  $\rho$  при покрытии металлической пленки диэлектриком или полупроводником ограничивалась (большинством авторов) двумя причинами: 1) положительной или отрицательной зарядкой пленки металла и 2) учетом изменения фононного спектра поверхностных атомов металла под влиянием покрытия [17]. Как отмечалось выше, покрытие металлической пленки полупроводником приводит к формированию новой поверхности раздела, изменяющей природу поверхностного потенциала. Это вызывает увеличение или уменьшение поверхностной плотности электронов и, возможно, таким образом, монотонное увеличение или уменьшение электросопротивления.

В настоящей работе показано, что при идеально чистой поверхности базисной металлической пленки ( $\text{Bi}_a, \text{Bi}_{cr}, \text{V}_a, \text{V}_{cr}, \text{Sb}_{cr}$ ) полупроводниковое покрытие ( $\text{Sb}_a$ ) приводит к увеличению проводимости «сэндвичей». Даже небольшое загрязнение поверхности (возможно, адсорбированным кислородом) при отогреве пленок висмута до комнатной температуры в «плохом» вакууме ( $p \sim 10^{-4}$  Па) сильно искажает (вплоть до перемены знака) изменение проводимости в процессе конденсации покрытия (см. рис. 3, кривая 2). Представляется, что это обусловлено акцепторным действием атомов кислорода [12,18], адсорбированных на поверхности кристаллической пленки висмута.

В случае базисных пленок  $\text{Yb}_a$  и  $\text{Yb}_{cr}$  с чистой поверхностью покрытие увеличивало сопротивление «сэндвичей»  $\text{Yb}_a\text{--Sb}_a$  и  $\text{Yb}_{cr}\text{--Sb}_a$ . Очень малая работа выхода электронов из иттербия (см. выше) позволяет предположить, что, в отличие от висмута и ванадия, в «сэндвичах» иттербий–сурьма электроны переходят из иттербия в сурьму. Когерентное туннелирование электронов из зоны проводимости металла в локализованные состояния покрытия может быть доминантным механизмом взаимодействия металл–полупроводник [17,19], приводящим, в частности, к увеличению электросопротивления иттербия.

Можно было бы предположить, что наблюдаемые небольшие осцилляции электросопротивления «сэндвичей»  $\text{Yb}_{cr}\text{--Sb}_a$  в зависимости от толщины  $\text{Sb}_a$ -покрытия (рис. 4) связаны с осцилляциями Фриделя [20]. Граничные условия, действующие на газ свободных электронов металла, могут приводить к пространствен-

ным колебаниям электронной плотности, перпендикулярным поверхности металла. В процессе осаждения полупроводника колебания электронной плотности у поверхности металла будут асимптотически сдвигаться как целое за поверхность металла в полупроводниковое покрытие [17], что, по-видимому, контролируется параметром  $d_{cov}^0$ . Колебания электронной плотности на межфазной поверхности могут привести к осцилляциям контактной разности потенциалов [21] и к осцилляциям электросопротивления «сэндвичей» металл–полупроводник в зависимости от толщины полупроводникового покрытия. Недавно обнаружены немонотонные изменения работы выхода электронов для кристаллических пленок иттербия, вызываемые наносимыми на их поверхность электроотрицательными атомами кремния [22]. Авторы также связывают эту немонотонность с проявлением стоячих волн электронной плотности (осцилляции Фриделя) на границах раздела иттербий–кремний. Согласно теории [20], осцилляции Фриделя имеют тем большую амплитуду, чем меньше средняя плотность электронов в металле. Иттербий относится к полуметаллам [23]. Плотность электронов в нем, согласно [23,24], составляет  $\approx(4-6) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что на 2–3 порядка меньше, чем в типичных металлах. Тем не менее если наблюдаемые осцилляции «сэндвичей»  $\text{Yb}_{cr}\text{-Sb}_a$  связаны с осцилляциями Фриделя, то возникает вопрос, почему их нет в случае «сэндвичей»  $\text{Bi}_{cr}\text{-Sb}_a$  с чистой поверхностью раздела между фазами (см. рис. 3, кривая 1), ведь базисная пленка кристаллического висмута — типичный полуметалл с плотностью электронов  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [25]. Последний аргумент исключает и возможность объяснения наблюдаемых в настоящей работе осцилляций электросопротивления с помощью квантового размерного эффекта. Обнаруженная ранее [26] осциллирующая зависимость электросопротивления кристаллических пленок висмута и сплава  $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$  от толщины диэлектрического покрытия ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$ ), в наших пленочных «сэндвичах»  $\text{Bi}_{cr}\text{-Sb}_a$  с чистой поверхностью раздела не наблюдалась (рис. 3, кривая 1). Полуметаллами являются также аморфный иттербий и кристаллическая сурьма. Однако малое изменение проводимости в результате покрытия их пленок аморфной сурьмой (< 1%) не позволяет выявить наличие или отсутствие осцилляций с помощью используемой методики.

Таким образом, пока нет полной ясности в механизмах осцилляций электросопротивления кристаллических пленок иттербия в зависимости от толщины покрытия их аморфной сурьмой. Подобные осцилляции  $\rho$ , наряду с осцилляциями  $T_c$  и происходящие в противофазе с  $T_c$ , обнаружены ранее для многослойных кристаллических пленок ванадий–углерод [27]. Было показано, что причиной этих осцилляций яв-

ляется немонотонное изменение электронной плотности состояний с изменением толщины углеродных прослоек. Такое объяснение представляется возможным и для случая наших пленочных «сэндвичей»  $\text{Yb}_{cr}\text{-Sb}_a$ .

Рассмотрим соотношение Эйнштейна для проводимости [28]

$$\sigma = \rho^{-1} = \frac{1}{3} e^2 N(0) l v_F, \quad (1)$$

где  $N(0)$  — плотность состояний с учетом двух направлений спина,  $e$  — заряд электрона,  $l$  — средняя длина свободного пробега электронов,  $v_F$  — скорость электронов на уровне Ферми.

Предполагая, что полупроводниковое покрытие мало влияет на среднюю длину свободного пробега электронов в рассматриваемых аморфных или кристаллических металлических пленках, можно заключить, что наблюдаемые изменения электросопротивления металлических пленок под влиянием этого покрытия обусловлены изменением плотности состояний электронов и (или) значений  $v_F$ . С увеличением плотности состояний на уровне Ферми, согласно теориям БКШ и МакМиллана, может быть связана и возможность увеличения  $T_c$  в рассматриваемой проблеме. Для разупорядоченных сверхпроводников плотность состояний можно оценить из зависимости индукции верхнего критического магнитного поля от температуры. Поскольку для исследованных аморфных пленок ванадия и висмута средняя длина свободного пробега электронов близка к межатомным расстояниям [9], выполняется соотношение  $l \ll \xi_0$ , где  $\xi_0$  — пиппардовская длина когерентности — постоянная, характеризующая сверхпроводник и равная, по нашим оценкам,  $\approx 150$  нм для аморфного ванадия [9] и  $\approx 130$  нм для аморфного висмута. В этом случае, согласно теории ГЛАГ, в области Гинзбурга–Ландау ( $l \ll \xi_0$ ,  $T \rightarrow T_c$ ) плотность состояний определяется из соотношения [29]

$$N(0) = \pi |dB_{c2}/dT|_{T_c} / (4k_B e \eta). \quad (2)$$

Здесь  $|dB_{c2}/dT|_{T_c}$  находится из зависимости  $B_{c2}(T)$  (см. рис. 5),  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\eta$  — фактор усиления (для аморфных сплавов  $\eta \approx 1$ ).

Нами получены экспериментальные зависимости  $B_{c2}(T)$  при  $(T/T_c) \approx 1-0,84$  для четырех аморфных пленок ванадия и соответствующих им «сэндвичей»  $\text{V}_a\text{-Sb}_a$  [9]. Расчеты по формуле (2) показали, что для исследованных аморфных пленок ванадия увеличение  $T_c$  под влиянием  $\text{Sb}_a$ -покрытия сопровождается увеличением плотности состояний. Это увеличение  $N(0)$  качественно согласуется (в рамках теории МакМиллана [30]) с увеличением параметра электрон-фо-

нонного взаимодействия ( $\lambda = N(0)\langle I^2 \rangle / (M\langle w^2 \rangle)$ )\*, необходимым для наблюдаемых увеличений  $T_c$  в изученных пленках [9]. Как и в случае аморфных пленок ванадия, наиболее выраженный эффект влияния  $Sb_a$ -покрытия на значения индукции верхнего критического магнитного поля наблюдается для наиболее тонких аморфных пленок висмута (рис. 5). Здесь значение  $|dB_{c2}/dT|_{T_c}$  уменьшается после покрытия пленки висмута аморфной сурьмой, но уменьшение  $\rho$  при этом превалирует, и плотность состояния, согласно формуле (2), увеличивается. Тем не менее, в отличие от аморфных пленок ванадия,  $T_c$  пленок висмута не увеличивается в результате покрытия, а уменьшается на сотые доли градуса. Это может быть обусловлено уменьшением параметра  $\lambda$  (в определении МакМиллана) за счет параметров  $\langle I^2 \rangle$  и  $\langle w^2 \rangle$ .

Все изложенное выше базируется на общепринятой точке зрения, что параллельный вклад проводимости пленки полупроводникового покрытия в суммарную проводимость «сэндвичей» металл–полупроводник пренебрежимо мал.

В заключение отметим альтернативную возможность, близкую к предложенной нами ранее для «сэндвичей»  $Bi_a-Sb_a$  [6]. Как показано выше, заряд на полупроводнике, контактирующем с металлом, распределен в области пространственного заряда  $d_{cov}^0$  (табл. 1), находящегося либо на состояниях в запрещенной зоне, либо в разрешенных зонах. Если предположить, что изменение электросопротивления при образовании «сэндвичей» металл–полупроводник обусловлено заметным изменением сопротивления не самого базисного металла, а контактирующего с ним слоя полупроводника толщиной  $d_{cov}^0$ , то удельное сопротивление этого слоя должно иметь значения\*\*:  $(4-5)\cdot 10^{-3}$ ,  $(6-7)\cdot 10^{-3}$ ,  $(13-18)\cdot 10^{-3}$ ,  $(25-40)\cdot 10^{-3}$  Ом·см для  $Bi_a-Sb_a$ ,  $V_a-Sb_a$ ,  $Sb_{cr}-Sb_a$ ,  $Bi_{cr}-Sb_a$  соответственно. Перечисленные значения  $\rho$  близки к значению максимального металлического удельного электросопротивления в определении Мотта [7]:

$$\frac{1}{\rho_{max}} = \sigma_{min} \approx 0,026 \frac{e^2}{\hbar a}, \quad (3)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $a$  — межатомное расстояние. Для  $a \approx 0,3$  нм [31] из уравнения (3) получим  $\rho_{max} \approx 5\cdot 10^{-3}$  Ом·см. Значение  $\rho_{max}$  соответствует состоянию электронов непосредственно перед возникновением локализации, т.е. когда уро-

вень Ферми  $E_F$  приближается к порогу подвижности  $E_c$  со стороны делокализованных состояний [7]. Именно это состояние, когда  $E_F > E_c$ , может реализоваться, по-видимому, в контактирующем с металлом слое аморфной сурьмы, в отличие от полупроводниковой сурьмы, где  $E_F < E_c$  (см. переход Андерсона [7]). Можно предположить, например, что базисная металлическая пленка навязывает конденсату сурьмы ближний порядок, отличный от ближнего порядка аморфной сурьмы на стекле (в соответствии с природой псевдоморфизма [32]). С увеличением толщины  $Sb_a$ -покрытия ориентирующее влияние металлической подложки на его структуру ослабевает\*\*\* и при  $d_{cov} > d_{cov}^0$  становится возможным формирование аморфной сурьмы в обычном для нее полупроводниковом состоянии.

Это предположение, безусловно, нуждается в теоретическом обосновании. Поэтому очевидна необходимость дальнейших теоретических исследований рассматриваемой проблемы и экспериментальных работ в наиболее чистых условиях эксперимента.

### Выводы

1. Полупроводниковое покрытие (аморфная сурьма) аморфных и кристаллических металлических пленок (иттербий, висмут, ванадий) приводит к существенному изменению их электрических ( $\rho$ ) и сверхпроводящих ( $T_c, |dB_{c2}/dT|_{T_c}$ ) свойств.

2. Изменение усиливается с уменьшением толщины металлических пленок и с увеличением (до  $d_{cov}^0$ ) толщины покрытия.

3. Влияние полупроводникового  $Sb_a$ -покрытия ограничивается толщиной  $d_{cov}^0$ , составляющей от 10 до 60 нм в зависимости от металла базисной пленки и вне зависимости от ее толщины. Дальнейшее увеличение толщины покрытия ( $d_{cov} > d_{cov}^0$ ) не вызывает изменения  $\rho$  и  $T_c$ .

4. Отмечается кардинальная зависимость полученных результатов (вплоть до перемены знака эффекта) от чистоты межфазной поверхности раздела пленок базисного металла и покрытия.

5. Найденные изменения электронных свойств металлических пленок под влиянием полупроводникового покрытия обусловлены перераспределением небольшого количества электронов между металлом и полупроводником, возникновением между ними кон-

\* Здесь  $\langle I^2 \rangle$  — усредненный по поверхности Ферми квадрат матричного элемента электрон-фононного взаимодействия,  $\langle w^2 \rangle$  — средний квадрат частоты фононов,  $M$  — масса атома.

\*\* Для случаев уменьшения сопротивления после покрытия.

\*\*\* Имеется в виду опосредованное влияние через структуру лежащего ниже слоя сурьмы.



тактной разности потенциалов, сильного электрического поля и изменения зонной структуры контактирующих веществ на поверхности раздела.

Автор выражает глубокую благодарность А.Н. Стеценко за помощь в структурных исследованиях.

1. Ч. Уэрт, Р. Томсон, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1969).
2. Z.-J. Liu and Y.G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5121 (2004).
3. В.М. Кузьменко, А.Н. Владычкин, *ФТТ* **41**, 177 (1999).
4. В.М. Кузьменко, *Зарубежная радиоэлектроника. Успехи современной радиоэлектроники* № 5, 17 (2002).
5. В.М. Кузьменко, В.И. Мельников, А.Н. Владычкин, В.А. Рахубовский, А.И. Судовцов, *ФНТ* **13**, 947 (1987).
6. В.М. Кузьменко, А.Н. Владычкин, Ю.В. Навозенко, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 638, (1993).
7. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, т. 1, Мир, Москва (1982).
8. *Физический энциклопедический словарь*, т. 2, Советская энциклопедия, Москва (1962).
9. В.М. Кузьменко, *Электромагнитные волны и электронные системы* **11**, № 10, 49 (2006).
10. P. Hilsch and D.G. Naugle, *Z. Phys.* **201**, 1 (1967).
11. R.E. Glover III and N.D. Sherrill, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 248 (1960).
12. W.Z. Rühl, *Phys.* **186**, 190 (1965).
13. *Свойства элементов*, М.Е. Дрица (ред.), Металлургия, Москва (1985).
14. L. Ley, R.A. Pollak, S.P. Kowalezyk, R. McFeely, and D.A. Shirley, *Phys. Rev.* **B8**, 641 (1973).
15. В.М. Hoffman, R.F. Gamble, and H.M. McConnel, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 27 (1967).
16. W. Felsch and R.E. Glover, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 337 (1972).
17. H. Sixl, *Phys. Lett.* **A53**, 333 (1975).
18. W.Z. Rühl, *Phys.* **196**, 464 (1966).
19. J. Halbritter, *Phys. Lett.* **A49**, 379 (1974).
20. N.D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B: Solid State* **1**, 4555 (1970).
21. W. Schaaffs, *Z. Phys.* **11**, 220 (1959).
22. М.В. Кузьмин, М.В. Логинов, М.А. Митцев, *ФТТ* **50**, 355 (2008).
23. S. Minomura, G. Fujii, O. Shimomura, H. Nagano, and S. Tanuma, *Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys., Kyoto, 1970*, Tokyo (1971), p. 567.
24. В.М. Кузьменко, В.И. Мельников, А.И. Судовцов, *ЖЭТФ* **71**, 1503 (1976).
25. Ю.Ф. Комник, Е.И. Бухштаб, Ю.В. Никитин, В.В. Андриевский, *ЖЭТФ* **60**, 669 (1971).
26. С.Ш. Ахмедов, Н.Б. Брандт, К.Н. Каширин, Е.И. Шведков, *ФНТ* **18**, 1287 (1992).
27. А.А. Теплов, *ЖЭТФ* **71**, 802 (1976).
28. П. ДеЖен, *Сверхпроводимость металлов и сплавов*, Мир, Москва (1968).
29. G. Bergmann, *Phys. Rep.* **27**, 159 (1976).
30. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
31. Л.И. Татарина, *Структура твердых аморфных и жидких веществ*, Наука, Москва (1983).
32. K.L. Chopra, *Phys. Status Solidi* **32**, 489 (1969).

### The influence of semiconductor coating on electron transport in amorphous and crystalline films of metals

V.M. Kuz'menko

The influence of an amorphous Sb-coating on resistivity ( $\rho$ ) of amorphous and crystalline films of V, Yb and Bi is investigated. For both phase conditions of V and Bi the values  $\rho$  decrease, while for Yb they increase. The influence of the coating on  $\rho$  is limited by its thickness  $d_{\text{cov}}^0 = 10\text{--}60$  nm, depending on kind and phase condition of the base metal. An increase in the coating thickness up to  $d_{\text{cov}} > d_{\text{cov}}^0$  does not result in a further change  $\rho$ . The observed changes in  $\rho$  are attributed to the transfer of a part of the electrons from amorphous antimony to Bi and V, and from amorphous and crystalline films of Yb to amorphous antimony. In such cases a contact potential between layers of a metal and the semiconductor is formed, and the density of states of metal conduction electrons is changed implying for change of  $\rho$ .

PACS: 61.43.Dq Amorphous semiconductors, metals, and alloys;  
64.70.P- Glass transitions of specific systems.

Keywords: thin films, amorphous metals, semiconductors, contact potential, resistivity.