

PACS numbers: 68.37.Ef, 68.55.jd, 73.50.Bk, 73.50.Lw, 73.61.At, 73.63.Bd, 81.40.Rs

Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок золота нанометрової товщини

Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький*, О. Є. Кравченко

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

Досліджено електропровідність та термоелектрорушійну силу полікристалічних плівок золота нанометрової товщини, термічно осаджених на поліроване скло в умовах надвисокого вакууму. Встановлено, що енергетичні параметри свіжнанесених плівок є аналогічними параметрам відпалених плівок золота, а відмінність у ході розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів зумовлено зміною умов розсіяння носіїв струму на межах зерен. Одержані результати пояснено в рамках класичних модельних уявлень про перенесення заряду в зразках обмежених розмірів. У рамках цих моделей розраховано параметри перенесення заряду ρ_∞ , β_∞ , S_∞ та λ_∞ , що характеризують плівку безмежної товщини, будова якої ідентична структурі плівки товщиною d .

Исследованы электропроводность и термоэлектродвижущая сила поликристаллических плёнок меди нанометровой толщины, изготовленных методом термического распыления металла в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что энергетические параметры свеженанесённых плёнок аналогичны параметрам отожжённых плёнок золота, а отличие в ходе размерных зависимостей кинетических коэффициентов обусловлено изменением условий рассеяния носителей тока на границах кристаллитов. Объяснение полученных результатов осуществлено в рамках классических модельных представлений о переносе заряда в системах ограниченных размеров. На основе упомянутых моделей рассчитаны параметры переноса заряда ρ_∞ , β_∞ , S_∞ и λ_∞ , характеризующие плёнку бесконечной толщины, структура которой идентична структуре плёнки толщиной d .

The electrical conductivity and the thermoelectric power of thin gold films prepared under ultrahigh vacuum conditions are investigated. As shown, the energy parameters of as-deposited films are similar to parameters of annealed

gold films. Difference in size-dependences course of kinetic coefficients is due to change of scattering conditions for current carriers at the grain boundaries. Experimental results are explained within the scope of the classical size-effect models. The charge transfer parameters, ρ_{∞} , β_{∞} , S_{∞} and λ_{∞} , which characterize metal film of infinite thickness and with identical structure of metal film of finite thickness (d) are calculated by means of these models.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, класичний розмірний ефект, поверхневе розсіяння носіїв струму.

(Отримано 18 червня 2011 р.)

ВСТУП

В останні десятиліття значна увага дослідників спрямована на вивчення фізичних властивостей наноматеріалів та наносистем, що зумовлено їх унікальними властивостями, відмінними від властивостей масивних зразків цих матеріалів. Обмеження розмірів зразка хоча б в одному з напрямків може призвести до зміни його термодинамічних, механічних, електричних та магнетних властивостей. Тонкі плівки матеріалів виявилися зручними об'єктами для вивчення ряду розмірних явищ, оскільки змінним параметром у випадку плівок є товщина шару матеріалу d . Вивчення розмірних кінетичних явищ у плівках дозволяє одержати надійну інформацію про вплив обмеження товщини зразка на його електронну будову та балістику носіїв струму. Вивчення явищ перенесення заряду в електрично суцільних полікристалічних металевих плівках товщиною більшою за 5–10 нм дозволяє одержати надійну інформацію про характер релаксації носіїв струму при їх розсіянні межами зерен (кристалітів) та зовнішніми поверхнями плівки. Оскільки в плівках згаданих товщин зонна енергетична структура ідентична електронній будові масивного металу розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок достатньо добре описуються напівкласичними теоретичними моделями, які враховують геометричне обмеження середньої довжини вільного пробігу носіїв струму внаслідок їхнього розсіяння статичними дефектами — зовнішніми поверхнями плівки та міжзеренними межами [1].

Теорії розмірних кінетичних явищ у металевих плівках побудовано для Зоммерфельдового металу вільних електронів, а тому найбільш коректно вони можуть використовуватися для пояснення властивостей плівок одновалентних і благородних металів. У даній роботі вивчено вплив поверхневого та зерномежового розсіяння носіїв струму на питомий опір β , температурний коефіцієнт опору β та диференційну термо-е.р.с. S свіжонанесених та термостабілізованих за кімнатної температури плівок золота. Виміри проведено для темпе-

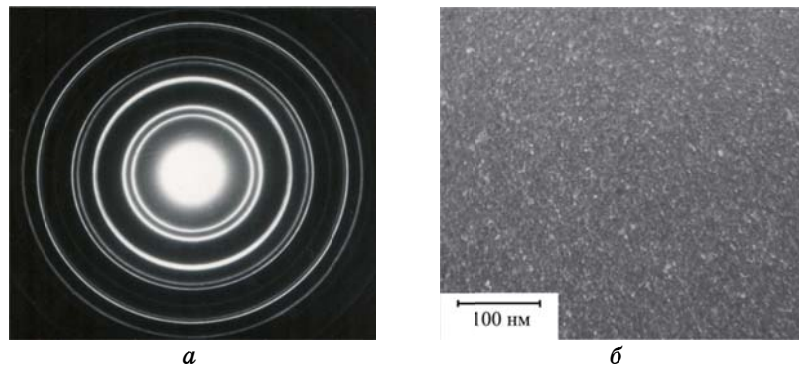


Рис. 1. Електронограма (а) та мікроструктура (б) плівки золота товщиною $d = 20$ нм, осадженої на аморфну плівку хлористого натрію.

ратур від $T_1 = 78$ К (температура зрідженого азоту) до $T_2 = 90$ К (температура зрідженого кисню). У роботі використано створені в попередніх дослідженнях експериментальні методики [2–4].

Мірювання опору плівок здійснювали при температурах 78 К і 90 К за допомогою електронного цифрового вольтметра В7-34А. Вимірювання термо-е.р.с. плівок здійснювали фотокомпенсаційним нановольтамперметром Р341 при згаданій різниці температур. Особливістю плівок, сформованих за допомогою використаної у роботі методики експерименту, була достатня для проведення виміру опору та термо-е.р.с. часова стабільність згаданих величин у свіжонанесених плівках. Це дозволило здійснити надійне порівняння величин, вимірюваних для свіжонанесених та термостабілізованих нагрівом до кімнатної температури плівок.

Структуру плівок золота досліджували методами просвітлювальних електронної мікроскопії та дифракції електронів, а морфологію поверхні плівок — за допомогою сканівної тунельної мікроскопії (СТМ).

Про структуру відпалених упродовж години при $T = 293$ К плівок можна судити з даних, наведених на рис. 1. Плівки золота при товщинах більших за 12 нм є електрично суцільними полікристалічними однорідними шарами металу. Відомо, що характерною особливістю вакуумних конденсатів золота [5, 6] на аморфних підкладках (скло, вуглець, плівки германію) є формування кристалічної фази, починаючи з товщин у декілька атомових шарів. Одержані нами результати узгоджуються з цим твердженням (див. рис. 1, а, б). Середні лінійні розміри кристалітів у плівці золота в площині, паралельній підложжю, не залежать від товщини плівки та становлять $D = 18\text{--}19$ нм.

На рисунку 2 наведено 2D-СТМ-зображення поверхні плівки золота (а) і профіль зрізу (б) вздовж прямої, яку показано на рис. 2, а. Ре-

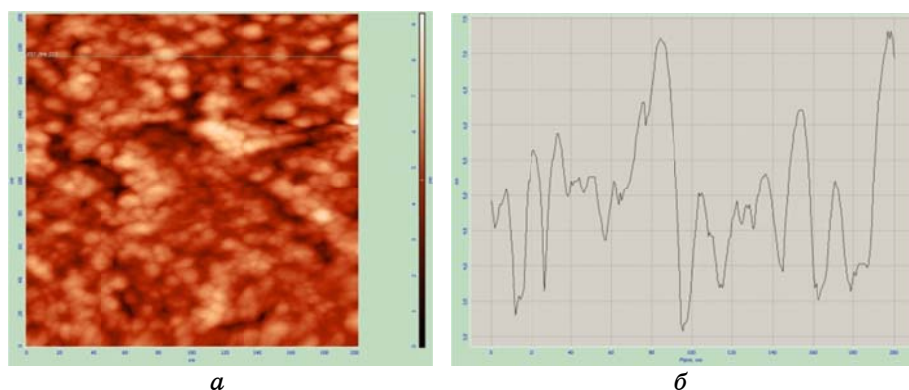


Рис. 2. 2D-зображення поверхні плівки золота (а) та профіль зрізу (б) плівки золота товщиною $d = 20$ нм, осадженої на скляне підложжя.

зультати дослідження морфології поверхні відпалених плівок золота за допомогою сканівної тунельної мікроскопії показали, що середня амплітуда поверхневих неоднорідностей становить $h = 9\text{--}10$ нм.

Прямі дослідження структури свіжонанесених плівок ми не проводили, однак про особливості їхньої будови можна судити з наведених нижче результатів дослідження електричних властивостей свіжонанесених та відпалених плівок. Зауважимо, що ці результати з достатньою вірогідністю дозволяють стверджувати, що свіжонанесена плівка є однорідним дрібнокристалічним шаром, який складається із зерен розміром $D = 8\text{--}10$ нм та середньою амплітудою поверхневих неоднорідностей h біля $4\text{--}5$ нм.

Дослідження електричних властивостей плівок різної товщини показало, що питомий опір ρ , температурний коефіцієнт опору β та диференціальна термо-е.р.с. S свіжонанесених та термостабілізованих плівок виявляють розмірні залежності, які можна кількісно описати за допомогою теорій класичного та внутрішнього розмірних ефектів. Зокрема, якщо розміри зерна в плівці не залежать від її товщини, то згідно з моделями Фукса–Зондгаймера і Намба [1] в області товщин $d > (2\text{--}3)h$ графіки залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$, $\beta(d)d = f_2(d)$ та $S(d)d = f_3(d)$ мають бути лінійними. На рисунку 3 показано розмірні залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β і відповідні розрахункові криві $\rho(d)d = f_1(d)$, $\beta(d)d = f_2(d)$ для свіжонанесених (рис. 3, а) та відпалених (рис. 3, б) плівок.

Залежності $\beta(d)$, наведені на рис. 3, можна описати за допомогою наближеного виразу теорії Намба [1]:

$$r(\bar{d}) = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3l_{\infty}(1 - \rho)}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (1)$$

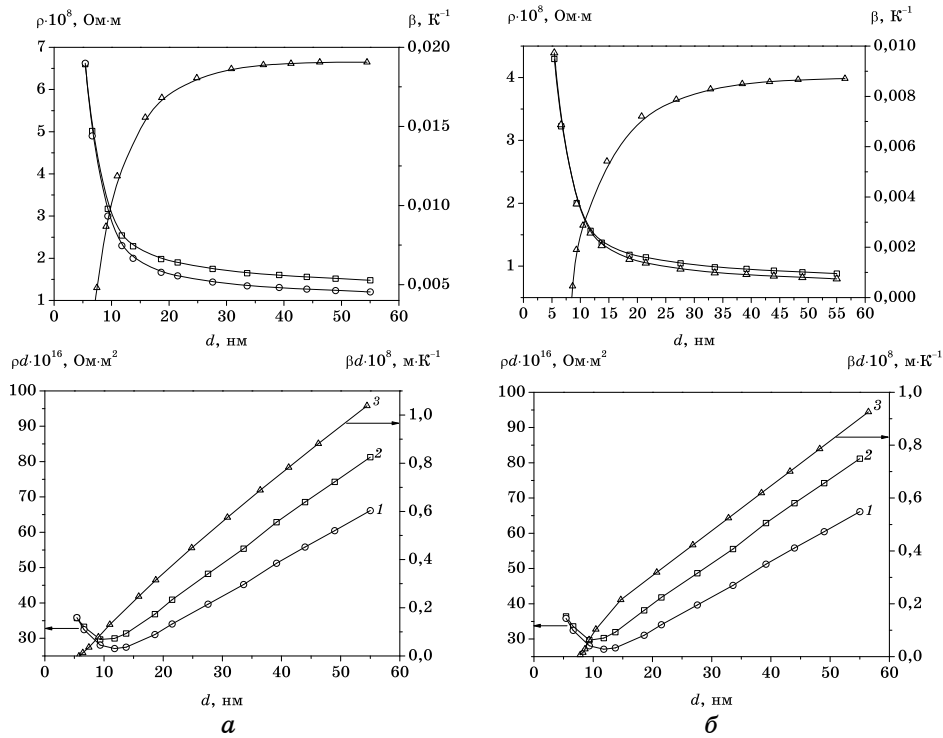


Рис. 3. Розмірні залежності $\rho(d)$, $\beta(d)$ та $\rho(d)d = f_1(d)$ і $\beta(d)d = f_2(d)$ свіжо-нанесених (а) та відпалених (б) плівок золота на склянім підложжі (1 — $T = 78$ К, 2 — $T = 90$ К, 3 — $T = 78-90$ К).

Зауважимо, що в даному виразі \bar{d} — середня товщина плівки, на поверхні якої присутні неоднорідності з амплітудою h .

З рисунків видно, що при $d > 12-15$ нм експериментальні залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ є лінійними з нахилами, що відповідно дорівнюють ρ_∞ та β_∞ (нагадаємо, що ці величини є характеристиками плівки безмежної товщини ($d \gg \lambda$), будова якої ідентична будові тонких плівок товщиною d). Лінійність експериментальних залежностей порушується в області малих товщин, коли ($h \leq d$). Для даної ділянки здійснюємо оцінку величини h , яка для відпалених плівок виявилась $h = 10$ нм, а для невідпалених плівок $h = 4,5$ нм. Результати розрахунку ρ_∞ , λ_∞ та h за експериментальними даними наведено в табл. При розрахунках використано табличні характеристики масивного металу ρ_0 , β_0 і λ_0 [7].

У таблиці наведено величини середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей, розрахованих з експериментальних залежностей $\rho(d)$. Для відпалених плівок ці величини добре узгоджуються з величинами одержаними в СТМ-дослідженнях. Зауважимо, що вели-

ТАБЛИЦЯ. Кінетичні коефіцієнти свіжонанесених (1, 2) та відпалених (3, 4) плівок золота.

№	T, K	$\rho_{\infty} \cdot 10^8, \text{ Ом} \cdot \text{м}$	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, K^{-1}$	$\lambda_{\infty}, \text{ нм}$	$h, \text{ нм}$	$D, \text{ нм}$	$S, \text{ мкВ/К}$
1	78	1,01	6,18	63,6	4	8	0,53
2	90	1,18		86,1			
3	78	0,74	8,41	159,2	9	18	0,65
4	90	0,89		133,4			

чина h для відпалених плівок достатньо близька до величини $D/2$. Все це дозволяє зробити висновки про можливу будову невідпалених плівок. З наших попередніх досліджень відомо, що величина h , розрахована з розмірних залежностей ρ на основі моделю полікристалічного шару неоднорідної товщини, достатньо добре узгоджується з величинами одержаними в СТМ-дослідженнях. На основі сказаного можна стверджувати, що в свіжонанесених плівках середні лінійні розміри кристалітів не дуже відрізняються від $D=7-9$ нм, а середня амплітуда поверхневих неоднорідностей близька до $h=4-5$ нм. На користь сказаного свідчить і результат розрахунку ймовірності міжзеренного тунелювання t на основі виразу моделю Тельє–Тосе–Пішара (ТТП) [1, 4]:

$$\beta_{\infty}/\rho = 3(\lambda_0/D)(1-t)/(1+t). \quad (2)$$

Для відпалених плівок одержано $t=0,85$, а для свіжонанесених $t=0,86$. Даний результат підтверджує висновок теорії [1] про відсутність залежності t від розмірів кристалітів.

На рисунку 4 наведено відповідно розмірні залежності зміни низькотемпературної диференційної термо-е.р.с. S свіжонанесених (а) та відпалених (б) плівок золота відносно масивної платини для різниці температур 78 К і 90 К. На цих рисунках також побудовано залежності $\Delta S d = f(d)$, які, що й передбачає теорія розмірних ефектів, виявилися лінійними функціями d . Згідно з теорією розмірних залежностей термо-е.р.с. різниця термо-е.р.с. $S(d)$ плівки товщиною d і термо-е.р.с. безмежно товстої плівки S_{∞} задається виразом:

$$\Delta S(d) = |S_{\infty} - S| = \frac{3\pi^2 k_0^2 \lambda T(1-p)}{8\epsilon \epsilon_F d} U = 9,2 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda T(1-p)U}{\epsilon_F d}; \quad (3)$$

тут k_0 — Больцманнова стала; ϵ_F — Фермієва енергія металу; p — коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіяння носіїв струму; U — параметер, що характеризує енергетичну залежність вільного пробігу носіїв струму: $U = [d(\ln \lambda) / d(\ln \epsilon)]_{\epsilon=\epsilon_F}$. У рамках Зоммерфельдового моделю металу $\lambda \propto \epsilon^2$, а тому $U=2$. Для дрібнокристалічних шарів поверхнєве розсіяння носіїв струму з достатнім ступенем

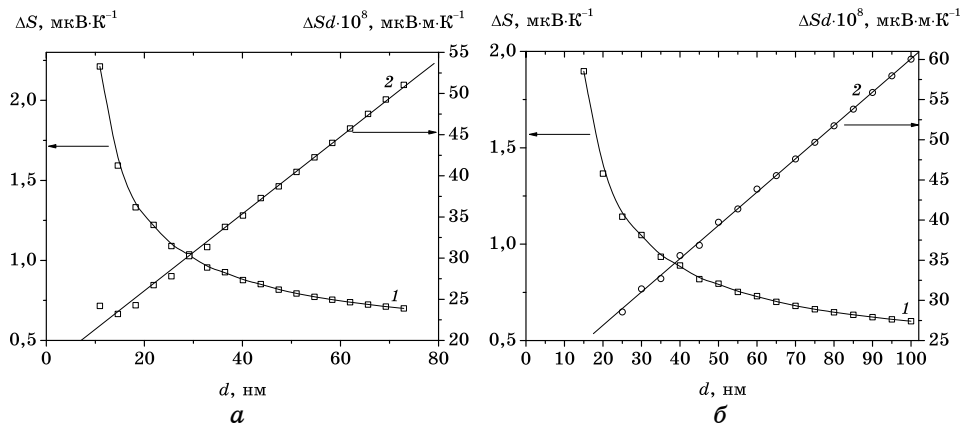


Рис. 4. Залежності зміни низькотемпературної диференційної термо-е.р.с. $\Delta S = \Delta S(d)$ і розрахункової кривої $\Delta Sd = \Delta S(d)d$ свіжонанесених (а) та відпалених за кімнатної температури ($T = 293 \text{ K}$) (б) плівок золота від товщини.

вірогідності може вважатися дифузним ($p = 0$).

Наведені на рисунку 4 експериментальні розмірні залежності достатньо добре описуються за допомогою виразу (3) при значеннях параметрів S_∞ і U : $S_\infty = 0,53 \text{ мкВ/К}$ і $U = 2,2$ для свіжонанесених плівок та $S_\infty = 0,65 \text{ мкВ/К}$ і $U = 2,2$ для відпалених плівок. Одержане значення $U = 2,2$ в межах точности експерименту та точности теоретичного розрахунку добре узгоджуються з величиною $U = 2$, покладеною в основу теорії металу Друде–Зоммерфельда.

Заслугою уваги аналіза величин ρ_∞ , β_∞ і S_∞ , одержаних у результаті обробки експериментальних даних. Згадані величини характеризують модельний шар безмежної товщини $d \rightarrow \infty$ (реально це $d \gg \lambda$, λ — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в такому шарі). Величина λ є меншою за λ_0 — середню довжину вільного пробігу електрона у масивному монокристалічному зразку. Даний факт є результатом того, що реальна полікристалічна плівка складається з кристалітів, лінійні розміри яких сумірні з λ або менші за неї. За рахунок цього в залежності від лінійних розмірів кристалітів можливе неоднократне тунелювання носія струму крізь міжзеренні межі упродовж одного вільного пробігу. Тому величини ρ_∞ , β_∞ , S_∞ залежать від ступеня досконалости шару, зокрема, від розмірів кристалітів. Цей факт неодноразово обговорювався при створенні теорії внутрішнього розмірного ефекту. Зокрема, в рамках моделю ТТІ [6] має бути взаємозв'язок між β_∞ та S_∞ . В роботах Тельє, Тоссе, Пішара наведено співвідношення між цими величинами у вигляді [8]:

$$S_\infty = S_0(V + U\beta_\infty/\beta_0), \tag{4}$$

тут $V=1$ згідно з Зоммерфельдовим модельом металу. З виразу (4) випливає, що якщо залежно від розмірів кристалітів одержуються різні величини β_{∞} і S_{∞} , то повинно виконуватись наступне співвідношення:

$$\frac{S'_{\infty}}{S''_{\infty}} = \frac{V + U \beta'_{\infty}/\beta_0}{V + U \beta''_{\infty}/\beta_0}, \quad (5)$$

де S'_{∞} , β'_{∞} та β''_{∞} , S''_{∞} — параметри, що характеризують плівку з різними розмірами зерен. Вважаємо, що $V=1$, а $U=2,2$. Тому вираз (5) можна звести до вигляду:

$$\frac{S'_{\infty}}{S''_{\infty}} = \frac{\beta_0 + 2,2\beta'_{\infty}}{\beta_0 + 2,2\beta''_{\infty}}. \quad (6)$$

Після підстановки величин з табл. одержуємо, що ліва сторона виразу дорівнює 0,81, а права — 0,84. Це можна вважати добрим підтвердженням придатності виразу (4) для опису електропереносу в плівках золота.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено вплив зерномежового розсіяння носіїв струму на електропровідність та диференційну термо-е.р.с. плівок золота нанометрової товщини.
2. Експериментальні дані пояснено в рамках сучасних модельних уявлень про внутрішній та зовнішній розмірні ефекти. Встановлено вплив внутрішнього розмірного ефекту на температурний коефіцієнт опору та диференційну термо-е.р.с. плівок золота.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *ФХТТ*, **2**, № 4: 521 (2001).
2. В. L. Melnichuk, A. I. Lopatinsky, and Z. V. Stasyuk, *phys. stat. sol.*, **171**, No. 2: 495 (1999).
3. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 1001 (2010).
4. З. В. Стасюк, Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, Н. С. Колтун, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 3: 599 (2011).
5. Ю. Ф. Комник, *Физика металлических пленок* (Москва: Атомиздат: 1974); Z. V. Stasyuk, *J. Phys. Studies*, **3**, No. 1: 102 (1999).
6. Z. Y. Li, N. P. Young, and M. Di Vece, *Nature*, **451**, No. 3: 46 (2008).
7. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин* (Москва: Атомиздат: 1976).
8. С. R. Tellier, *Active and Passive Elec. Comp.*, **14**: 1 (1990).