

PACS numbers: 61.72.Hh, 72.10.Fk, 73.25.+i, 73.50.Bk, 73.50.Lw, 73.61.At, 73.63.Bd

## Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок міді нанометрової товщини

З. В. Стасюк, Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький\*, Н. С. Колтун,  
О. Є. Кравченко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна*

*\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01601 Київ, Україна*

Досліджено електропровідність та термоелектрорушійну силу полікристалічних плівок міді нанометрової товщини, термічно осаджених в умовах надвисокого вакууму. Встановлено, що енергетичні параметри щойно нанесених плівок є аналогічними параметрам відпалених плівок міді, а відмінність у ході розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів є обумовленою зміною умов розсіяння носіїв струму на межах зерен. Одержані результати пояснено в рамках класичних модельних уявлень про перенесення заряду в системах обмежених розмірів. В рамках цих моделей розраховано параметри перенесення заряду  $\rho_{\infty}$ ,  $\beta_{\infty}$ ,  $S_{\infty}$  та  $\lambda_{\infty}$ , що характеризують плівку безмежної товщини, будова якої є ідентичною структурі плівок товщиною  $d$ .

Electroconductivity and thermoelectric power of the copper polycrystalline nanometer-thickness films deposited under ultrahigh vacuum conditions are investigated. As revealed, the energy parameters of as-deposited films are similar to parameters of annealed copper films. Difference in size-dependence courses of kinetic coefficients is caused by the change of grain-boundary scattering conditions for carriers. Experimental results are explained within the scope of the classical finite-size-effect model for charge transport. The charge-transport parameters,  $\rho_{\infty}$ ,  $\beta_{\infty}$ ,  $S_{\infty}$ , and  $\lambda_{\infty}$ , which characterize a metal film of infinite thickness and structure identical to the structure of film of thickness  $d$ , are calculated.

Исследованы электропроводность и термоэлектродвижущая сила поликристаллических плёнок меди нанометровой толщины, изготовленных методом термического распыления металла в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что энергетические параметры свеженанесённых плё-

нок аналогічні параметрам отожжених плінок міді, 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  $\rho_\infty$ ,  $\beta_\infty$ ,  $S_\infty$  та  $\lambda_\infty$ , характеризующие плёнку бесконечной толщины, структура которой идентична структуре плёнки толщиной  $d$ .

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

*(Отримано 19 липня 2011 р.)*

## ВСТУП

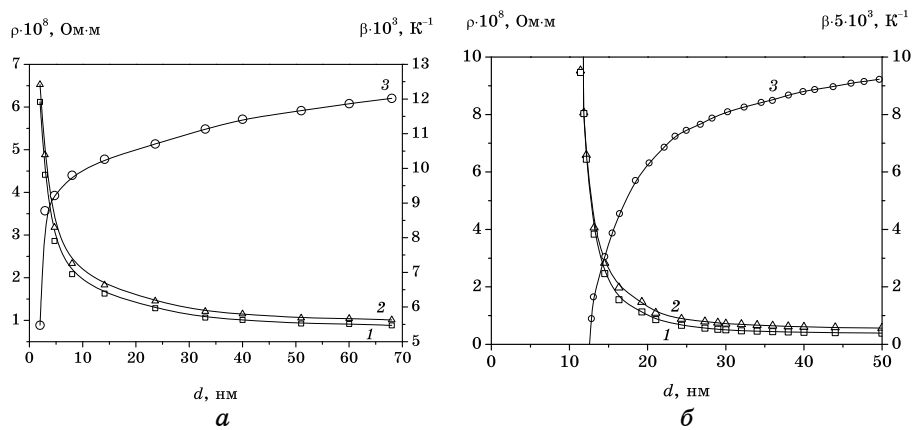
Значна увага до вивчення фізичних явищ у тонких плівках зумовлена їх широким практичним використанням у різних галузях сучасної техніки, а також можливістю одержання інформації про фундаментальні властивості речовини в зразках обмежених розмірів. Відомо, що обмеження розмірів зразка, принаймні в одному з напрямків (у випадку плівки це товщина шару  $d$ ), призводить до зміни термодинамічних та електронних характеристик речовини. Вивчення кінетичних коефіцієнтів тонких плівок різної товщини дозволяє одержати надійні відомості про вплив обмеження товщини шару на електронну структуру зразка, на особливості розсіяння носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки та міжзеренними межами. В металевих зразках товщиною більшою за 5–10 нм зміни електронного енергетичного спектру звичайно не спостерігаються, і тому залежність кінетичних коефіцієнтів від товщини шару та розмірів кристалітів добре описується напівкласичними теоретичними моделями, які враховують обмеження середнього часу релаксації (середньої довжини вільного пробігу носіїв струму) їхнім додатковим розсіянням статичними дефектами — міжзеренними межами та зовнішніми поверхнями плівки. Вивченню розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок різних металів присвячено значну кількість експериментальних робіт, зокрема, огляд значної кількості досліджень даного плану, виконаних до 2000 року, проаналізовано в оглядовій статті [1]. В [1] відзначалися труднощі в трактуванні експериментальних даних одержаних для плівок багатовалентних та перехідних металів. Це обумовлено невідповідністю моделей Зоммерфельдового металу, покладеного в основу теорій геометричних розмірних явищ, реальній електронній будові згаданих металів. В дослідженні, яке виконано для плівок міді, цього недоліку можна уникнути, оскільки модель металу Друде–Зоммерфельда достатньо добре описує явища перенесення заряду в плівках даного металу. Вивчено експеримен-

тально розмірні залежності низькотемпературних питомого опору  $\rho$ , температурного коефіцієнта опору  $\beta$  та термоелектрорушійної сили  $S$  щойно нанесених та термостабілізованих при кімнатній температурі плівок міді. В роботі використовувалися створені в попередніх дослідженнях експериментальні методики [1, 2, 3].

Експеримент виконували у відлютованих скляних приладах. Тиск залишкових газів в експериментальних приладах у процесі препарування та дослідження електричних властивостей плівок не перевищував  $10^{-7}$  Па. Плівки наносили на охолоджені до 78 К підкладки шляхом конденсації пари термічно випаровуваного металу. З метою запобігання утворенню кристалічних зростків значної величини плівки конденсували з швидкістю не вищою за 0,01–0,02 нм/с. Масову товщину плівки оцінювали за зсувом резонансної частоти п'езокварцового вібратора, розташованого в потоці пари випаровуваного металу, з чутливістю не гіршою від 0,2 нм. Для виконання дослідження структури відпалених плівок з використанням просвітньої електронної мікроскопії метал наносили на вуглецеву плівку попередньо нанесену на поверхню відколу монокристалу хльористого натрію. Морфологію поверхні плівок, нанесених на скло, досліджували за допомогою сканівної тунельної мікроскопії. Досліджували електричні властивості плівок, нанесених на оплавлене поліроване скло.

Вимірювання опору плівок здійснювали при температурах 78 К і 90 К (температура рідких азоту та кисню) за допомогою електронного цифрового вольтметра В7-34А. Вимірювання термоерс плівок здійснювали фотокомпенсаційним нановольтамперметром Р341 при згаданій різниці температур. Особливістю плівок, сформованих за допомогою використаної в роботі методики експерименту, була достатня для виконання виміру опору та термоерс часова стабільність згаданих величин у щойно нанесених плівках. Це дозволило здійснити надійне порівняння величин, виміряних для щойно нанесених та термостабілізованих нагрівом до кімнатної температури плівок.

Дослідження структури відпалених при 293 К плівок дозволило зробити наступні висновки. Плівки металу товщиною більшою за 12–15 нм є однорідними полікристалічними електрично суцільними шарами металу. Середні лінійні розміри кристалітів у площині, паралельній підкладці,  $D = 20\text{--}23$  нм в діапазоні товщин плівок  $d = 10\text{--}50$  нм не залежали від товщини плівки. СТМ-дослідження морфології поверхні плівок показали, що середня амплітуда поверхневих неоднорідностей плівок  $h = 10\text{--}11$  нм. Про особливість будови щойно нанесених плівок можна судити лише опосередковано з порівняння результатів дослідження електричних характеристик щойно нанесених та термостабілізованих плівок, оскільки дослідити структуру щойно нанесених плівок не було технічних можливо-



**Рис. 1.** Розмірні залежності питомого опору  $\rho$  при  $T = 78$  К (криві 1) і при  $T = 90$  К (криві 2) та температурного коефіцієнта опору  $\beta$  в діапазоні температур 78–90 К (криві 3) для а) щойно нанесених і б) відпалених плівок міді.

стей.

На рисунку 1 наведено залежності питомого опору  $\rho$  при  $T = 78$  К і  $T = 90$  К та температурного коефіцієнта опору  $\beta$  для цього температурного діапазону відповідно щойно нанесених (as-deposited) та відпалених при  $T = 293$  К плівок міді від товщини плівки  $d$ , показаних на рисунках. Експериментальні дані  $\rho = \rho(d)$  і  $\beta = \beta(d)$  показані на рисунках можна кількісно описати за допомогою моделю полікристалічного шару неоднорідної товщини [4], який об'єднує в собі теорії, що враховують вплив поверхневого (Фукса–Зондгаймера і Намба) та зерномежового (Маядаса–Шацкеса, Тельє–Тоссе–Пішар) розсіяння носіїв струму на кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду в плівках.

Результати розрахунку величин, що описують перенесення заряду у невідпалених (1, 2) і відпалених (3, 4) плівках, наведено в таблиці при  $T_1 = 78$  К і  $T_2 = 90$  К. Зауважимо, що величини  $\rho_\infty$ ,  $\beta_\infty$ ,  $\lambda_\rho$ ,  $\lambda_\beta$  характеризують плівку безмежної товщини, структура якої ідентична будові плівки товщиною  $d$ . При розрахунках використано табличні характеристики масивного металу  $\rho_0$ ,  $\beta_0$  і  $\lambda_0$  [5]. В таблиці наведено

**ТАБЛИЦЯ.**

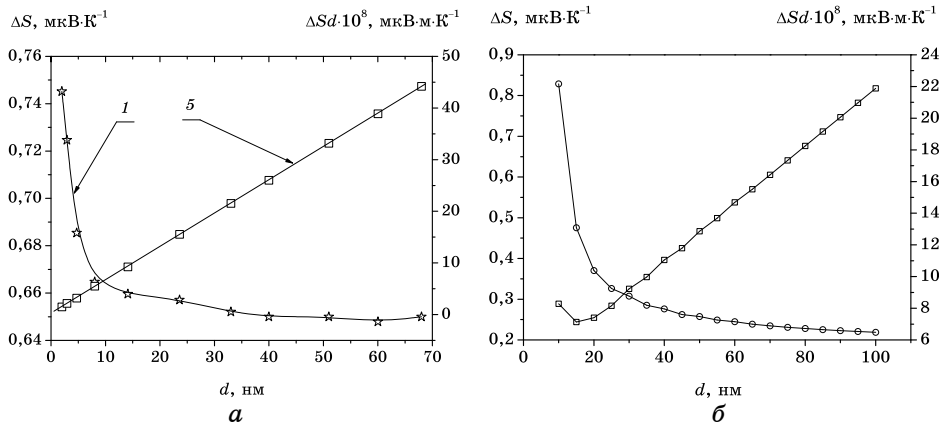
	$T$ , К	$\rho_\infty \cdot 10^9$ , Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$S_\infty$ , мКВ/К	$h$ , нм
1	78	13,58	6,8	+0,61	4–5
2	90	14,59	—		
3	78	6,02	15,34	+0,96	10–11
4	90	7,77	—		

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 величина  $h$  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  $\rho$  на основі моделю полікристалічного шару неоднорідної товщини, достатньо добре узгоджується з величинами одержаними в СТМ-дослідженнях. На основі сказаного можна стверджувати, що в щойно нанесених 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-Тоссе-Пішар [1, 4]:

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

Для відпалених плівок одержано  $t = 0,75$ , а для щойно нанесених  $t = 0,76$ . Даний результат підтверджує висновок теорії [1, 4] про відсутність залежності  $t$  від розмірів кристалітів.

На рисунку 2 наведено відповідно розмірні залежності диференціальної термоерс  $\Delta S$  щойно нанесених (а) та відпалених (б) плівок міді відносно масивної пластини для різниці температур 78 К і 90 К. На цих рисунках також побудовано залежності  $\Delta Sd$  від  $d$ , які, як і передбачає теорія розмірних ефектів, виявились лінійними функціями  $d$ . Згідно з теорією розмірних залежностей термоерс, різни-



**Рис. 2.** Розмірні залежності низькотемпературної диференціальної термоерс  $S(d)$  (криві 1) та розрахункової величини  $Sd$  (криві 2) щойно нанесених (а) та відпалених (б) плівок міді.

ця термоерс  $S(d)$  плівки товщиною  $d$  і термоерс безмежно товстої плівки  $S_\infty$  задається виразом:

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

У цьому виразі:  $k_0$  — Больцманнова стала;  $\epsilon_F$  — 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 моделю металу Зоммерфельда  $\lambda \propto \epsilon^2$ , а тому  $U = 2$ . Зауважимо, що в дрібнокристалічних шарах поверхневе розсіяння носіїв струму, з достатнім ступенем вірогідности, може вважатись дифузним, а тому  $p = 0$ .

Лінійність залежностей  $\Delta Sd$  від  $d$  підтверджує придатність виразу (2) для кількісного опису розмірної залежности  $S(d)$  в плівках, лінійні розміри кристалітів в яких не залежать від товщини плівки. Наведені на рис. 2 експериментальні розмірні залежності достатньо добре описуються за допомогою виразу (2) при значеннях параметрів  $S_\infty$  і  $U$ :  $S_\infty = 0,61$  мкВ/К і  $U = 2,1$  для цойно нанесених плівок та  $S_\infty = 1,21$  мкВ/К і  $U = 2,1$  для відпалених плівок. Одержане значення  $U = 2,1$  в межах точности експерименту та точности теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджуються з величиною  $U = 2$ , покладеною в основу металу Друде–Зоммерфельда.

Заслугує уваги обговорення величин  $\rho_\infty$ ,  $\beta_\infty$ , та  $S_\infty$  одержаних в результаті оброблення експериментальних даних. Згадані величини характеризують модельний шар безмежної товщини  $d \rightarrow \infty$  (реально це  $d \gg \lambda$ ,  $\lambda$  — середня довжина вільного пробігу носіїв струму в такому шарі). Величина  $\lambda$  є меншою за  $\lambda_0$  (середню довжину вільного пробігу електрона в масивному монокристалічному зразку). Даний факт є результатом того, що реальна полікристалічна плівка складається з кристалітів, лінійні розміри яких співвимірні  $\lambda$  або менші за неї. За рахунок цього залежно від лінійних розмірів кристалітів можливе неоднократне тунелювання носія струму крізь міжзеренні межі протягом одного вільного пробігу. Тому величини  $\rho_\infty$ ,  $\beta_\infty$ ,  $S_\infty$  залежать від ступеня досконалости шару, зокрема, від розмірів кристалітів. Цей факт неодноразово обговорювався при створенні теорії внутрішнього розмірного ефекту. Зокрема, в рамках моделю ТТП [6] повинен існувати взаємозв'язок між  $\beta_\infty$  та  $S_\infty$ . В роботах Тельє, Тоссе, Пішар наведено співвідношення між цими величинами у вигляді [6]:

$$S_\infty = S_0(V + U\beta_\infty/\beta_0). \quad (3)$$

З виразу (3) випливає, що, якщо залежно від розмірів кристалітів одержують різні величини  $\beta_\infty$  і  $S_\infty$ , то повинно виконуватись наступ-

не співвідношення:

$$\frac{S'_{\infty}}{S''_{\infty}} = \frac{V + U \frac{\beta'_{\infty}}{\beta_0}}{V + U \frac{\beta''_{\infty}}{\beta_0}}, \quad (4)$$

де  $S'_{\infty}$ ,  $\beta'_{\infty}$  та  $\beta''_{\infty}$ ,  $S''_{\infty}$  — параметри, що характеризують плівку з різними розмірами зерен. Вважається, що  $V = 1$ , а  $U = 2,1$ . Тому вираз (4) можна звести до вигляду:

$$\frac{S'_{\infty}}{S''_{\infty}} = \frac{\beta_0 + 2,1\beta'_{\infty}}{\beta_0 + 2,1\beta''_{\infty}}. \quad (5)$$

Після підстановки величин з таблиці одержуємо, що ліва сторона виразу дорівнює 0,64, а права — 0,674. Це можна вважати добрим підтвердженням придатності виразу (3) для опису властивостей плівок міді.

## ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджено вплив поверхневого та зерномежового розсіяння носіїв струму на електропровідність та диференційну термоерс плівок міді нанометрової товщини.
2. Результати експерименту пояснено на основі сучасних уявлень про геометричний розмірний ефект. Встановлено кореляцію впливу внутрішнього розмірного ефекту на температурний коефіцієнт опору та диференційну термоерс плівок міді.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *ФХТТ*, **2**, № 4: 521 (2001).
2. B. 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: 339 (2010).
4. Z. V. Stasyuk, *J. Phys. Studies*, **3**, No. 1: 102 (1999).
5. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин: Справочник* (Москва: Атомиздат: 1976).
6. C. R. Tellier, *Active and Passive Elec. Comp.*, **14**: 1 (1990).