

УДК 539.2+537.2

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.И. Бигун¹, З.В. Стасюк¹, М.Ю. Барабаш², Ю.А. Куницкий^{2*}

¹Львовский национальный университет им. Ивана Франко
ул. Университетская 1, Львов 79000, Украина

²Технический центр Национальной академии наук Украины
ул. Покровская 13, Киев 04070, Украина

Обсуждается проблема создания сверхтонких (толщина слоя от 2 до 5 нм) электрически сплошных проводящих стабильных слоев металлов и исследования их электрических свойств. Рассмотрена возможность применения сурфактантных подслоев для предотвращения коагуляции зародышей кристаллизации в процессе роста пленок. Сделан анализ современного состояния модельных представлений о переносе заряда в металлических образцах ограниченных размеров и на его основе проведена трактовка результатов экспериментального исследования сверхтонких металлических пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие слои вещества являются основными элементами многих устройств современной техники. Свойства сверхтонких покрытий могут существенно отличаться от свойств относительно толстых слоев, которые в настоящем используются в технике. Это отличие, в первую очередь, обусловлено преобладающим влиянием явлений на поверхности сверхтонкого слоя на его строение и электрические параметры.

В настоящей работе проанализировано современное состояние теоретических и экспериментальных исследований баллистического переноса заряда в сверхтонких (толщина слоя 2–12 нм) электрически сплошных пленках металлов (температурный коэффициент сопротивления $\beta > 0$) при условии реализации неравенства $d < l$, где d – толщина пленки, l – средняя длина свободного пробега носителей тока в массивном материале, строение которого аналогично структуре пленки. Под особенностями структуры пленки подразумеваются параметры кристаллической решетки и средние линейные размеры кристаллитов.

Приготовление ультратонких электрически сплошных металлических пленок с металлическим характером переноса заряда на

поверхности диэлектрических подложек является достаточно сложной технологической задачей вследствие того, что при конденсации металла на поверхности диэлектрика действие сил поверхностного натяжения приводит к коагуляции частиц металла. В результате существует некоторая минимальная критическая толщина d_c слоя металла, при которой наблюдается протекание тока в пленке металла (*percolation threshold*). Величина d_c определяется технологическими особенностями формирования пленки (скорость конденсации материала, температура подложки при нанесении слоя, режимы дальнейшей термообработки), а также свойствами материала конденсата, в частности его температурой плавления. Существенное снижение d_c может быть достигнуто при эпитаксиальном росте пленки металла на ориентированной подложке. Другим эффективным способом снижения d_c оказалось использование предварительно нанесенных на диэлектрическую подложку сурфактантных подслоев поверхностно активных веществ субатомной толщины, препятствующих коагуляции конденсатов металла. Применение упомянутой методики позволило получить сверхтонкие проводящие покрытия толщиной в несколько атомных слоев металла. Электрически сплошные сверхтонкие пленки ряда металлов

* "Контактный" автор nanosys@imp.kiev.ua

также были получены благодаря применению сурфактантных подслоев (см., например, [1–4]). Проанализируем некоторые особенности современных представлений о механизмах релаксации носителей тока в сверхтонких слоях и применение этих теоретических моделей для трактовки результатов экспериментальных работ.

Модельные представления о переносе заряда в образцах металла ограниченных размеров. При изменении толщины слоя d относительный вклад поверхностных явлений может варьироваться от пренебрежительно малого к доминирующему. Так, в режиме диффузного объёмного рассеяния носителей тока, который наблюдается в слоях (плёнках) микронных толщин, явления переноса достаточно хорошо описываются в рамках модели свободных электронов, а электрофизические свойства пленок в основном определяются процессами, протекающими в объёме плёнки.

Когда средняя длина свободного пробега электрона l становится соизмеримой с толщиной пленки металла d , на явления переноса существенно влияет рассеяние носителей тока поверхностью. При этом вклад поверхностного рассеяния в суммарное время релаксации носителей близок по величине вкладу объёмного рассеяния. При $d \approx l$ размерные зависимости кинетических коэффициентов электрически сплошных плёнок металлов можно описать в рамках теории Фукса-Зондгеймера [5, 6] и внутреннего размерного эффектов (модели Майадаса-Шацкеса [7], Телье-Тоссе-Пишара [8], Варкуша [9] и др.), учитывающих вклад в суммарное время релаксации носителей тока поверхностного рассеяния на плоских внешних поверхностях плёнки и границах зерен в объёме пленки. Учет вклада зернограничного рассеяния необходим, поскольку средние линейные размеры кристаллитов D в пленке металла обычно соизмеримы с l .

При дальнейшем уменьшении толщины d слоя металла, когда средняя длина свободного пробега $d > l$, в пленке реализуется квазibalлистический перенос заряда (без изменения энергетического спектра электронов в пленке). При этом поверхностное рассеяние носителей тока в пленке становится доминирующим.

На вклад поверхностного рассеяния существенно влияют макроскопические неоднородности поверхности. Размерные зависимости кинетических коэффициентов в области квазibalлистического переноса заряда можно количественно описать с помощью соотношений теории Намба [10] и в рамках модели поликристаллического слоя неоднородной толщины [11]. Использование экспериментальных зависимостей $\sigma(d)$ позволяет достаточно надежно рассчитать среднюю амплитуду h поверхностных неоднородностей. Детальный анализ возможностей применения теорий геометрических размерных эффектов для объяснения результатов экспериментальных исследований проведен в [12].

В области толщин, не превышающих 5–8 нм, в пленках металла возможно проявление квантовых эффектов, влияющих на перенос зарядов. Общие закономерности этих явлений обусловлены влиянием ограничения размеров по оси Z в направлении толщины слоя d изотропного зоммерфельдовского электронного газа, обладающего поверхностью Ферми сферической формы. При уменьшении толщины пленки $d \leq d_k$ наблюдается квантование состояний k_z – составляющей квазиимпульса электрона. В результате на сферической поверхности Ферми формируется совокупность дискретных разрешенных состояний по k_z . Наглядным проявлением такого квантования являются осцилляционные зависимости кинетических коэффициентов пленки от ее толщины с периодом осцилляций, зависящим от длины волны де Бройля электрона.

Дальнейшее уменьшение толщин пленки до 2–3 нм приводит к изменению положения уровня химического потенциала и существенным изменениям электронной энергетической структуры. В этом случае наблюдаются осцилляционные зависимости энергии Ферми от толщины слоя, а трактовка результатов экспериментального исследования кинетических явлений в пленках в ряде случаев весьма затруднительна. Квантовые размерные эффекты в металлических пленках обусловлены квантованием финитного движения электронов проводимости поперек пленки. Размерное квантование приводит к расщеплению энергетической зоны электро-

нов проводимости на двумерные подзоны $\epsilon_n(P_{\parallel})$, зависящие от продольной относительно поверхности пленки и сохраняющейся при отражении составляющей квазиимпульса электрона P_{\parallel} . Расстояние между подзонами $\delta\epsilon \sim \hbar v_F/d$ (d – толщина пленки, v_F – скорость электрона на поверхности Ферми). Расчет электронной энергетической структуры свободных пленок простых металлов [13–16] показал, что данное явление имеет место в пленках, толщина которых не превышает 7–10 атомных слоев.

Существование изменений в явлениях переноса, обусловленных размерным квантованием, было предсказано И.М. Лифшицем и А.М. Косевичем [17]. Экспериментально квантовый размерный эффект был обнаружен в [18] при исследовании свойств пленок висмута. Теория данного явления была создана В.Б. Сандомирским [19]. Результаты исследования влияния размерного квантования на свойства пленок полуметаллов и полупроводников описаны в работах [20]. Длина волны де Бройля электрона в этих материалах на порядок превышает межатомные расстояния, и поэтому на интерференцию электронных волн слабо влияют несовершенства поверхности пленки. В пленках металлов картина существенно иная, так как длина волны де Бройля электрона в металле соизмерима с межатомными расстояниями. Поэтому для наблюдения осцилляций кинетических коэффициентов в тонких слоях металлов необходимо обеспечить высокое совершенство строения поверхности образцов.

В теории квантовых размерных эффектов в кинетических явлениях в пленках металлов прослеживается несколько подходов. В работах [21–24] для расчета влияния поверхностного рассеяния на перенос заряда в условиях размерного квантования использован формализм Кубо. При этом постулируется отступление от правила Матиссена и считают, что вклады отдельных механизмов рассеяния неаддитивны. Не принимается во внимание вклад примесного рассеяния в релаксацию носителей тока. Влияние поверхности на электронную систему учитывается путем введения в гамильтониан свободной частицы поверхностного потенциала. При постоянном химическом потенциале системы плотность состояний, а соответственно и проводимость

в плоскости пленки осциллирует с периодом, равным половине длины волны де Бройля электрона. Однако при таком подходе невозможно осуществить какую либо стыковку результатов квантовых теорий с известными классическими теориями.

В [25] сделана попытка согласовать выводы квантовых и классических теорий путем введения в модельный гамильтониан рассеивающих потенциалов за счет примесей и обеих поверхностей пленки. Благодаря этому получены размерные зависимости удельной электропроводности пленки σ , напоминающие аналогичные формулы теории Фукса-Зондгеймера. В результате влияние квантования на σ получается из квазиклассического приближения путем рассмотрения природы парциальных состояний и учета угловых зависимостей параметров зеркальности поверхностного отражения. В работе [26] получены закономерности, описывающие влияние поверхностных неоднородностей различной конфигурации на электропроводность пленок. Результаты этой теории применены при трактовке данных экспериментального исследования пленок CoSi_2 [27], а также пленок золота [28]. Согласно оценке [26], усреднено поверхность пленки металла может считаться атомно гладкой, а условием квантования состояний является существование на поверхностях, параллельных участкам размером $L \times L$, где $L/a > 2(d/a)^{1/2}$. Здесь d – толщина слоя, a – постоянная кристаллической решетки. Особенности квантового переноса должны проявляться в пленках металлов, толщина которых не превышает 10 нм.

Проблемы перехода от классического к квантовому переносу заряда при уменьшении толщины пленки анализируются в работах [29–34]. В них детально обсуждаются вопросы интерференции отраженных поверхностью электронных волн и возможности наблюдения осцилляций кинетических коэффициентов. В [35] предложены новые принципиальные подходы к экспериментальному созданию металлических размерноквантовых систем.

Исследование влияния геометрического размерного эффекта на кинетические явления в пленках металлов проводилось в течение ряда лет. Результаты этих исследований обсуждались в [12, 20]. Поэтому рассмотрим

только экспериментальные работы, посвященные изучению влияния размерного квантования на явления переноса заряда в пленках, а также работы, в которых обсуждаются вопросы перехода от преобладающего квантового переноса заряда в пленках металлов к квазиклассическому переносу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование влияния размерного квантования на перенос заряда в пленках простых металлов. Впервые экспериментальные исследования влияния размерного квантования на перенос заряда в пленках металлов проведены в работах [36–38], в которых исследованы размерные зависимости удельного сопротивления пленок платины толщиной 3–300 нм, нанесенных на полированное стекло термическим испарением в условиях высокого вакуума при давлении остаточных газов 10^{-5} Па. Установлено, что размерная зависимость удельной электропроводности σ пленок, толщина которых превышает 10 нм, хорошо согласуется с аналогичной зависимостью теории однородного плоскопараллельного слоя Фукса-Зондгеймера. В диапазоне толщин $8 < d < 10$ нм размерная зависимость σ описывается с помощью приближенной формулы Намба [10], учитывающей наличие макроскопических неоднородностей поверхности поликристаллической пленки. В области толщин $d < 8$ нм величина тока, протекающего через пленку ($I < 10$ мкА) при постоянном приложенном к пленке напряжении, проявляла размерные осцилляции с периодом $d_0 = \lambda_F/2$, где λ_F – фермиевская длина волны электрона.

К настоящему времени известно сравнительно небольшое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию влияния размерного квантования на кинетические явления в пленках металлов, что, возможно, обусловлено сложностью проведения экспериментов с ультратонкими пленками. В большинстве теоретических работ в качестве стандартного теста теоретической модели использовались результаты экспериментального исследования электрических свойств эпитаксиальных пленок CoSi_2 . Оказалось, что металлический характер электропроводности пленок CoSi_2 сохраняется

до толщины $d \sim 1$ нм, причем в области малых толщин характер размерных зависимостей электропроводности существенно отличается от сказанных теориями классического размерного эффекта. Для иллюстрации на рис. 1 приведены результаты сопоставления размерных зависимостей удельного сопротивления пленок CoSi_2 , вычисленных с использованием четырех теоретических моделей квантового размерного эффекта (сплошные кривые), с экспериментальными данными ряда экспериментальных работ, показанными в виде точек [27].

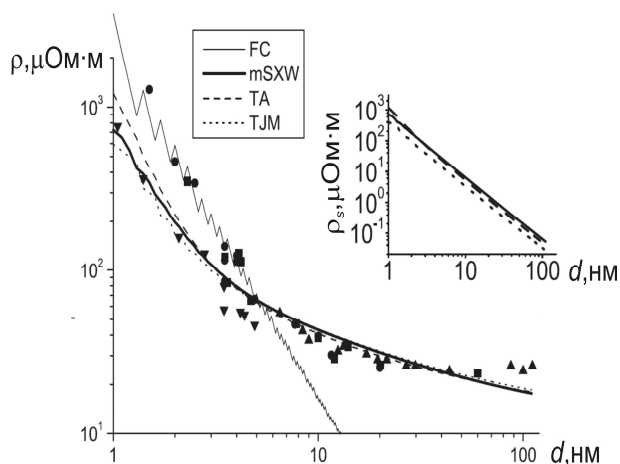


Рис. 1. Размерные зависимости удельного сопротивления пленок CoSi_2 . Точки – экспериментальные данные. Теоретические кривые: FC – [24], mSXW – [25], TA – [23], TJM – [21]

В работах [39, 40] изучено влияние размерного квантования на перенос заряда в пленках свинца и золота. Электропроводность и постоянная Холла пленок свинца в условиях размерного квантования изучены в [41, 42]. Осцилляции удельного сопротивления при изменении толщины пленок Ag, In, Ga, нанесенных на отожженные пленки золота и серебра, обнаружены в [43]. Влияние квантового размерного эффекта для скользящих электронов на электронную проводимость пленок тугоплавких металлов изучено в [44].

Прямое сопоставление результатов экспериментальных исследований с соответствующими теоретическими модельными представлениями в ряде случаев затруднительно. Поэтому рассмотрим возможности такого сопоставления с помощью анализа

некоторых данных, полученных экспериментально в наших работах. Относительный вклад поверхностного рассеяния в суммарное время релаксации носителей тока возрастает с уменьшением толщины пленки. Поэтому, если не учитывать возможных изменений в структуре пленки при уменьшении ее толщины, характеристикой вклада поверхностного рассеяния является величина остаточной проводимости, которую можно ввести в виде

$$\sigma_{res} = \rho_{res}^{-1} = 1/[\rho(d) - \rho_{\infty}], \quad (1)$$

где $\rho(d)$ – удельное сопротивление пленки толщиной d , ρ_{res} – остаточное удельное сопротивление пленки металла, обусловленное исключительно поверхностным рассеиванием носителей тока а ρ_{∞} – удельное сопротивление пленки бесконечной толщины ($d \rightarrow \infty$), структура которой аналогична структуре исследуемой пленки.

Из анализа выражений теорий классического размерного эффекта [5, 6] получаем, что во всех случаях остаточная проводимость σ_{res} пропорциональна толщине пленки d , то есть $\sigma_{res} \sim d$. В частности, для теории Фукса-Зондгеймера [5, 6]

$$\sigma_{res} = 8d/[3\rho_{\infty}l(1-p)], \quad (2)$$

где l – средняя длина свободного пробега носителей тока, p – коэффициент зеркальности их отражения поверхностями пленки.

Линейность данной зависимости нарушается в области толщин, при которых имеет место квазибаллистический перенос заряда $l > d$ [10, 11]. В этом случае толщина пленки нерегулярна в направлении протекания тока вследствие наличия макроскопических поверхностных неоднородностей, существующих в поликристаллической пленке. При наличии поверхностных неоднородностей с амплитудой h размерная зависимость удельного сопротивления поликристаллической пленки [11]

$$\rho(d) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)} \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3l_0(1-p)f(\alpha)}{8d} \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (3)$$

легко трансформируется в соответствующие закономерности теорий [7] и [9] при условии,

что $h \ll \bar{d}$, где \bar{d} – усредненная толщина пленки неоднородной толщины, ρ_0 и l_0 – удельное сопротивление и средняя длина свободного пробега носителей тока в массивном монокристаллическом образце, $f(\alpha) = 1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^2 \ln(1-1/\alpha)$ – зернограничная функция Майадаса-Шацкеса [7], $\alpha = l_0 r / D(1-r)$ – структурный параметр пленки, D – средний линейный размер кристаллита в пленке металла, r – параметр рассеивающей способности границы кристаллита ($0 \leq r \leq 1$) [8].

В случае, когда $h \leq \bar{d}$, учитывая, что $\rho_0 = \rho_{\infty} f(\alpha)$, а $l = l_0 f(\alpha)$ [7], выражение (3) трансформируется в известную приближенную зависимость $\rho = \rho(\bar{d})$ теории [10]

$$\rho(\bar{d}) = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3l_0(1-p)}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (4)$$

Формула (4) достаточно хорошо описывает размерную зависимость удельного сопротивления пленок в начальном участке толщин, при которых наблюдается отклонение от зависимости (3), предсказанной теорией [5, 6]. На рис. 2 приведена зависимость $\rho(\bar{d})$ пленок золота в процессе конденсации металла в условиях сверхвысокого вакуума ($p \leq 10^{-7}$ Па) на охлажденную до $T = 78$ К подложку из полированного оплавленного стекла. Сопоставление экспериментальных точек, зафиксированных в процессе напыления пленки с помощью ЭВМ, с теоретической кривой, вычисленной из (4) при условии $h = 5,2$ нм, показывает, что выражение (4) достаточно хорошо описывает зависимость $\rho = \rho(\bar{d})$ для пленок, толщина которых превышает 8 нм. Отметим, что здесь d (и в дальнейшем) массовая толщина пленки. Отклонение экспериментальных данных от теоретической кривой обусловлено переходом к квантовому переносу. Все исследования проводились с электрически сплошными пленками ($\beta > 0$). В частности, для свеженанесенных пленок β измеряли для диапазона температур от 78 К (жидкий азот) до 90 К (жидкий кислород).

В области толщин пленок, при которых имеет место баллистический квантовый перенос заряда, закономерности изменения $\sigma_{res} = \rho_{res}^{-1}$ несколько иные. При баллистиче-

ском переносе средняя длина свободного пробега носителей тока превышает толщину пленки ($l > d$) и носители рассеиваются лишь внешними поверхностями пленки.

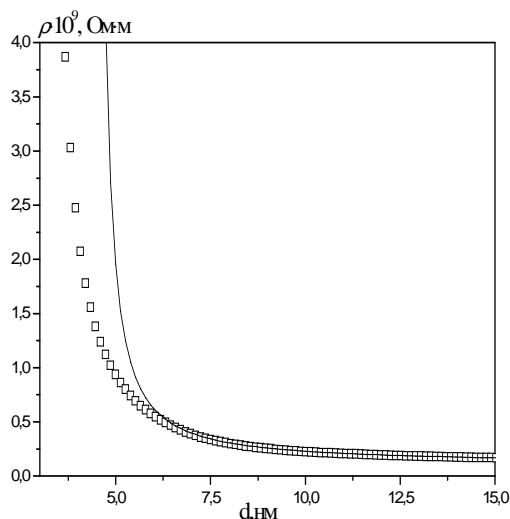


Рис. 2. Зависимость $\rho_{\text{res}} = \rho_{\text{res}}(d)$ свежеконденсированных пленок меди ($T = 78$ К). Точки – экспериментальные данные; сплошная кривая – аппроксимационное выражение теории Намба при $h = 5,2$ нм

Для прямого сопоставления экспериментальных и теоретических данных наиболее удобны выражения теорий [23] и [24]. В [24] было получено выражение

$$\sigma_{\text{res}} \sim d^2 \left\{ 1 - \frac{6}{(3n\pi^5)^{2/3}} \frac{1}{d} \right\}, \quad (5)$$

где n – концентрация носителей тока, d – толщина слоя.

Выражение (5) можно преобразовать к более общему виду $\sigma_{\text{res}} \sim d^\alpha$, где в режиме квантового переноса заряда остаточная проводимость пленки металла пропорциональна d^α ; здесь α изменяется в пределах от 2,1 до 6 в зависимости от числа проводящих подзон N в пленке. В случае $N = 1$ (высокоомный полупроводник) $\alpha = 6$, если $N \gg 1$ (метал), то $\alpha = 2,1$. Степенная зависимость остаточной поверхностной проводимости пленок металлов от толщины пленки получена также в [23]: $\sigma_{\text{res}} \sim d^2$. Выражения теорий [23] и [24] применяли для описания экспериментальных размерных зависимостей $\sigma_{\text{res}}(d)$.

В [45–50] разработаны методики приготовления к исследованию сверхтонких электрически сплошных пленок меди, золота, серебра и палладия. Эксперимент проводили в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $p \leq 10^{-7}$ Па, давление активных компонентов остаточных газов менее 10^{-9} Па) в отпаянных стеклянных приборах. Для преодоления влияния коагуляции конденсатов металлов на обезгаженную длительным термическим нагревом (около 40 часов при $T = 670$ К при давлении остаточных газов $p \geq 10^{-5}$ Па) стеклянную подложку непосредственно перед нанесением исследуемого материала напыляли пленку сурфактантного материала (германий, кремний, сурьма) толщиной в несколько атомных слоев. Была разработана методика нанесения слоев металлов, линейные размеры кристаллитов D в которых не зависели от толщины пленки металла по крайней мере до толщин, не превышающих 50–60 нм. Пленки металла и сурфактанта наносили на охлажденную до $T = 78$ К подложку со скоростью конденсации, не превышавшей 0,01 нм/с. Термостабилизацию пленок осуществляли с помощью низкотемпературного отжига при $T \leq 373$ К. Использование данной методики препарирования слоев обеспечило возможность получения пленок металлов с заданными линейными размерами кристаллитов в плоскости, параллельной подложке, с помощью изменения толщины сурфактантного подслоя. Это подтверждают результаты электронно-микроскопического и электронографического исследования пленок, а также результаты исследования поверхностной топологии пленок палладия с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

Исследование электропроводности пленок проводили в процессе нанесения пленок в непрерывном режиме, а также для пленок фиксированных толщин, отожженных при $T_{\text{от}} = 293$ К или $T_{\text{от}} = 373$ К. Оказалось, что применение сурфактантных подслоев позволило существенно снизить критическую толщину пленок металла, соответствующую переходу к электрически сплошным слоям металла ($\beta > 0$). Были получены пленки металлов толщиной $d \geq (2-3)$ нм со стабильными (при температурах, не превышающих 300 К) электрическими воспроизводимыми свойствами. Размерные

зависимости остаточной проводимости этих пленок в диапазоне толщин 3–8 нм хорошо описываются с помощью выражения (5) теории [24]. Сказанное подтверждают данные рис. 3 и рис. 4, полученные для свеженанесенных на стекло и подслои Ge пленок меди и пленок золота, нанесенных на стекло и подслои Sb.

Анализ результатов эксперимента, приведенных на рис. 3 и рис. 4, показывает, что в области больших толщин $d > 12$ –15 нм размерные зависимости остаточной проводимости σ_{res} могут быть объяснены с помощью теорий классического и внутреннего размерных эффектов, в переходной области толщин $8 < d < 12$ нм ход зависимости σ_{res} от d можно объяснить с помощью теорий [10, 11]. При $d < 8$ нм в пленках проявляется влияние особенностей квантового переноса заряда на σ_{res} : $\sigma_{\text{res}} \sim d^{\alpha}$. В пленках, нанесенных на сурфактантный подслой, зависимость σ_{res} данного типа можно наблюдать вплоть до толщин 3–4 нм. Для пленок, свеженанесенных на чистое стекло, область квантового переноса уже, а ее нижний предел достигает лишь 5–7 нм. Отклонение хода σ_{res} от d^{α} в области меньших толщин обусловлено как возможным постепенным переходом к островковым слоям, так и изменением положения уровня химического потенциала с изменением d , что в свою очередь приводит к непригодности подхода, положенного в основу теорий [23, 24].

Из приведенных данных следует, что на размерных зависимостях отсутствуют какие-либо осцилляции σ_{res} . Наличие осцилляций измеряемой величины является следствием интерференции отраженных поверхностью пленки когерентных электронных волн. Для мелкокристаллических слоев когерентное поверхностное отражение электронных волн маловероятно. Этот факт широко обсуждался в теоретических работах, а также при трактовке экспериментальных данных. При исследовании поликристаллических пленок важным остается вопрос о характере усредненной зависимости σ_{res} от толщины слоя. Отметим также, что изучение влияния сурфактантных подслоев на формирование сверхтонких проводящих пленок остается важной задачей, так как известные из литературы сведения недостаточны для целенаправленной разработки методик создания проводящих слоев с заданными структурой и электрическими свойствами.

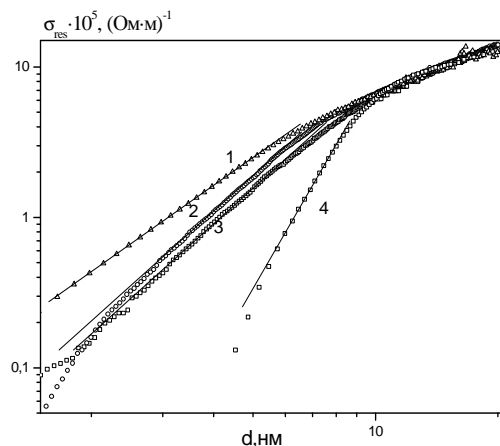


Рис. 3. Размерные зависимости остаточной проводимости $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ пленок меди на сурфактантных подслоях германия. Точки – экспериментальные данные, отрезки прямых – линейная аппроксимация. 1 – стекло, покрытое подслоем Ge толщиной $d = 3$ нм, $h = 2,1$ нм, $\alpha = 1,92$; 2 – стекло, покрытое подслоем Ge толщиной $d = 2$ нм, $h = 3,0$ нм, $\alpha = 2,57$; 3 – стекло, покрытое подслоем Ge толщиной $d = 1$ нм, $h = 3,4$ нм, $\alpha = 2,57$; 4 – чистое стекло, $h = 6,5$ нм, $\alpha = 3,08$

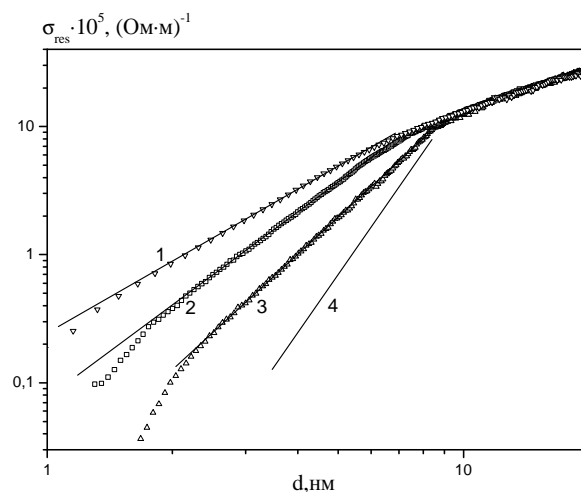


Рис. 4. Размерные зависимости остаточной проводимости $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ пленок золота на сурфактантных подслоях сурьмы. Точки – экспериментальные данные, отрезки прямых – линейная аппроксимация; 1 – стекло, покрытое подслоем Sb толщиной $d = 3,5$ нм, $h = 2,5$ нм, $\alpha = 2,1$; 2 – стекло, покрытое подслоем Sb толщиной $d = 2,5$ нм, $h = 3,4$ нм, $\alpha = 2,4$; 3 – стекло, покрытое подслоем Sb толщиной $d = 1,5$ нм, $h = 4,1$ нм, $\alpha = 2,5$; 4 – чистое стекло, $h = 5,2$ нм, $\alpha = 3$

ВЫВОДЫ

Исследованы структура и электрические свойства тонких металлических пленок, осажденных на диэлектрических подложках. В результате анализа принципов построения современных модельных представлений о переносе заряда в тонких металлических слоях доказана возможность использования разных теоретических моделей для объяснения результатов экспериментального исследования кинетических явлений в металлических пленках в широком диапазоне толщин. Изучены температурные и размерные эффекты, обуславливающие изменение их электрических свойств.

Обоснована возможность управления структурой и электрическими свойствами тонких пленок металлов путем формирования их на диэлектрических подложках, покрытых сурфактантными подслоями. Установлено, что электрически стабильные металлические пленки при $T \leq 370$ К обладают различной морфологией нанокристаллов, а при толщинах, меньших 4 нм, в них проявляются квантово-размерные эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schröder K., Zhang Le.* Unusual low resistivity of sub-nm thick Cr overlayers on Ge substrates // *Phys. Status Solidi B.* – 1994. – V. 183. – P. k5–k8.
2. *Lewowski T., Wechorek P.* Surfactant effect of Sb on the growth of Ag films on sapphire substrate // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – V. 93. – P. 85–87.
3. *Бородчук А.В., Дорош О.Б., Стасюк З.В.* Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді // *Вісн. Львівського Університету. Сер. фіз.* – 2000. – Т. 33. – С. 328–332.
4. *Tringides M.C., Jalochowski M., Bauer E.* Quantum Size Effects in Metallic Nanostructures // *Phys. Today.* – 2007. – V. 60, N 4. – P. 50–54.
5. *Fuchs K.* The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // *Proc. Cambridge Philos. Soc.* – 1938. – V. 34. – P. 100–108.
6. *Sondheimer E.H.* The Mean Free Path of Electrons in Metals // *Adv. Phys.* – 1952. – V. 1. – P. 1–42.
7. *Mayadas A.F., Shatzkes M.* Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V. 1, N 4. – P. 1382–1389.
8. *Tellier C. R., Tosser A. J.* Size effects in thin films. – Amsterdam; Oxford; New-York: Elsevier Sci. Publ. Com., 1982. – 310 p.
9. *Warkusz F.* Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects // *Prog. Surf. Sci.* – 1980. – V. 10, N 3. – P. 287–382.
10. *Namba Y.* Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1970. – V. 9. – P. 1326–1340.
11. *Stasyuk Z.V.* Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // *J. Phys. Studies.* – 1999. – V. 3, N 1. – P. 102–106.
12. *Стасюк З.В., Лопатинський А.І.* Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 521–542.
13. *Feibelman P.J.* Static quantum-size effects in thin crystalline, simple-metal films // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27. – P. 1991–1996.
14. *Boettger J.C., Trickey S.B.* Quantum size effects in equilibrium lithium ultrathin layers // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 1363–1372.
15. *Kurbatsky V.P., Pogosov V.V.* Analytical model for the Fermi energy and the work function of thin metallic films // *Vacuum.* – 2004. – V. 74. – P. 185–189.
16. *Бігун Р.І., Стасюк З.В.* Електронна структура ультратонких плівок міді та золота // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2009. – Т. 10, № 2. – С. 295–298.
17. *Лифшиц И.М., Косевич А.М.* Об осцилляциях термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1955. – Т. 19, № 4. – С. 395–403.
18. *Огрин Ю.Ф., Луцкий В.Н., Елинсон М.И.* О наблюдении квантовых размерных эффектов в тонких пленках висмута // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. – Т. 3, № 3. – С. 114–118.
19. *Сандомирский В.Б.* Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла // *Радиоп.*

- техника и электроника. – 1967. – Т. 52, № 1. – С. 158–166
20. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.
 21. Tešanović Z., Jarić M., Maekawa S. Quantum transport and surface scattering // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 57, N 21. – P. 2760–2763.
 22. Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1987. – V. 20, N 6. – P. 829–834.
 23. Trivedi N., Ashcroft N.W. Quantum size effects in transport properties of metallic films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38, N 17. – P. 12298–12309.
 24. Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: a limit law // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62, N 11. – P. 1302–1305.
 25. Sheng L., Xing D.Y., Wang Z.D. Transport theory in metallic films: crossover from the classical to the quantum regime // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, N 11. – P. 7325–7328.
 26. Munoz R., Vidal G., Kremer G. et al. Surface-induced resistivity of gold films on mica: comparison between the classical and the quantum theory // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1999. – V. 11, N 26. – P. 299–307.
 27. Munoz R.C., Finger R., Arenas C. et al. Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. (205401)1–9.
 28. Munoz R., Arenas C., Kremer G. et al. Surface-induced resistivity of CoSi₂ films and violations of Mathiessen's rule // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2003. – V. 15, N 3. – P. 177–184.
 29. Makarov N.M., Moroz A.V., Yampolskii V.A. Classical and quantum size effects in electron conductivity of films with rough boundaries // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52, N 8. – P. 6087–6101.
 30. Makarov N.M., Tarasov Yu.V. Electron localization in narrow surface-corrugated conducting channels: manifestation of competing scattering mechanisms // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 235306 (1–14).
 31. Izrailev F.M., Makarov N.M., Rendon M. Gradient and amplitude scattering in surface-corrugated waveguides // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72, N 4. – P. (041403)1–4.
 32. Meyerovich A.E., Ponamarev I.V. Surface roughness and size effects in quantized films // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. (155413)1–15.
 33. Meyerovich A.E., Stepaniants S. Transport Phenomena at Rough Boundaries // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 73. – P. 316–319.
 34. Meyerovich A.E., Cheng Y. Mode Coupling in Quantized High Quality Films // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. (085404)1–22.
 35. Meyerovich A.E., Chen D. Topological Phase Transitions in Periodically Modulated Quantized Metal Films // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. (235306)1–5.
 36. Hoffman H., Fisher G. Electrical conductivity in thin and very thin platinum films // *Thin Solid Films.* – 1976. – V. 36. – P. 25–28.
 37. Fisher G., Hoffman H. Oscillations of the electrical conductivity with film thickness in very thin platinum films // *Solid State Commun.* – 1980. – V. 35, N 10. – P. 793–796.
 38. Fisher G., Hoffman H. Size quantization of electronic states in very thin platinum films // *Z. Phys. B: Condens. Matter.* – 1980. – V. 39, N 4. – P. 287–297.
 39. Jalochowski M., Bauer E. Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38, N 8. – P. 5272–5280.
 40. Jalochowski M., Hoffman M., Bauer E. Quantized Hall Effect in Ultrathin Metallic Films // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – P. 4227–4229.
 41. Vilfan I., Henzler M., Pfennigstorf O., Pfnür H. Anomalous thickness dependence of the Hall effect in ultrathin Pb layers on Si(111) // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. (241306)1–4.
 42. Vilfan I., Pfnür H. Charge-carrier transport properties of ultrathin Pb films // *Eur. Phys. J. B.* – 2003. – V. 36, N 2. – P. 281–287.
 43. Schumacher D., Stark D. Electrical conduction in superimposed metal films // *Surf. Sci.* – 1982. – V. 123, N 2–3. – P. 384–396.
 44. Михайлов Г.М., Маликов И.В., Черных А.В. Влияние квантового размерного эффекта для скользящих электронов на электронную проводимость металлических пленок // *Письма в ЖЭТФ.* – 1997. – Т. 66, № 11. – С. 693–699.
 45. Stasyuk Z., Kozak M., Penyukh B., Bihun R. The transition from quantum to classical elec-

- tron transport in palladium films of nanometer thickness // J. Phys. Studies. – 2003. – V. 7, N 2. – P. 207–208.
46. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Перехід від квантового до класичного переносу заряду в тонких плівках міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 414–417.
47. Стасюк З.В., Бігун Р.І. Балістичний перенос заряду в ультратонких плівках міді // Металлофізика и новейшие технологии. – 2007. – Т. 29, № 6. – С. 781–785.
48. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Перенесення заряду в ультратонких плівках золота // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 6. – С. 827–832.
49. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Вплив сурфактантних підшарів германію на структуру та електропровідність тонких полікристалічних плівок міді нанометрової товщини // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 17–24
50. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Бородчук А.В., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 529–533.

Поступила 06.05.2010, принята 20.05.2010

Вплив поверхні на перенесення заряду в тонких металевих плівках на основі неперехідних металів

Р.І. Бігун, З.В. Стасюк, М.Ю. Барабаш, Ю.А. Куницький

Львівський національний університет ім. Івана Франка
вул. Університетська 1, Львів 79000, Україна
Технічний центр Національної академії наук України
вул. Покровська 13, Київ 04070, Україна, nanosys@imp.kiev.ua

Обговорено проблему створення надтонких (товщина шару від 2 до 50 нм) електрично суцільних стабільних провідних шарів металів і вивчення їхніх електричних властивостей. Розглянуто можливість застосування сурфактантних підшарів для запобігання коагуляції зародків кристалізації в процесі росту плівок. Здійснено аналіз сучасного стану модельних уявлень про перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів і на його основі проведено трактування результатів експериментального дослідження надтонких металевих плівок.

Effect of Surface on Charge Transfer in Metall Thin-Films Based on Intransitive Metals

R.I. Bigun, Z.V. Stasyuk, M.Yu. Barabash, Yu.A. Kunitsky

Ivan Franko L'viv National University
1 Universytetska Street, L'viv 79000, Ukraine
Technical Centre of National Academy of Sciences of Ukraine
13 Pokrovskaya Street, Kyiv 04070, Ukraine, nanosys@imp.kiev.ua

The problems of ultrathin stable electrically continuous metal films fabrication and their electron transport properties investigation were discussed. The surfactant underlayers utilizing to prevent the coagulation process of metal grains during metal film condensation has been discussed. The analyzed modern theoretical views on electron transport properties of metal film have been reviewed. The experimental data are explained within the framework of modern theoretical models.