

PACS numbers: 68.55.Jk, 72.15.Eb, 72.15.Lh, 72.15.Qm

Розмірно-кінетичні ефекти у полікристалічних металічних плівках Cu та Ni

О. А. Білоус, Л. В. Дехтярук*, А. М. Черноус

Сумський державний університет,

вул. Римського-Корсакова, 2,

40007 Суми, Україна

** Харківський державний технічний університет будівництва*

та архітектури,

вул. Сумська, 40,

61002 Харків, Україна

У рамках моделі Майядаса—Шатцкеса отримано асимптотичні співвідношення для коефіцієнта питомої електропровідності полікристалічних плівок при довільних співвідношеннях між її товщиною і довжиною вільного пробігу електронів. Експериментально досліджено структуру та електропровідність плівок Cu та Ni в інтервалі товщин 55–175 нм та 50–230 нм відповідно. Отримані експериментальні результати оброблено на основі одержаних співвідношень.

В рамках модели Майядаса—Шатцкеса получены асимптотические соотношения для коэффициента удельной электропроводности поликристаллических пленок при произвольных соотношениях между ее толщиной и длиной свободного пробега электронов. Экспериментально исследованы структура и электропроводность пленок Cu и Ni в интервале толщин 55–175 нм и 50–230 нм соответственно. Полученные экспериментальные результаты обработаны на основе полученных соотношений.

Within the framework of the Mayadas–Shatzkes model, the asymptotic relationships for specific electrical conductivity of thin polycrystalline films, which describe its size dependence, are obtained. The structure and electrical conductivity of Cu and Ni films within the ranges of thickness 55–175 nm and 50–230 nm, respectively, are studied experimentally. Results are processed within the framework of the obtained relationships.

Ключові слова: тонкі полікристалічні плівки, модель Майядаса—Шатцкеса, міжкристалітна межа, пигомий опір, зерномежове розсіяння.

(Отримано 24.07.2000 р.)

1. ВСТУП

Значення кінетичних коефіцієнтів, що характеризують явища переносу в тонких металічних плівках, в значній мірі визначаються розсіянням носіїв заряду на зовнішніх поверхнях, вплив яких суттєво збільнюється в міру зменшення товщини зразка (класичний розмірний ефект). Вперше найбільш послідовний теоретичний аналіз розмірного ефекту було виконано Фуксом [1], який розглянув задачу про електропровідність плоскопаралельного монокристалічного шару металу, товщина якого сумірна з довжиною вільного пробігу електронів у ньому.

Розвитком теорії Фукса є теорія провідності металічних плівок з полікристалічною структурою в умовах розмірного ефекту, запропонована Майяласом та Шатцкесом (теорія МШ) [2]. Автори роботи [2] розглянули модель, в якій розсіяння носіїв заряду на перпендикулярних зовнішнім поверхням міжкристалітних межах описується ефективним часом релаксації τ , що залежить від середнього розміру кристалітів L , коефіцієнта розсіяння електронів на межах зерен R та довжини вільного пробігу носіїв заряду λ . Порівняння експериментальних даних з результатами теорії МШ з метою визначення параметрів електропереносу є ускладненим внаслідок складного аналітичного виразу для питомої провідності σ . Тому надалі було запропоновано апроксимувати формулу МШ наближеними співвідношеннями, які містять табульовані функції, що мають жорсткі обмеження на область зміни параметрів, які входять до них (див. оглядову монографію [3]). Так, зокрема, лінеаризовані співвідношення формули МШ [2], запропоновані Тельє, Тоссе та Пішаром (ТТП) [3], придатні для обробки експериментальних результатів за умови, коли середній розмір зерна у напрямку протікання струму є більшим за товщину зразка. В той самий час модель ізотропного розсіяння ТТП [3] відповідає експериментальній умові, коли середній розмір зерна, з одного боку, не повинен змінюватися з товщиною плівки, а з іншого — розмір зерна повинен бути меншим за товщину шару металу.

Надалі було запропоновано дво- та тривимірну моделі електропровідності полікристалічних зразків [3], проаналізовано вплив форми кристалітів на розмірні явища [4] і т. д. Однак, як показує порівняння різних моделей з експериментом [5—11], модель МШ задовільно описує класичний розмірний ефект в полікристалічних плівках, що і визначає актуальність аналізу кінетичних явищ у рамках цієї моделі.

2. ТЕОРЕТИЧНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Електропровідність тонкої полікристалічної металічної плівки в

рамках теорії МШ можна записати у вигляді [2]

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = f(\alpha) - \frac{3}{\pi k} \int_0^{\pi/2} d\Phi \cos^2 \Phi \int_0^1 dt \frac{(t-t^3)(1-\varepsilon)}{H^2(\Phi, t)} \frac{2-p_1-p_2+(p_1+p_2-2p_1p_2)\varepsilon}{1-p_1p_2\varepsilon^2}, \quad (1)$$

$$H = 1 + \frac{\alpha}{\cos \Phi \sqrt{1-t^2}}; \quad \varepsilon = \exp\left(-\frac{kH}{t}\right),$$

де σ_0 — коефіцієнт питомої електропровідності масивного монокристалічного зразка; $k = d/\lambda$ — наведена товщина плівки; $\alpha = \lambda R/L(1-R)$ — параметр розсіяння електронів на межі зерна; p_i ($i = 1, 2$) — параметр Фукса, що визначає ймовірність збереження енергії та тангенційної, по відношенню до поверхні, компоненти квазіімпульсу електрона.

Функція $f(\alpha)$ характеризує провідність безмежового полікристалічного зразка і має вигляд [2]

$$f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \cong \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2, & \alpha \ll 1, \\ \frac{3}{4\alpha} - \frac{3}{5\alpha^2}, & \alpha \gg 1. \end{cases} \quad (2)$$

Значення $\alpha \ll 1$ відповідає ситуації, коли розмір кристалітів $L \gg \lambda$ (крупнозерниста структура), або межі зерен є майже прозорі для електронів ($R \ll 1$). Якщо $\alpha \gg 1$, то структура зразка дрібнозерниста ($L \ll \lambda$) або міжкристалітні межі майже непрозорі для носіїв заряду ($1-R \ll 1$).

Співвідношення (1) може бути спрощене для граничних випадків товстих ($k \gg 1$) і тонких ($k \ll 1$) шарів металу. Якщо товщина плівки більша, ніж середня довжина вільного пробігу носіїв заряду ($k \gg 1$), експоненти, що стоять у підінтегральному виразі (1), мають мале значення і ними можна знехтувати. Виконавши інтегрування по Φ та t , можна отримати вираз для коефіцієнта електропровідності, справедливий за довільних значень p_i та параметра α , що визначає вклад меж зерен у сумарний опір полікристалічної плівки у вигляді

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = f(\alpha) - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left\{ 1 - \frac{32}{3\pi}\alpha + 12\alpha^2 + \frac{80}{\pi}\alpha^3 - 40\alpha^4 + \frac{16}{\pi}\alpha^3(5\alpha^2-4)I \right\}, \quad k > 1, \quad (3)$$

де

$$I = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} \ln \frac{1+\sqrt{1-\alpha^2}}{\alpha}, & \alpha \leq 1, \\ \frac{\arccos(1/\alpha)}{\sqrt{\alpha^2-1}}, & \alpha > 1. \end{cases}$$

Із співвідношення (3) випливають наступні вирази для граничних значень параметра α :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[1 - \frac{32}{3\pi}\alpha \right], & \alpha \ll 1, \\ \frac{3}{4\alpha} \left(1 - \frac{4}{5\alpha} - \frac{2-p_1-p_2}{8k\alpha} \left[1 - \frac{512}{105\pi}\alpha \right] \right), & \alpha \gg 1. \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho_0}{\rho} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[1 - \frac{32}{3\pi}\alpha \right], & \alpha \ll 1, \\ \frac{3}{4\alpha} \left(1 - \frac{4}{5\alpha} - \frac{2-p_1-p_2}{8k\alpha} \left[1 - \frac{512}{105\pi}\alpha \right] \right), & \alpha \gg 1. \end{cases} \quad (5)$$

Якщо товщина полікристалічної плівки d значно менша від λ та виконується нерівність $\alpha k \ll 1$, експоненти, що стоять під інтегралом у виразі (1), можуть бути розкладеними у ряд за ступенями kH/t , що дає можливість виконати інтегрування по Φ та t і для провідності отримати такі співвідношення:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \cong \frac{3(1+p_1)(1+p_2)}{4(1-p_1p_2)} k \begin{cases} \ln \frac{1}{k}, & \alpha \leq k, \\ \ln \frac{1}{k} - \frac{4}{\pi}\alpha, & \alpha > k. \end{cases} \quad (6)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \cong \frac{3(1+p_1)(1+p_2)}{4(1-p_1p_2)} k \begin{cases} \ln \frac{1}{k}, & \alpha \leq k, \\ \ln \frac{1}{k} - \frac{4}{\pi}\alpha, & \alpha > k. \end{cases} \quad (7)$$

Із співвідношень (6), (7) випливає, що при виконанні нерівності $\alpha k \ll 1$ основним механізмом релаксації електронів є їх розсіяння на зовнішніх і внутрішніх межах плівки. Якщо $\alpha \leq k$, то внесок міжкристалітних меж у сумарний опір полікристалічної плівки малий, і асимптотичний вираз (6), що описує провідність тонкого шару металу з великими кристалітами, співпадає з асимптотичним співвідношенням для електропровідності монокристалічної плівки [1]. При $\alpha > k$ провідність тонкої полікристалічної плівки описується наближеним виразом (7), в якому доданок $4\alpha/\pi$ визначає внесок меж зерен у сумарний опір зразка.

Якщо $\alpha > 1$, але $\alpha k \ll 1$, то для електропровідності тонкої полікристалічної плівки може бути отримано наступний наближений вираз:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \cong \frac{3(1+p_1)(1+p_2)}{4(1-p_1p_2)} k \ln \frac{1}{\alpha k}, \quad \alpha \ll \frac{1}{k}. \quad (8)$$

У іншому граничному випадку $\alpha k \gg 1$ основним механізмом релаксації носіїв заряду є їх розсіяння на міжкристалітних межах, а провідність зразка з дрібнозернистою структурою описується асимптотичним виразом (5).

Отримані у даній роботі співвідношення, на відміну від лінеаризованих виразів ТТП [3], є функціями точки, що дає можливість безпосередньо виконувати розрахунок розмірної залежності питомої провідності полікристалічної плівки і, як наслідок, параметрів електропереносу.

3. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

З метою апробації запропонованих асимптотичних співвідношень було одержано експериментальну залежність питомої провідності від товщини плівки та середнього розміру зерна у плівках Cu та Ni. Плівки було отримано методом термічного (Cu) та електронно-променевого (Ni) випаровування у вакуумі $\sim 10^{-3}$ – 10^{-4} Па на підкладках із полірованого скла (для вимірювання опору) та тонкої плівки вуглецю (для проведення електронно-мікроскопічних досліджень). Після конденсації, з метою рекристалізації та стабілізації електричних властивостей, зразки відпалювали у вакуумі за схемою «нагрівання \leftrightarrow охолодження» в інтервалі температур 300–700 К з постійною швидкістю протягом трьох циклів.

Вимірювання електричного опору здійснювали за чотири-точковою схемою. Кристалічну структуру досліджували на просвічувальному електронному мікроскопі ПЕМ-125К. Параметр ґратки розраховували за електроннографічними даними, а середній розмір кристалітів визначали за знімками (рис. 1) мікроструктури шляхом побудови гістограм.

Згідно з електроннографічними даними, плівки Cu та Ni мають ГЦК-структуру з параметром ґратки, близьким до величини, що відповідає масивним зразкам. Це є якісним підтвердженням того, що в об'ємі плівкових зразків домішкових атомів майже нема.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень дали можливість встановити залежність середнього розміру кристалітів для плівок Cu та Ni від товщини. Так, для плівок міді у інтервалі товщин 50–175 нм L складає $(2-3)d$. Для зразків нікелю середній розмір зерна — одного порядку з товщиною.

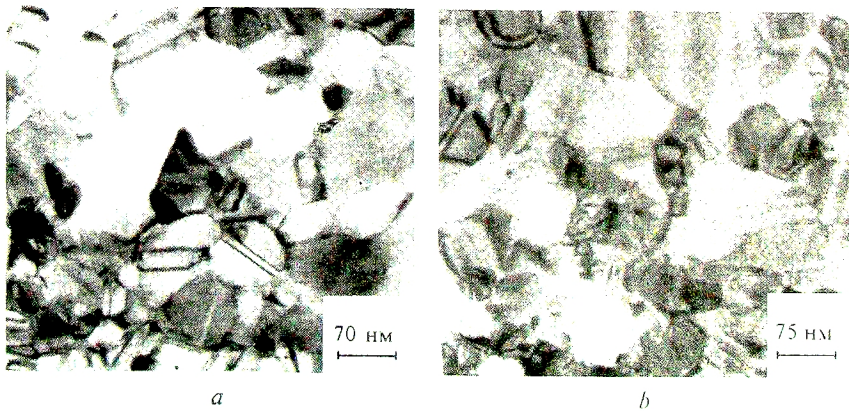


Рис. 1. Мікроструктура плівок Cu ($d=75$ нм) (а) та Ni ($d=100$ нм) (б).

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При обробці експериментально отриманої залежності σ від d найбільшу зацікавленість викликає результат про величину коефіцієнта розсіяння електрона на межі зерен, який є більш чутливим до середнього розміру кристалітів на відміну від середньої довжини вільного пробігу (див., наприклад, [8]).

Для обробки експериментальних результатів з метою визначення величини R можна використати асимптотичне співвідношення (4), оскільки плівки Cu та Ni є крупнодисперсними, чим задовольняють вимозі $\alpha \ll 1$. Крім цього, для зразків Cu та Ni у дослідженому інтервалі товщин характерним є те, що $\lambda < d$. Зокрема, для плівок Cu $\lambda(1-p)$ складає 83 нм, Ni — 31,7 нм. Розрахунок проведено на основі лінеаризованої моделі ТТП [3]. Наведені значення $\lambda(1-p)$ непогано узгоджуються з відомими літературними даними [8, 10, 11]. Аналіз показує, що при обробці експериментальних результатів замість σ_0 необхідно використовувати σ_∞ , тобто питому провідність плівки при $d \rightarrow \infty$, яка визначається шляхом екстраполяції на нуль експериментальної залежності σ від $1/d$. У зв'язку з тим, що фактично неможливо розділити вклад розсіяння носіїв заряду на різних зовнішніх поверхнях плівки, можна припустити рівність коефіцієнтів дзеркальності p_1 та p_2 . Відмітимо, що такий підхід є поширеним у багатьох теоретичних роботах [1, 3]. Допускаючи, що $p_1 = p_2$, співвідношення (4) можна переписати наступним чином:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - \frac{3}{2}\alpha - \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left[1 - \frac{32}{3\pi}\alpha \right]. \quad (4')$$

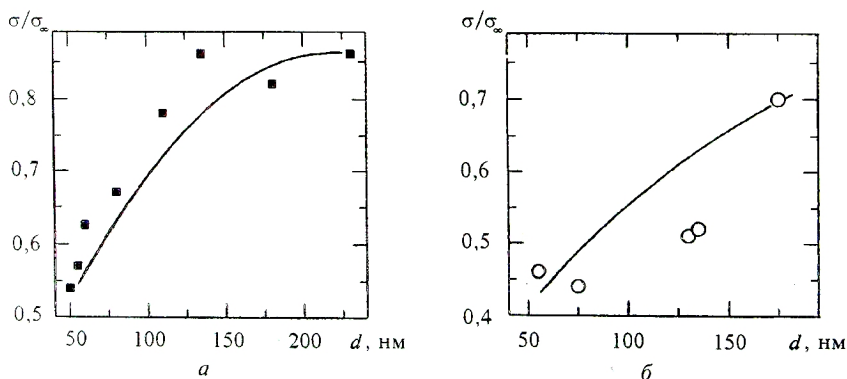


Рис. 2. Залежність наведеної питомої провідності від товщини плівок Ni (а) та Cu (б).

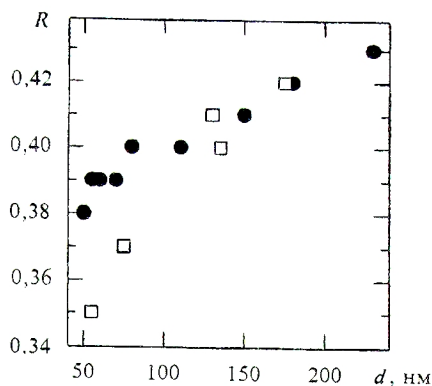


Рис. 3. Залежність коефіцієнта розсіяння носіїв електричного струму на міжкристалітних межах від товщини: □ — для Cu, ● — для Ni.

На рис. 2 наведено залежність питомої провідності у координатах σ/σ_0 від d . Точками нанесено експериментальні дані, а суцільною лінією — розраховану залежність на основі співвідношення (4').

На основі наведених (рис. 2) результатів та з використанням даних електронно-мікроскопічних досліджень було розраховано коефіцієнт розсіяння на межі зерна. Результати розрахунків можна подати у вигляді залежності (див. рис. 3).

Отримані значення R та тенденція їх зміни з товщиною (розміром зерна) у плівках Ni та Cu узгоджуються з даними робіт [8, 10, 11] та пов'язуються з ростом розміру зерна. Останнє обумовлене збільшенням ширини міжкристалітної межі та погіршенням її досконалості.

Висновки до даної роботи можна сформулювати наступним чином. Запропоновано асимптотичні співвідношення для питомої провідності тонкої полікристалічної плівки металу у рамках теорії Майядаса—Шатцкеса. На основі отриманих виразів для граничного випадку $k \gg 1$, $d \ll l$ розраховано коефіцієнти розсіяння на міжкристалітних межах у плівках Cu та Ni в залежності від товщини плівки (середнього розміру зерна).

Автори висловлюють подяку проф. І. Ю. Проценку та проф. Ю. О. Колісниченку за обговорення результатів роботи.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Fuchs, *Proc. Camb. Soc.*, **34**, No. 1: 100 (1938).
2. A. F. Mayadas, M. Shatzkes, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1**, No. 4: 1382

- (1970).
3. C. R. Tellier, A. J. Tosser, *Size Effects in Thin Films* (Amsterdam etc.: Elsevier Sci. Publ. Co.: 1982).
 4. F. Warkusz, *Electrocompon. Sci. Technol.*, **5**, No. 3: 197 (1978).
 5. Kh. M. Maman, Kh. R. Karim, *J. Phys. F: Met. Phys.*, No. 9: 1687 (1975).
 6. И. Е. Проценко, *Изв. вузов. Физика*, № 6: 42 (1988).
 7. Ю. А. Волков, Р. П. Волкова, *ФТТ*, **37**, № 12: 3687 (1995).
 8. Ю. М. Овчаренко, Н. М. Опанасюк, І. Ю. Проценко, О. В. Шовкопляс, *Укр. физ. журн.*, **42**, № 7: 826 (1997).
 9. Е. А. Белоус, А. Н. Черноус, *Вопр. атом. науки и техники*, № 1(9): 76 (1999).
 10. В. Б. Лобода, И. Е. Проценко, М. Д. Смолин, *Металлофиз.*, **5**, № 5: 69 (1983).
 11. И. М. Дума, К. И. Лах, Б. А. Мельничук, З. В. Стасюк, *Металлофиз.*, **15**, № 1: 60 (1993).