

Розмірний ефект в температурній залежності питомого опору металевих плівок

Л.В. Однодворець

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 04.08.2014; у відредагованій формі – 27.11.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Проведений аналіз температурних залежностей електропровідності тонких плівок металів. Показано, що розмірна залежність ефективного параметру електрон-фононної взаємодії пов'язана із підсиленням високотемпературної електрон-фононної взаємодії при зменшенні товщини плівки, яка проявляється внаслідок зсуву фононного спектру в область більш високих частот. Отримано, що тангенс кута нахилу експериментальних температурних залежностей опору для плівок Pd, Pt і Sc, як і у випадку плівок Mo, Cr, Ag, Au і PdAu, згідно даних інших авторів, зростає при зменшенні їх товщини. При зменшенні товщини плівки середня енергія фонона збільшується, що призводить до підвищення ефективності електрон-фононного розсіювання і, як наслідок цього, – зростання питомого опору.

Ключові слова: Тонкі плівки, Температурна залежність питомого опору, Електрон-фононна взаємодія, Температура Дебая, Фононний спектр.

PACS numbers: 73.50. – h, 63.20.Kr

1. ВСТУП

Сучасний розвиток мікроелектроніки і сенсорної техніки дозволяє отримувати плівкові матеріали нанометрової товщини із властивостями, не типовими для даних матеріалів в масивному стані. Експериментально встановлено, що перехід від масивного до плівкового матеріалу призводить до змін його фізичних властивостей, основні причини яких пов'язані:

- із різними структурними характеристиками;
- із впливом товщини або розміру кристалітів, який проявляється в розмірних ефектах, що виникають у результаті обмеження середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного струму зовнішніми поверхнями плівки або геометричними розмірами кристалітів;
- зміною частотних і енергетичних характеристик атомів кристалічної решітки під дією температурних і механічних факторів.

Питання про особливості температурних залежностей питомого опору $\rho(T)$ плівкових матеріалів, пов'язаних із зміною механізмів розсіювання в них, залишається актуальним, оскільки воно має велике значення при прогнозуванні робочих характеристик чутливих елементів мікроелектронних сенсорів. Теоретичним і експериментальним аспектам цього питання присвячений ряд робіт.

Автором роботи [1] проведено теоретичне дослідження ролі електрон-фононного розсіювання в питомому опорі металевих нанодротів, які моделювались як двовимірні плоскі решітки довжиною Na і шириною Ma (Рис. 1). Якщо N вважати нескінченно великою величиною $N \rightarrow \infty$, то величина M (кількість моношарів) буде обмежена значенням не більше декількох сотень.

У роботі [1] записано співвідношення для фононного спектру моноатомної решітки з урахуванням деформаційного потенціалу з використанням формули Кубо у вигляді:

$$E_{k_1, k_2} = 2t_1 \cos(k_1 a) + 2t_2 \cos(k_2 a) - E_F,$$

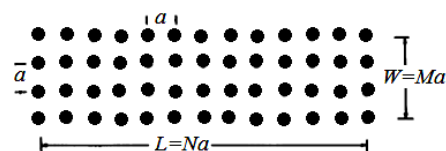


Рис. 1 – Двовимірна решітка розміром $Na \times Ma$, яка показує структуру нанодротів. a – параметр решітки; L і W – довжина і ширина нанодроту, відповідно. Із роботи [1]

де t_1 і t_2 – матричні параметри електрон-фононної взаємодії по довжині і ширині зразка, відповідно; k_1 і k_2 – імпульси електронів в напрямках вздовж і поперек нанодроту.

Не дивлячись на те, що параметри k_1 і k_2 в рівнянні формально схожі один на одного, але між ними існує якісна відмінність [1]. Дійсно, параметр k_1 безупинно змінюється від $-\pi/a$ до $+\pi/a$ із кроком $\Delta k_1 = 2\pi/Na$, який прямує до 0 при $N \rightarrow \infty$. З іншого боку, k_2 змінюється дискретно з кроком $\Delta k_2 = 2\pi/Ma$, який, наприклад, для $M = 100$ і $a = 0,4$ нм дорівнює $k_2 = 0,15$ нм⁻¹.

Залежність опору від ширини дроту, температури та енергії Фермі була досліджена шляхом виконання чисельних розрахунків з використанням типових значень різних параметрів. Встановлено [1], що опір нанодротів зростає при зменшенні їх ширини (аналог товщини плівки) та при збільшенні температури (Рис. 2), причому температурна залежність питомого опору носить максимально лінійний характер для нанодротів шириною із $M = 20$, що пояснюється зростанням внеску електрон-фононної взаємодії при зменшенні ширини нанодроту.

Авторами [2-4] проведені експериментальні дослідження температурної залежності питомого опору плівок Ag [2, 4] і Au [3], в низькотемпературному інтервалі (до 300 К) К і плівок Au з різною концентрацією кластерів Co [5] та зроблено висновок про те, що зменшення температури Дебая в зразках малих розмірів пов'язане із пом'якшенням спектру поверхневих фононів у порівнянні із їх об'ємним спектром. На рис.3 наведені температурні залежності питомого

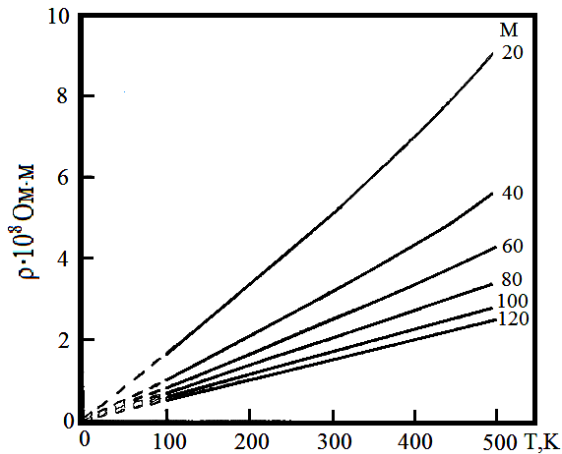


Рис. 2 – Розраховані за двовимірною моделлю температурні залежності питомого опору при $M = 20-100$. Із роботи [1]

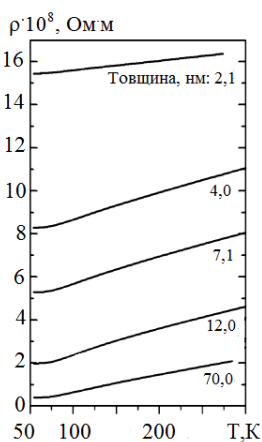


Рис. 3 – Температурні залежності питомого опору для плівок Au [3] різної товщини на сапфіровій ($d = 2-12$ nm) і слюдяній ($d = 70$ nm) підкладках

опору для епітаксійних плівок Au [3] різної товщини, які вказують на залежність кута нахилу залежностей $\rho(T)$ від товщини плівкового матеріалу. Цикл робіт [6-8] був присвячений питанню впливу внутрішнього і зовнішнього розмірного ефектів на температурну залежність електропровідності тонких плівок перехідних металів.

Основним результатом розглянутих вище робіт є те, що кутовий коефіцієнт $\text{tg}\alpha$ лінійної ділянки залежності $\rho(T)$ залежить від товщини плівки. Згідно процитованих даних робіт величина кута нахилу температурної залежності питомого опору збільшується із зменшенням ширини нанодоту [1] або товщини плівки [2-8]. Згідно авторів [7] слабка залежність $\text{tg}\alpha$ від товщини для плівок Cr і Mo пояснюється тим, що в процесі $s-d$ розсіювання відбувається часткова локалізація s -електронів, яка призводить до збільшення їх ефективної маси та дає певний внесок у діркову провідність цих металів.

Відмітимо, що аналогічне зменшення $\text{tg}\alpha$ при збільшенні товщини також спостерігалось у плівках PdAu (цей інтерметалід формується на основі багатшарових плівок Au / Pd) [9] і Pt [10].

Все сказане вище обумовило актуальність тематики даної роботи, мета якої полягала в аналізі температурних залежностей питомого опору одношарових металевих плівок в залежності від їх товщини та впливу деформації фононного спектру і зміни темпе-

ратури Дебая (Θ_D) на ефективність фононного розсіювання s - і d -електронів, що призводить до суттєвої відміни електрофізичних властивостей плівкових і масивних матеріалів.

2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ПИТОМОГО ОПОРУ ПЛІВКИ ВІД ЇЇ ТОВЩИНИ

Конденсація одношарових металевих плівок Pd, Pt і Sc проводилась в робочій камері вакуумної установки ВУП-5М (вакуум $\sim 10^{-3}-10^{-4}$ Па) методом термічного випаровування. Термообробка зразків проводилась протягом трьох циклів нагрів \leftrightarrow охолодження в інтервалі температур 300-700 К. Розрахунок термічного коефіцієнта β проводився по третьому циклу охолодження.

Як відомо (див., наприклад, [13]), опір провідників виникає в результаті розсіювання електронів провідності і дірок на електронах, фонах і дефектах кристалічної будови. Для масивних зразків перехідних d -металів температурна залежність питомого опору (теорія Дебая-Грюнайзена) виражається наступним співвідношенням:

$$\rho_0(T) = \rho_{0s} + A \cdot T^2 + B \left(\frac{T}{\Theta_{0D}} \right)^3 \times \times j_3 \left(\frac{\Theta_{0D}}{T} \right) + C \left(\frac{T}{\Theta_{0D}} \right)^5 \cdot j_5 \left(\frac{\Theta_{0D}}{T} \right), \quad (1)$$

де ρ_{0s} – залишковий опір, пов'язаний із розсіюванням носіїв електричного струму на дефектах решітки, який не залежить від температури; A, B, C – коефіцієнти пропорційності; Θ_{0D} – температура Дебая для масивного матеріалу;

$$j_n(\Theta_{0D}/T) = \int_0^{\Theta_{0D}/T} \frac{x^n dx}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} - \text{інтеграл Дебая.}$$

Охарактеризуємо фізичний зміст доданків, які входять у співвідношення (1). Доданок, пропорційний T^2 пов'язаний із електрон-електронним розсіюванням і проявляється тільки при $T < 10$ К. Доданки, пропорційні відповідно T^3 і T^5 , обумовлені розсіюванням s -електрона на фононі в d -зону або s -зону.

У випадку металевих плівок співвідношення (1) перетворюється до вигляду [6]:

$$\rho(T) = \rho_s + a \cdot T^2 + c^* \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot j_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (1')$$

де a, b, c – коефіцієнти, аналогічні A, B, C ; Θ_D – температура Дебая для плівки; $c^* = b + c$ – ефективний параметр електрон-фононної взаємодії.

Параметр c^* визначається за формулою:

$$c^* = \text{tg}\alpha \frac{\Theta_D^3}{T^2} \cdot \frac{1}{j_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)},$$

де $\text{tg}\alpha$ – тангенс кута нахилу лінійної ділянки $\rho(T)$.

У співвідношенні (1') враховано, що в тонких зразках (фольга, дроти і плівки) закон $\rho \sim T^5$ переходить у закон $\rho \sim T^3$ при низьких температурах і це дає можливість об'єднати доданки, які відповідають за мотівське $s-d$ і $s-s$ - розсіювання. Крім того, слід підкреслити, що температура Дебая в плівкових матеріалах відрізняється від θ_{0D} .

Із рис. 4 видно, що для плівок Pd, Pt і Sc величина $\text{tg}\alpha$ збільшується при зменшенні товщини плівки d .

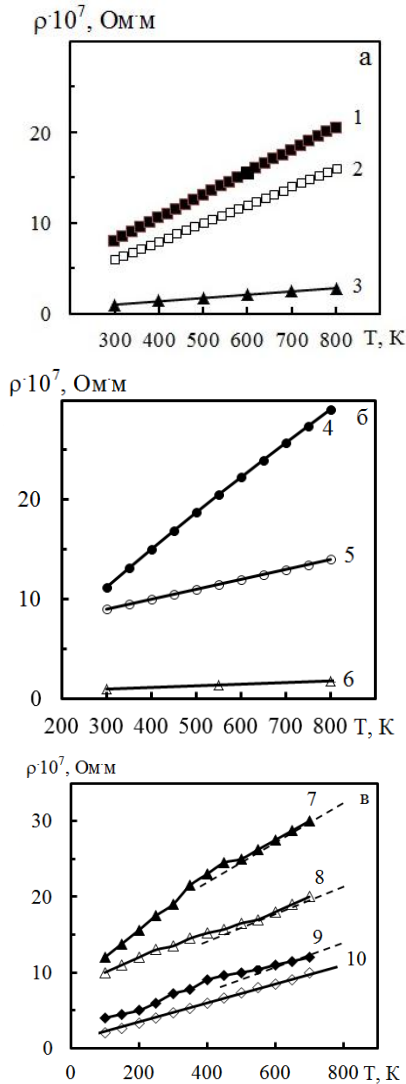


Рис. 4 – Залежності $\rho(T)$ для плівок Pd (а), Pt(б) і Sc (в). Товщина, нм: 20 (1); 35 (2); 10 (4); 50 (5); 54 (6); 50 (7), 60 (8), 190 (9) та для масивних зразків [11, 12] (3, 6 і 10)

У цілому, згідно наших і отриманих авторами [2-10] даних, для плівок Pd, Pt, Sc, Mo, Cr, Ag, Au і PdAu величина $\text{tg}\alpha$ має більше значення, ніж у масивних зразках, причому із зменшенням товщини плівок величина $\text{tg}\alpha$ і c^* збільшується.

Необхідно також мати на увазі, що співвідношення (1) описує температурну залежність питомого опору неферромагнітних зразків у самому загальному випадку, тому не враховує особливостей в точках Кюрі і Нееля та при температурі Дебая.

Оскільки електрон-фононне розсіювання відіграє у питомому опорі тонких плівок основну роль, далі

розглянемо вплив фононного спектру і зміни температури Дебая на ефективність фононного розсіювання s - і d -електронів, яке спричиняє розмірний ефект у терморезистивних властивостях тонких плівок.

3. ДЕФОРМАЦІЯ ФОНОННОГО СПЕКТРУ

Детальне вивчення коливань мікроскопічних об'єктів (атомів, іонів) у кристалічній решітці потребує застосування уявлень і методів квантової теорії, відповідно до яких будь-які коливання або хвилі одночасно є частинками, а будь-які частинки – хвилями. Фонони як квазічастинки з нульовими магнітним моментом і спіном, що відповідають пружним коливанням кристалічної решітки, характеризуються: квазіімпульсом, який визначає напрям розповсюдження і довжину хвилі, та частотою коливань. У випадку акустичних фононів елементарна комірка зміщується при коливаннях як одне ціле. Основним питанням теорії коливань кристалічної решітки є розподіл нормальних коливань за частотами – фононний спектр, а важливою характеристикою стану кристалічної решітки – густина фононних станів $g(\omega)$, із якою пов'язана температура Дебая $\theta_D = \hbar\omega_{\max}/k_B$. Оскільки у тонких металевих плівках зміна спектральної густини фононів пов'язана із деформацією фононного спектру, викликаного кінцевим розміром товщини плівки, розглянемо його особливості.

Функція розподілу має вигляд (див., наприклад, [14]):

$$g(\omega) = \frac{dg(q)}{dq} \frac{dq}{d\omega}, \quad q \equiv \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi v}{V_\phi} = \frac{\sigma}{V_\phi},$$

де V_ϕ – фазова швидкість; q – хвильове число.

Для зразків малих розмірів можна записати [14]:

$$v_2^{-2} = \frac{2v_l^4 - 3v_l^2 v_t^2 + 3v_l^4}{v_l^2 v_t^2 (v_l^2 - v_t^2)}, \text{ а}$$

$$g(\omega) \cong \frac{V\omega^2}{2\pi v_3^3} + \frac{S\omega}{8\pi v_2^2} \cong \frac{V\omega^2}{2\pi v_3^3},$$

де S і V – площа поверхні і об'єм зразка.

Частотна залежність густини фононного спектру показана на рис. 5. Наведені співвідношення вказують, що акустичний спектр у зразках малих розмірів пом'якшується зі сторони ω_{\max} , що пов'язано із внеском у фононний спектр релеєвських хвиль (перенормуванням фононного спектру в зразках малих розмірів). Поряд з цим фононний спектр стає більш жорстким в низькочастотній області, тобто біля ω_{\min} , оскільки $\lambda_{\max}^z = 2d$, а $\omega_{\min}^z = 2\pi V_\phi^z / \lambda_{\max}^z = \frac{\pi V_\phi}{d}$. Таким

чином, деформація фононного спектру призводить до зменшення θ_D при зменшенні товщини плівки, але у результаті конкуренції цих двох механізмів відбувається результуюче підсилення електрон-фононної взаємодії, що призводить до збільшення $\text{tg}\alpha$ при зменшенні товщини плівки.

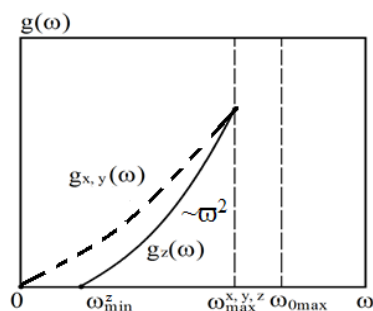


Рис. 5 – Якісна частотна залежність густини фононного спектру

При цьому в конкретному явищі може проявитись та чи інша особливість фононного спектру. Але, якщо ступінь пом'якшення різко згасає при збільшенні кількості атомів, то ефект у низькочастотній області залишається.

Таким чином, розмірна залежність ефективного параметру електрон-фононної взаємодії пов'язана з тими обставинами, що вітка фононного спектру у напрямку, перпендикулярного площині плівки, обмежена знизу граничними значеннями хвильового числа, що призводить до розмірного ефекту параметру c^* , який визначається не структурою плівки, а її жорсткістю однієї із гілок фононного спектру. Збільшення параметру c^* із зменшенням товщини обумовлене підсиленням високотемпературної електрон-фононної взаємодії, яка проявляється внаслідок зсуву фононного спектру із області низьких частот у область більш високих. Також на величину c^* може впливати зерномежове розсіювання, яке, на відміну від поверхневого, в більшій мірі проявляється при відносно великих товщинах плівок.

Наприкінці роботи необхідно також відмітити, що моттівське розсіювання електронів на фонах, яке відіграє велику роль в електрофізичних властивостях, в дещо іншому варіанті проявляється в спін-залежному розсіюванні електронів на магнітних моментах, коли властивості плівок визначаються обмінними процесами між носіями протилежної спінової поляризації (розсіювання з перевертанням спіну) і часом розсіювання електронів на фонах, домішках

і т.д. Двострумова модель [15] провідності у феромагнітних плівках базується на положенні про взаємодію струмів електронів із напрямками «спін вверх» та «спін вниз» шляхом зіткнення з обміном імпульсами. Явище перемішування спінових станів відбувається завдяки процесам спінових перевертотів і, головним чином, у результаті розсіювання на магнонах, яке, збільшуючись із зростанням температури, частково вирівнює струми каналів «спін вниз» і «спін вверх», вище кімнатної для більшості феромагнетиків. На сьогодні двострумова модель – це основна модель у спітроніці, хоча вона дещо спрощена, оскільки не враховує перемішування спінових станів.

4. ВИСНОВКИ

1. Розмірна залежність ефективного параметру електрон-фононної взаємодії пов'язана із підсиленням високотемпературної електрон-фононної взаємодії при зменшенні товщини плівки, яка проявляється внаслідок зсуву фононного спектру із області низьких частот у область більш високих.

2. Тангенс кута нахилу експериментальних температурних залежностей опору для плівок Pd, Pt, Sc, для плівок Pd, Pt і Sc, як і у випадку плівок Mo, Cr, Ag, Au і PdAu, згідно даних інших авторів, зростає при зменшенні їх товщини.

3. Фононний спектр тонкої плівки більш енергетичний у порівнянні з масивними зразками. При зменшенні товщини плівки енергія фонуна в певному напрямі збільшується і, як наслідок цього збільшується ефективність розсіювання електронів на фонах і, відповідно, зростає чутливість питомого опору до температури.

4. Деформація фононного спектру в плівкових матеріалах відбувається як з точки зору пом'якшення, так і підсилення його жорсткості. Ці процеси відбуваються одночасно і не виключають один одного.

ПОДЯКА

Автор виражає глибоку подяку проф. Проценку І.Ю. за консультації і обговорення роботи.

Робота виконана в рамках держбюджетної тематики № 0112U001381 (2012 – 2014 рр.).

The Size Effect on the Temperature Dependence of the Resistivity of Metal Films

L.V. Odnodvoretz

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

The analysis of the temperature dependences of the electrical conductivity of thin metal films is performed. It is shown that the size dependence of the effective parameter of the electron-phonon interaction is connected with amplification of high-temperature electron-phonon interaction at the decrease in the film thickness which appears as a result of the shift of the phonon spectrum to higher frequencies. We have found that the slope of the experimental temperature dependences of the resistance for Pd, Pt, and Sc films, as in the case of Mo, Cr, Ag, Au, and PdAu films, according to the data of other authors, increases with the decrease in the thickness. As the film thickness decreases the average phonon energy increases that leads to the increase in the efficiency of the electron-phonon scattering and, finally, to the increase in the resistivity.

Keywords: Thin films, Temperature dependence of resistivity, Electron-phonon interaction, Debye temperature, Phonon spectrum.

Размерный эффект в температурной зависимости удельного сопротивления металлических пленок

Л.В. Одноворец

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Проведен анализ температурных зависимостей электропроводности тонких пленок металлов. Показано, что размерная зависимость эффективного параметра электрон-фононного взаимодействия связана с усилением высокотемпературного электрон-фононного взаимодействия при уменьшении толщины пленки, которая проявляется вследствие сдвига фононного спектра в область более высоких частот. Получено, что тангенс угла наклона экспериментальных температурных зависимостей сопротивления для пленок Pd, Pt и Sc, как и в случае пленок Mo, Cr, Ag, Au и PdAu, по данным других авторов, возрастает при уменьшении их толщины. При уменьшении толщины пленки средняя энергия фонона увеличивается, что приводит к повышению эффективности электрон-фононного рассеяния и, как следствие этого, – росту удельного сопротивления.

Ключевые слова: Тонкие пленки, Температурная зависимость удельного сопротивления, Электрон-фононное взаимодействие, Температура Дебая, Фононный спектр.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Lal. Ratan, *Phys. Rev. B* **68**, 115417 (2002).
2. D.B. Tanner, D.C. Larson, *Phys. Rev.* **166**, No 3, 652 (1968).
3. G. Kastle, H.-G. Boyen, A. Schroder, A. Plettl, *Phys. Rev. B* **70**, 165414 (2004).
4. S.B. Arnason, S.P. Herschfield, A.F. Hebard, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3936 (1998).
5. G. Verschoren, A.N. Dobrynin, K. Temst R.E. Silverans, C. Van Haesendonck, P. Lievens, B. Pipeleers, S.Q. Zhou, A. Vantomme, W. Bras, *Thin Solid Film* **516**, 8232 (2008).
6. В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, А.В. Яременко, *УФЖ* **30** No 3, 435 (1985).
7. И.Е. Проценко, А.В. Яременко, В.Б.Лобода, *УФЖ* **33**, No 6, 875 (1988).
8. I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvoretz, A.M. Chornous, *Metallofiz. Noveishie Technol.* **20** No 1, 36 (1998).
9. J.W.C. de Vries, F.J.A.den Broeder, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 2635 (1988).
10. Q.G. Zhang, X. Zhang, B.Y. Cao *Appl. Phys. Lett.* **89**, 114102 (2006).
11. В.Е. Зиновьев, *Кинетические свойства металлов при высоких температурах* (Москва: Металлургия: 1984).
12. В.Г. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов* (Київ: Наукова думка: 1965).
13. Б.А. Мерисов, А.М. Ермолаев, А.В. Краснокутский, В.И. Хоткевич, *ФНТ* **8** No 5, 546 (1982).
14. С.А. Непийко, *Физические свойства малых металлических частиц* (Київ: Наукова думка: 1985).
15. A. Fert, A. Campbell, *J. Phys. F* **6**, 849 (1976).