



УДК 621.793.8

THE CONTRIBUTION TO THE SCATTERING OF ELECTRONS IN THE RESISTIVITY AND TCR**ВНЕСОК РОЗСИЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ У ПИТОМИЙ ОПІР І ТКО****Buryk I. P. / Бурик І.П.***s.ph.-m.s., as. prof. / к.ф.-м.н., доц.**Konotop Institute of Sumy State University, Konotop, Myru Ave., 24, 41615**Конотопський Інститут СумДУ, м. Конотоп, пр. Миру, 24, 41615***Hrychanovska T.M. / Гричановська Т.М.***s.ph.-m.s. / к.ф.-м.н., ст.вик.**Konotop Institute of Sumy State University, Konotop, Myru Ave., 24, 41615**Конотопський Інститут СумДУ, м. Конотоп, пр. Миру, 24, 41615***Hrychanovska O.A. / Гричановська О.А.***Specialist / фахівець.**AVTOR LLC., 31-33, str. Simi Brodskykh, Kyiv, 03057, Ukraine**АВТОР ТОВ, м. Київ, вул. сім'ї Бродських, 31/33, 035037*

Анотація. В роботі, на основі експериментальних даних, розраховано внесок зерномежового і поверхневого розсіювання електронів у питомий опір і температурний коефіцієнт опору одношарових полікристалічних плівок Pd, Pt, Fe і Co в інтервалі товщин 10-100 нм. Підтверджено розмірну залежність відносного внеску зерномежового розсіювання електронів від товщини зразка і від середнього розміру кристаліти.

Ключові слова: зерномежове розсіювання, розмірні ефекти, полікристалічні металеві плівки, питомий опір, ТКО.

Вступ. У розвитку електроніки за останні десятиліття помітні значні успіхи в процесах мінімізації елементів до субмікронних, підвищення ступеня інтеграції, використання нових явищ і ефектів [1, 2]. Це стало можливим, як завдяки удосконаленню технологічних процесів, так і внаслідок використання тонкоплівових матеріалів різноманітної природи з широким спектром електрофізичних характеристик. Найчастіше, основою будови елементів сучасної наноелектроніки і спінтроніки, чутливих елементів сенсорної техніки виступають багатокомпонентні чи гетерогенні плівкові системи, в яких реалізуються унікальні ефекти не притаманні масивним зразкам [2].

Системне вивчення електрофізичних властивостей плівкових матеріалів підтверджує їх суттєву відмінність у порівнянні з відповідними масивними зразками [3, 4]. Причинами таких змін можуть бути, як структурні перетворення так і розмірні ефекти: залежність питомого опору (ρ) чи температурного коефіцієнту опору (ТКО) від геометричних розмірів плівки або середнього розміру кристалітів (L). Автори [5, 6, 7] пов'язують такі прояви з поверхневим та зерномежовим розсіюванням носіїв заряду. Отже, важливим етапом, у розумінні фізичних процесів, що протікають в багатокомпонентних чи гетерогенних плівкових матеріалах є вивчення розмірних ефектів у одношарових плівках, що входять до їх складу [8]. Цьому сприяє і підвищений інтерес до магнітних плівкових матеріалів на основі феромагнітних Fe, Co і благородних Pd, Pt, оскільки в них в залежності від концентрації, товщини і технологічних умов осадження та подальшої обробки, можуть реалізовуватися



анізотропний чи гігантський магніторезистивні ефекти [1, 2, 8].

Отже, метою роботи стало вивчення розмірних ефектів та визначення внеску розсіювання носіїв заряду у величини ρ і ТКО (β) одношарових плівок феромагнітних Fe і Co та немагнітних Pd і Pt.

Методика і техніка експерименту

Процес отримання і дослідження одношарових плівкових зразків проводився на базі стандартної вакуумної установки ВУП-5М, з урахуванням вимог вакуумної техніки. При конденсації плівок тиск газів залишкової атмосфери у робочому об'ємі становив $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ Па. В якості вихідних матеріалів використовувалися метали високої чистоти: Pt (99,95%), Fe (99,99%), Pd (99,95%), Co (99,99%). Температура підкладки під час формування плівкових систем підтримувалася в інтервалі $T_{\text{п}}=300-500\text{K}$ (близькою до температури Дебая метала: $\theta_{\text{D}}^{\text{Fe}}=467\text{K}$, $\theta_{\text{D}}^{\text{Pt}}=230\text{K}$, $\theta_{\text{D}}^{\text{Co}}=385\text{K}$, $\theta_{\text{D}}^{\text{Pd}}=275\text{K}$ [9]).

Швидкість конденсації, що розраховувалась за кінцевою товщиною та часом осадження шару металу становила 1,0–1,5 нм/с. З метою стабілізації, свіжосконденсовані плівки витримувалися у вакуумі протягом 0,5–1,0 години при температурі підкладки. Товщини зразків в процесі осадження контролювалися методом кварцового резонатора, який, при роботі з тонкими (до 50 нм) плівками є більш ефективним у порівнянні з оптичними.

При вимірюваннях електричного опору плівок нами використовувався універсальний мультиметр UT70D і показання знімалися за двоточною схемою з точністю $\pm 0,01$ Ом. Температура вимірювалась мультиметром UT70B на основі диференційної хромель-алюмелевої термопари розташованої у вакуумній установці на одному рівні з підкладкою.

Виходячи з поставлених задач, дослідження фазового складу та кристалічної структури плівок проводилися за допомогою електронного просвічуючого мікроскопа ПЕМ-125К. З урахуванням методики отримання полікристалічних плівок, метали попередньо напиляли на свіжосконденсовані плівки вуглецю товщиною $\sim 10\text{нм}$ розміщені на покривному склі або свіжих зколах (001) NaCl. На основі мікроскопічних досліджень одношарових плівок товщиною 5 - 100 нм було розраховано середній розмір кристалітів L (рис. 1).

Встановлено, що кристалічна структура досліджуваних зразків є типовою для тонких плівок (Co, Fe, Pd, Pt). Вона дрібнодисперсна, з середнім розміром зерна, у вказаному інтервалі товщин, для плівок ГЦП-Co $L \approx 10-20$ нм (ГЦК-Co $L \approx 2-4$ нм) та для ОЦК-Fe не перевищує 10-15 нм. При збільшенні товщини зразків в діапазоні від 30 до 100 нм відбувається незначне зростання величини L, але можна зазначити, що розмір кристалітів слабо залежить від товщини плівки (d). Невідпалені зразки ГЦК-Pt і ГЦК-Pd теж мають високу дисперсність структури з середнім розміром кристалітів 2-6 нм в діапазоні товщин 5-25 нм, який зростає до 6-10 нм при збільшенні товщини зразка до 30-100 нм.

Рисунок 2 ілюструє розмірні залежності питомого опору та ТКО для одношарових плівок Fe, Co, Pd і Pt. Отриманий нами характер розмірних залежностей електрофізичних властивостей узгоджується з відомими літературними даними [4,7, 10, 11].

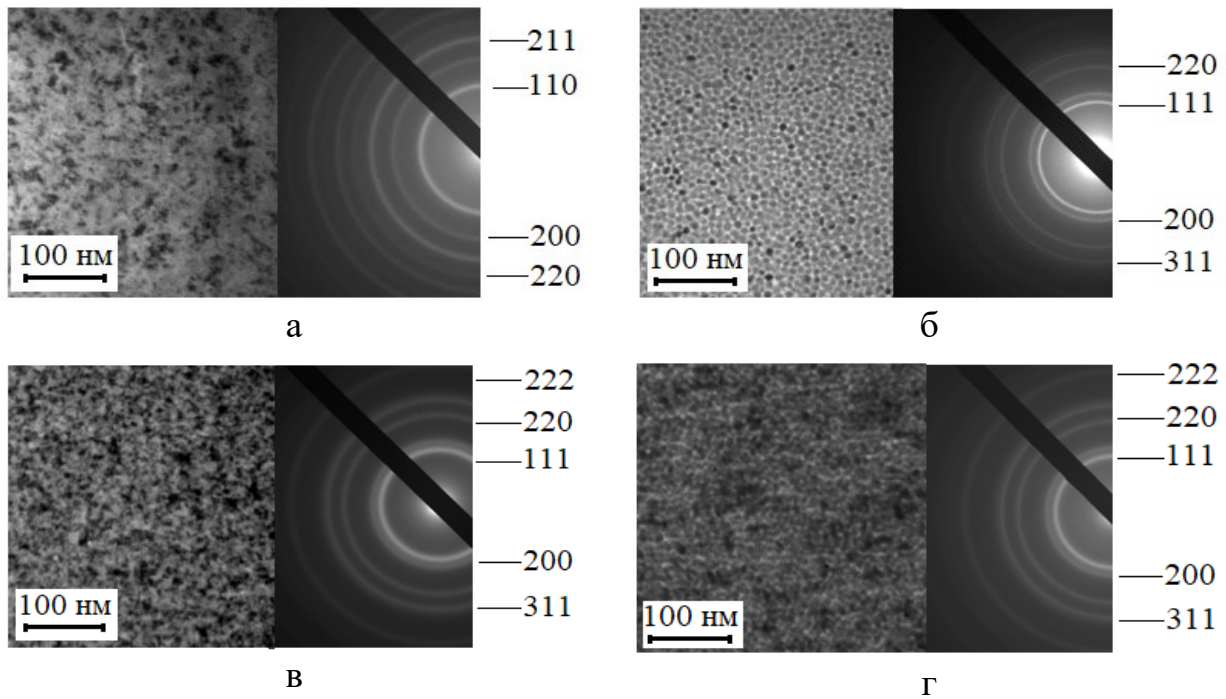


Рисунок 1 – Електронограми і мікроструктура невідпалених плівок Fe (а), Co (б), Pd (в) і Pt (г) товщиною $d \approx 30$ нм Авторська розробка

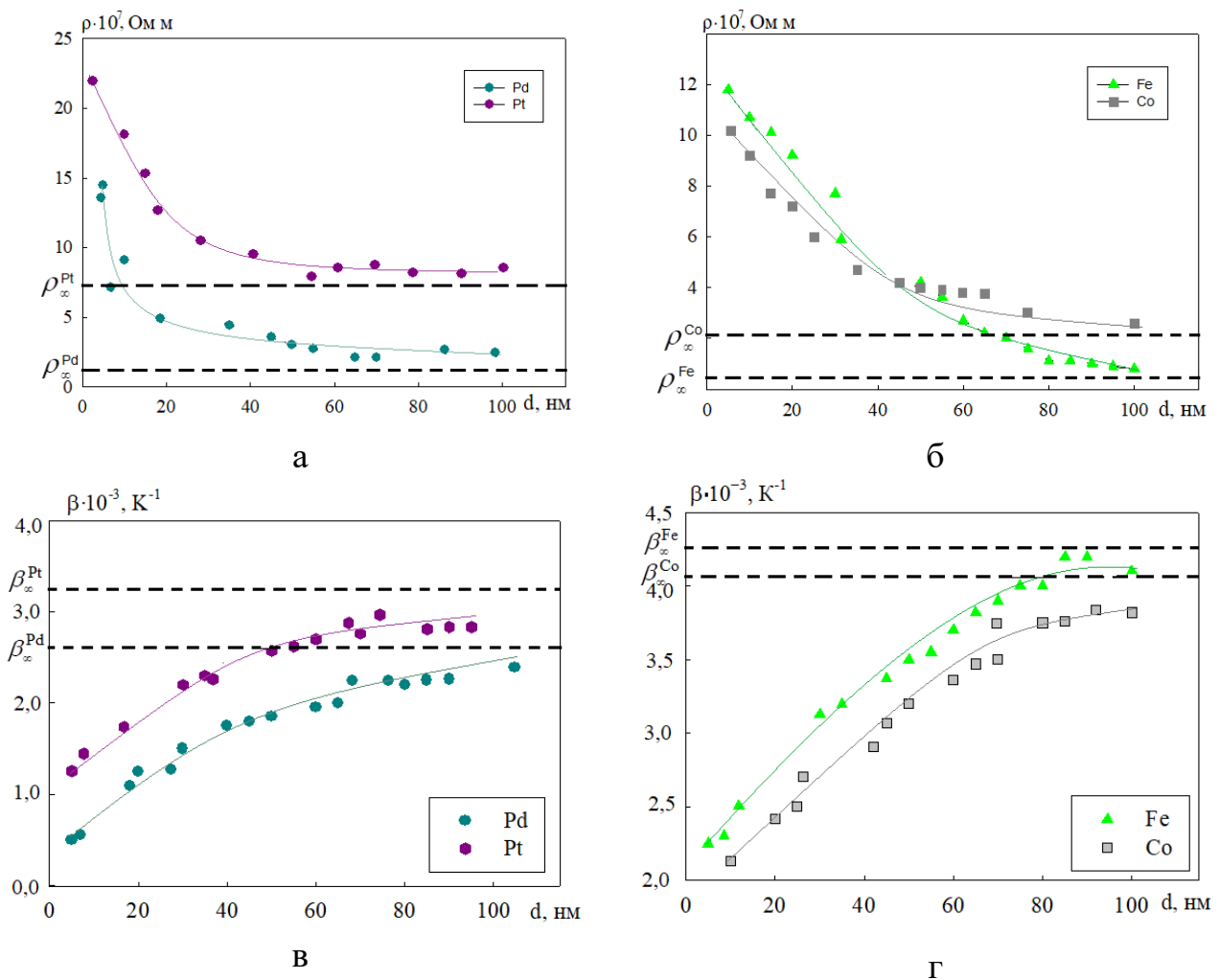


Рисунок 2 – Розмірна залежність питомого опору (а, б) і ТКО (в, г) одношарових плівок Авторська розробка



Як видно з рисунку 2, в усіх випадках величина ТКО монотонно збільшується з ростом товщини плівки, поступово наближаючись до асимптотичного значення β_∞ . На відміну від ТКО, значення питомого опору, всіх розглянутих плівок, зменшується при зростанні товщини зразка. Питомий опір також виходить на насичення асимптотично наближаючись до ρ_∞ .

Порівняння відповідних величин для плівок з різним ступенем дисперсності кристалітів (рисунок 2) показує, що у зразках Pd і Pt товщиною 5-10 нм, де середній розмір зерна 2-4 нм, питомий опір у 1,5 – 2 рази більший у порівнянні зі зразками такої ж товщини Fe і Co, для яких $L \approx 10$ нм. Збільшення значення L у плівкових зразках супроводжується зменшенням ρ і збільшенням ТКО.

Методика визначення асимптотичних значень ρ_∞ та β_∞ передбачає перебудову відповідних розмірних залежностей для плівок у системі з ординатою $\beta^{-1}d$ і абсцисою d у відповідності зі співвідношенням (1) в рамках ізотропної моделі К. Тельє, А. Тоссе та К. Пішар [11], до переваг якої можна віднести можливість застосування за умови $L < d$

$$\beta^{-1}d \cong \beta_g^{-1}d + \frac{3}{8}\beta_0^{-1}\lambda_0 \ln(p^{-1}) \tag{1}$$

Для знаходження ρ_∞ використовувався аналогічний підхід описаний авторами [10]. З графіка лінійної залежності $\rho d \cong \frac{3}{8}\lambda_0(1-p)\rho_\infty + \rho_0 d$, за умови $d \gg \lambda_0$, можна знайти величину ρ_∞ , як тангенс кута нахилу отриманої прямої. Додатково, за величиною відрізка, що відтинає вказана пряма на осі ординат, можна визначити $\lambda_0(1-p)$, де p - коефіцієнт дзеркальності, і оцінити значення середньої довжини вільного пробігу (λ_0) електронів.

В таблиці 1 представлено отримані асимптотичні величини ρ_∞ і β_∞ у порівнянні з даними для ρ_0 і β_0 масивних зразків. Аналіз такого порівняння, показує, що найменше асимптотичні величини ρ_∞ і β_∞ відрізняються від відповідних ρ_0 і β_0 у плівках Fe ($\rho_\infty/\rho_0=1,16$, $\beta_\infty/\beta_0=0,7$) і Pd ($\rho_\infty/\rho_0=1,87$ і $\beta_\infty/\beta_0=0,7$) тоді, як у Co ($\rho_\infty/\rho_0=3,69$, $\beta_\infty/\beta_0=0,8$) і Pt ($\rho_\infty/\rho_0=6,59$ і $\beta_\infty/\beta_0=0,9$) ці відмінності більші. Загальним для всіх розглянутих плівкових зразків є те, що незалежно від ступеня дисперсності кристалітів $\rho_\infty > \rho_0$, а $\beta_\infty < \beta_0$, що ілюструють залежності представлені на рисунку 2.

Таблиця 1 - Значення питомого опору і ТКО для масивних зразків та нескінченно товстих плівок

Метал	Питомий опір $\cdot 10^7$, Ом·м		ТКО 10^3 , K ⁻¹	
	ρ_∞	ρ_0 [9]	β_∞	β_0 [9]
Fe	1,14	0,98	4,25	6,51
Co	2,07	0,56	4,06	6,04
Pd	1,82	0,97	2,53	3,77
Pt	7,05	1,07	3,46	3,96



Аналізуючи результати дослідження питомого опору і ТКО одношарових плівок в інтервалі товщин 10-100 нм слід відмітити, що найвиразніше розмірні залежності проявляються в області до 60 нм. При збільшенні товщин плівок ступінь вираження розмірного ефекту і залежить ρ і β від середнього розміру кристалітів слабшає. Так, для плівок Pd і Pt при $d \geq 60$ нм питомий опір вже мало відрізняється від ρ_∞ , тоді як для плівок Fe і Co при товщині зразків 60 нм, ця різниця ще залишається суттєвою аж до 80-90 нм. Питання причин такої залежності розглядалися в роботі [12]. На думку автора, на розмірну залежність питомого опору найбільше впливає ефективність розсіювання електронів зовнішніми поверхнями. Так, для монокристалічних зразків з значним коефіцієнтом дзеркальності питомий опір зменшується з ростом товщини значно швидше і раніше виходить на насичення, ніж у полікристалічних зразках, для яких коефіцієнти дзеркальності менші [12]. Отже, для розуміння поведінки розмірних залежностей питомого опору і ТКО, важливо визначити внесок, в дані величини, відомих механізмів розсіювання електронів.

Розрахунок внеску зерномежового та поверхневого розсіювання електронів

Відомо, що електрична провідність металів в першу чергу обумовлена дрейфом електронів провідності під дією зовнішнього електричного поля. Отже причиною опору металевого зразка є розсіювання електронів на фонах і дефектах, на зовнішніх поверхнях плівки та межах зерен. Вважаючи механізм розсіювання адитивним, автори [4] розробили методику розділення внеску кожного з перелічених факторів і записали вираз для питомого опору плівки в наступному вигляді:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{gb} + \rho_d, \quad \rho_0 + \rho_{gb} = \rho_\infty = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho, \quad (2)$$

де ρ_{gb} , ρ_d - питомі опори, обумовлені зерномежовим і поверхневим розсіюванням відповідно.

В роботі [4] автори, шляхом логарифмічного диференціювання за температурою із формули (2) отримали вирази, які дають змогу також розрахувати внесок у ТКО зазначених механізмів розсіювання:

$$\beta_{gb} = \frac{\rho_\infty \beta_\infty - \rho_0 \beta_0}{\rho_{gb}}, \quad \beta_d = \frac{\rho \beta - \rho_\infty \beta_\infty}{\rho_d}. \quad (3)$$

Необхідно відмітити, що при визначенні ρ_d , ρ_{gb} , β_d та β_{gb} за співвідношеннями 2 і 3, використовувались дані про питомий опір і ТКО нескінченно товстих плівок (ρ_0 і β_0 відповідно) та розраховані асимптотичні величини (ρ_∞ і β_∞) наведені в таблиці 1. В таблиці 2 систематизовано результати розрахунків ρ_d , ρ_{gb} , β_d та β_{gb} .

Дані наведені в таблиці показують, що найбільші значення ρ_{gb} відповідають нанокристалічним плівкам Pt. Величина ρ_{gb} зменшуються з ростом середнього розміру зерна і мінімальне значення приймає у плівках Fe з найбільшим L серед цих чотирьох металів. Значення ρ_d теж найбільші для



плівки Pt та мають розмірну залежність для всіх досліджуваних зразків, яка проявляється у зменшенні ρ_d зі збільшенням товщини плівки. Так, при збільшенні товщини плівки від 10 до 40 нм, ρ_d зменшується у 3,3 рази для Pd (у 2,4 і 2,7 у випадку Pt і Co відповідно) та у 1,9 для Fe. Такий результат підтверджує висновок автора [4] про залежність питомого опору, обумовленого поверхневим розсіюванням електронів, від товщини плівкових зразків і ступеня дисперсності кристалітів. Для всіх плівок відношення $\left| \frac{\rho_{gb}}{\rho_d} \right|$ приймають

максимальні значення у випадку найбільшої товщини зразка (100 нм). Цей факт ще раз підкреслює значиму роль поверхневого розсіювання електронів у електрофізичних властивостях нанорозмірних полікристалічних зразків.

Таблиця 2 - Відносний внесок зерномежового та поверхневого розсіювання у питомий опір та ТКО

Метал	$\rho_{gb} \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_{gb} \cdot 10^3$, К ⁻¹	d , нм	$\rho_d \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_d \cdot 10^3$, К ⁻¹	$\left \frac{\rho_{gb}}{\rho_d} \right $	$\left \frac{\beta_{gb}}{\beta_d} \right $
Pd	8,50	1,11	10	72,81	0,31	0,12	3,58
			40	21,83	1,35	0,39	0,82
			100	1,84	-3,55	4,60	0,31
Pt	59,81	3,37	10	110,52	0,09	0,54	37,44
			40	45,54	0,76	1,31	4,43
			100	28,30	3,35	2,11	1,01
Co	15,12	3,33	10	57,30	-1,04	0,26	3,20
			40	21,34	-1,73	0,71	1,92
			100	14,32	-1,95	1,06	1,71
Fe	1,62	-9,59	10	95,61	-0,77	0,02	12,45
			40	48,70	-1,56	0,03	6,14
			100	6,52	-3,79	0,25	2,53

Авторська розробка

Аналіз даних, наведених в таблиці 2 показав, що у відповідності з висновками автора [4], значення β_{gb} теж визначається ступенем дисперсності кристалітів плівкового зразка. Наприклад, для нанокристалічних плівок Pd значення β_{gb} найменші та приймають максимальне значення для плівок Fe з відносно більшим середнім розміром зерна. Залежність величини β_d від L виражена слабо. На думку авторів [4, 10] пояснюється це одночасною залежністю ТКО плівки від величин з протилежною тенденцією змін: провідність зростає, а величина $\Delta\rho/\Delta T$ зменшується з ростом товщини зразка.

Відношення ρ_0/ρ , ρ_{gb}/ρ та ρ_d/ρ дають можливість визначити статистичну вагу внеску у питомий опір та ТКО кожного із зазначених вище механізмів розсіювання електронів та порівняти їх між собою. Наприклад, при збільшенні товщини плівок Pt від 40 до 100 нм (рисунок 2), відношення ρ_0/ρ



зростають від 0,09 до 0,11 разом із зростанням ρ_{gb} / ρ від 5,14 до 6,23, в той час, як ρ_d / ρ зменшується від 0,36 до 0,22. Результати, аналогічні приведеним, було отримано для всіх досліджуваних плівок. Тобто, із зменшенням товщини зразка, відбувається зростання внеску поверхневого розсіювання у загальну величину ТКО на фоні зменшення об'ємного і зерномежового. На думку автора [4, 7, 10], саме розсіювання носіїв заряду на зовнішніх поверхнях пояснює причину високих значень питомого опору та низьких ТКО у плівках малої товщини. Отже, для нанорозмірних нанокристалічних плівкових зразків, в яких поверхневе розсіювання дає основний внесок, питомий опір та ТКО повинні значно відрізнятись від β_0 , у порівнянні з крупнокристалічними зразками.

Висновки.

Було встановлено, що для полікристалічних одношарових плівок Fe, Co, Pd і Pt в інтервалі товщин 10-100 нм найвиразніше розмірні залежності питомого опору і ТКО проявляються в області до 60 нм. При збільшенні товщин плівок ступінь вираження розмірного ефекту залежить від середнього розміру кристалітів і слабше виявляється у зразках товщиною 80-100 нм.

Розрахунки показали, що зі зменшенням товщини зразків Fe, Co, Pd і Pt в інтервалі 10-100 нм, відбувається зростання внеску поверхневого розсіювання у загальну величину питомого опору і ТКО на фоні зменшення об'ємного і зерномежового розсіювання електронів.

Література:

1. L1₀ ordered thin films for spintronic and permanent magnet applications / Nafarov A, Prokopenko O, Sidorenko S, Makarov D, Vladymyrskiy I Modern Magnetic and Spintronic Materials (NATO Science for Peace and Security Series B Physics and Biophysics) eds A Kaidatzis, S Sidorenko, I Vladymyrsky, D Niarchos (Dordrecht: Springer), 2020. pp 73–94 DOI: 10.1007/978-94-024-2034-0_4
2. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications / I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, A. Hütten, Sensors, 2016. V. 16(6). 904 <https://doi.org/10.3390/s16060904>
3. Пазуха І.М., Проценко С.І. Вплив інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості плівкових матеріалів // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2005. – №8 (80). – С. 148–153.
4. Черноус А.М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівкових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення: Автореф. дис. ... доктора ф.-м. наук : 01.04.07 // Сумський державний університет. – Суми, 2006. – 37 с.
5. Белевцев Б.И., Комник Ю.Ф., Однокозов В.И. Рассеяние электронов на границах кристаллитов и поверхности поликристаллических пленок Pb // ФТТ. – 1984. – Т. 26, Вып. 11. – С. 3274–3279.
6. Білоус О.А., Проценко І.Ю., Черноус А.М. Вплив ступеня дисперсності кристалітів на параметри електропереносу металевих матеріалів // ФХТТ. – 2003. – Т.4, №1. – С.48 – 57.
7. Одноворець Л.В. Електрофізичні і магніторезистивні властивості



багатошарових та гетерогенних плівкових матеріалів сенсорної техніки: Автореф. дис. ... доктора ф.-м. наук : 01.04.01 // Сумський державний університет. – Суми, 2016. – 39 с.

8. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic metals / I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvoret, S.I. Protsenko, M.O. Shumakova. 2016. PAST, V. 101. №1. P. 121–123.

9. Физико-химические свойства элементов [Справочник] / Под ред. Г.В. Самсонова. – Киев: Наук. думка.– 1965.– 807 с.

10. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія і властивості). – Суми: СумДУ, 2002. – 187 с.

11. C.R. Tellier, A.J. Tossier. Size effects in thin films. Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier, 1982, 310 p

12. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. – Москва: Атомиздат, 1979. – 264 с.

Abstract. *In the paper, based on experimental data, the contribution of grain boundary and surface electron scattering to the resistivity and temperature coefficient of resistance of single-layer polycrystalline films of Pd, Pt, Fe, and Co in the thickness range of 10-100 nm is calculated. The dimensional dependence of the relative contribution of grain boundary electron scattering on the thickness of the sample and on the average crystallite size was confirmed..*

Key words: *grain boundary scattering, dimensional effects, polycrystalline metal films, resistivity, TCR.*

Стаття відправлена: 17.02.2023 р.

© Гричановська Т.М.