Pracownia Fizyczna

Podstawowe własności fizyczne cienkich warstw

Część druga: Zależność oporu właściwego cienkich warstw metalicznych od grubości - efekt rozmiarowy

Poznań 2003

wersja 1b opracowanie: M. Urbaniak Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk Poznań Przewodnictwo elektryczne zdefiniowane jest jako przenoszenie ładunków elektrycznych w *substancji* pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego

Zjawiska¹ elektryczne znane były już w starożytności. Już wtedy obserwowano przyciąganie przez potarty bursztyn (po grecku *elektron*) małych, lekkich przedmiotów. Pierwsze badania zjawisk elektrycznych miały jednak miejsce dopiero w końcu XVI wieku (William Gilbert, lekarz i fizyk angielski) [1]. Badania **prądu elektrycznego**, czyli *uporządkowanego ruchu ładunków elektrycznych* [2], zapoczątkowane zostały w połowie wieku XVII (Otton von Guericke, fizyk niemiecki). W zależności od rodzaju ładunków tworzących prąd przewodnictwo dzieli się na:

- elektronowe
- \bullet jonowe
—pod wpływem pola elektrycznego poruszają się aniony lub kation
y 2

W obecnym ćwiczeniu interesuje nas tylko pierwszy typ przewodnictwa.

 $^{^1\}mathrm{Tekst}$ dostępny również pod adresem: www.ifmpan.poznan.pl/~urbaniak/cwiczenie1b.ps

 $^{^2\}mathrm{W}$ niektórych substancjach (np. stan plazmy) obserwuje się przewodnictwo mieszane.

Wielkości charakteryzujące przewodnictwo elektryczne

- przewodność elektryczna $(G)/\text{opór elektryczny}(R)^3 \rightarrow \text{określają własność}$ układu przewodzącego prąd elektryczny. Zależą od geometrii układu (długość przewodnika, jego przekrój poprzeczny, rozmieszczenie elektrod itp.).
- przewodność elektryczna właściwa(σ) /opór elektryczny właściwy(ρ) \rightarrow określają własności materiału, z którego wykonany jest układ przewodzący. Zależą od rodzaju substancji (np. metal, izolator), ich mikroskopowej struktury (liczba defektów, rodzaje domieszek itp.) oraz warunków fizycznych (temperatura, często-tliwość wzbudzeń, pole magnetyczne, naprężenia itp.).
- natężenie prądu elektrycznego(I) \rightarrow zależy od oporu elektrycznego i natężenia pola elektrycznego (E). W wielu materiałach natężenie prądu elektrycznego, w typowych warunkach, jest z dobrym przybliżeniem proporcjonalne do E. Materiały takie nazywane są przewodnikami omowymi. Do przewodników takich należą metale, właściwości których są tematem niniejszego ćwiczenia.
- napięcie elektryczne różnica potencjałów elektrycznych dwóch punktów.

³Określenia przewodnictwo i przewodność oraz opór i oporność używane są zamiennie [2]

Makroskopowy opis przewodnictwa

Systematyczne badania wiążące natężenie prądu elektrycznego, czyli stosunku ładunku elektrycznego, który przepływa przez poprzeczny przekrój przewodnika, do czasu t przepływu tego ładunku, z napięciami na powierzchni przewodnika po raz pierwszy wykonane zostały przez niemieckiego fizyka Georga Simona Ohma. Prawo jego imienia, w najbardziej znanej formie $\mathbf{R} = \mathbf{U}/\mathbf{I}$, sformułowane zostało przez niemieckiego fizyka Gustawa Kirchoffa w 1849 roku.

Prawo Ohma, czyli twierdzenie o **proporcjonalności lokalnej gęstości prądu do lokalnego natężenia pola elektrycznego**⁴, stanowi podstawę elementarnej teorii przewodnictwa. Do analizy przewodnictwa makroskopowych przewodników szczególnie przydatne jest prawo Ohma w postaci **lokalnej**:

$$j = \sigma E, \tag{1}$$

gdzie σ oznacza przewodnictwo elektryczne właściwe, j lokalną gęstość prądu (natężenie prądu przypadające na jednostkę powierzchni prostopadłą do lokalnego kierunku przepływu prądu) i E lokalne natężenie pola elektrycznego.

 $^{^{4}}$ Prawo Ohma może być sformułowane na kilka sposobów, np.: natężenie prądu płynącego przez przewodnik jest wprost proporcjonalne do napięcia U panującego na jego końcach [2]

W typowych przypadkach *elektro*dy ustalają potencjał na powierzchni przewodnika dowolnego kształtu (np. V_1 , V_2 i V_3 w poszczególnych obszarach). Liczba elektrod może być nieograniczona^{*a*}.Przewodnictwo właściwe takich elektrod powinno być nieskończenie duże (w całej elektrodzie panuje jednakowy potencjał). W praktyce wystarczy by elektroda wykonana była z materiału o dużej przewodności w porównaniu z przewodnością badanego materiału (np. miedziana elektroda na powierzchni ołowiu).

 $[^]a\mathrm{Typowym}$ przykladem układu z trzema elektrodami może być tranzystor.



Analiza układu polega na wyznaczeniu wartości prądów wpływających i wypływających w zależności od wartości potencjałów elektrod (na rysunku V_1 , V_2 i V_3) oraz właściwości otoczenia przewodnika.

W układach z większą od dwóch liczbą elektrod nie można mówić o oporze układu w sensie prawa Ohma (nie ma jednego oporu układu)*.

W dalszej części interesować będą nas tylko układy "dwuelektrodowe".



*Zainteresowani analizą układów przewodzących mogą sięgnąć do opracowania:

www.mit.edu\afs\athena\course\6\6.013_book\OldFiles\www\navigate7.html



Gdy w układzie są tylko dwie elektrody układ scharakteryzować można jednym związkiem łączącym natężenie płynącego przez przewodnik prądu z napięciem U panującym na jego końcach:

$$I = GU, \tag{2}$$

gdzie G oznacza przewodnictwo (jednostką jest siemens (S), $1S \equiv 1A/1V = \Omega^{-1}$).



W przewodnikach omowych może istnieć gęstość prądu elektrycznego w miejscach gdzie wypadkowa gęstość ładunku jest zerowa.

Z makroskopowego punktu widzenia w przewodniku o jednorodnym przewodnictwie lokalna *gęstość ładunku* ($\boldsymbol{\varrho}$) jest zerowa. W skali znacznie większej niż odległości międzyatomowe dodatnie ładunki nieruchomych jonów ⁵ i znajdujących się w tym samym obszarze elektronów przewodnictwa kompensują się.

 $^{^5\}mathrm{W}$ rzeczywistości jony drgają wokół swych położeń równowagi

Przewodnictwo jednorodnego przewodnika w stanie stacjonarnym

• Zakłada się, że układ jest w stanie stacjonarnym. Oznacza to, że gęstość prądu elektrycznego oraz gęstość ładunku w każdym punkcie przewodnika jest stała w czasie. Gęstość prądu elektrycznego jest zatem bezźródłowa:

$$\nabla \cdot j = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \sigma E = 0, \tag{3}$$

gdzie symbol ∇F oznacza gradient , $\nabla \cdot F$ dywergencję a $\nabla \times F$ rotację funkcji F.⁶

• Zakłada się, że rotacja natężenia pola elektrycznego jest równa zeru (jest to tak zwane przybliżenie quasielektrostatyczne odpowiadające przyjęciu $\partial B/\partial t=0$):

$$\nabla \times E = 0 \iff E = -\nabla \Phi, \tag{4}$$

gdzie Φ to potencjał pola elektrycznego.

• Z równań (3) i (4) otrzymuje się:

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \Phi = 0. \tag{5}$$

• Gdy przewodnictwo właściwe jest stałe w całej objętości przewodnika (σ =const) równanie przyjmuje postać⁷:

$$\nabla^2 \Phi = \mathbf{0}.$$
 (6)

 $^{{}^{6}\}nabla \equiv x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}.$

⁷Jest to równanie Laplace'a.



Przypadek przewodnika cylindrycznego o przewodności właściwej σ otoczonego idealnym izolatorem a :

- \bullet Zakłada się, że rozwiązanie zależy tylko od ${\bf z}.$
- Na powierzchni ograniczonej izolatorem normalna składowa natężenia pola elektrycznego wewnątrz przewodnika jest zerowa → prąd nie przepływa przez granicę przewodnik/izolator.
- Rozwiązaniem r. Laplace'a wewnątrz przewodnika, spełniającym warunki brzegowe (potencjał elektrod i pochodna potencjału w przewodniku na jego granicy), jest potencjał postaci:

$$\Phi = V(1 - \frac{z}{d}). \tag{7}$$

• Z lokalnej postaci prawa Ohma (j= σE =- $\sigma \nabla \Phi$):

$$j = -\sigma \nabla \Phi = -\sigma \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \sigma \frac{V}{d}.$$
 (8)

^{*a*}Poza obszarem elektrod dla z=0 i z=d; **d-długość cylindra.**



 Znając lokalną gęstość prądu j (w rozpatrywanym układzie jednakową w całej objętości przewodnika) można wyznaczyć całkowity prąd przepływający przez przewodnik:

$$J = jS = j\pi r^2, \tag{9}$$

gdzie S to powierzchnia przekroju przewodnika w kierunku $\boldsymbol{z}.$

• Uwzględniając wyrażenie na j otrzymuje się:

$$J = \left(\frac{\sigma S}{d}\right) V. \tag{10}$$

Przewodność cylindrycznego przewodnika wyraża się zatem wzorem:

$$G = \frac{\sigma S}{d}.$$

Opór a przewodnictwo

- Wzory określające przewodnictwo (G) i przewodnictwo właściwe (σ) używane są często zamiennie z wzorami określającymi opór (R) i oporność właściwą (ρ)⁸.
- Przewodnictwo elektryczne właściwe definiuje się jako odwrotność oporu elektrycznego właściwego:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}.$$
 (11)

Jednostką σ jest siemens na metr $(\frac{S}{m})$, jednostką ρ jest om razy metr (Ωm) .

• Przewodnictwo elektryczne definiuje się jako odwrotność oporu elektrycznego:

$$\boldsymbol{G} = \frac{1}{\boldsymbol{R}}.$$
 (12)

• Wzór na opór cylindra⁹(i innych przewodników jednorodnych o stałym przekroju poprzecznym) może być zatem zapisany w postaci:

$$\boldsymbol{R} = \frac{\boldsymbol{\rho}\boldsymbol{d}}{\boldsymbol{S}}.$$
 (13)

 $^{^{8}}$ To czy w danym przypadku do opisu przewodnictwa używa się języka przewodnictwa czy oporności jest zasadniczo kwestią zwyczajową.

⁹Dla geometrii przedstawionej na rysunku tzn. dwie idealne, równoległe elektrody na końcach przewodnika.

Sonda cztero-punktowa

- Pomiar oporu służy w wielu przypadkach do wyznaczenia oporności właściwej badanych materiałów¹⁰.
- Konfiguracja elektrod omówiona uprzednio nie nadaje się do badania cienkich warstw metalicznych ze względu na ich grubość (rzędu 10^1-10^2 nm; 1 nm= 10^{-9} m) \rightarrow precyzyjne umieszczenie elektrod prostopadle do bocznych powierzchni warstwy jest praktycznie niewykonalne.
- W przypadku próbek o wysokim przewodnictwie dodatkowym problemem staje się opór przewodów łączących elektrody z omomierzem.
- Standardową metodą pomiaru oporu, stosowaną powszechnie w przemyśle półprzewodników, jest metoda czteropunktowa¹¹.
- W metodzie tej wykorzystuje się tzw. *sondę czteropunktową*.

 $^{^{10}\}mathrm{Tak}$ jest również w niniejszym ćwiczeniu.

 $^{^{11}{\}rm Metoda}$ ta stosowana jest w niniejszym ćwiczeniu.



- Liniowa sonda czteropunktowa składa się z czterech, ustawionych liniowo, elektrod będących w kontakcie elektrycznym z powierzchnią badanej warstwy. Odległość między sąsiednimi elektrodami wynosi s ($s \approx 3$ mm).
- Dwie zewnętrzne elektrody (*elektrody prądowe*) łączą próbkę ze stabilizowanym źródłem prądu.
- Dwie elektrody wewnętrzne (*elektrody napięciowe*) połączone są z woltomierzem. Wysoki opór wewnętrzny woltomierza (rzędu kilku MΩ) powoduje, że elektrody te praktycznie nie wpływają na przepływ prądu w warstwie (prąd przepływający przez woltomierz jest b. mały).

Dla sondy czteropunktowej związek między prądem przepływającym przez elektrody prądowe (I) i napięciem panującym między elektrodami napięciowymi¹² (U) wyraża się wzorem ¹³ [4]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{ln2}\right)\left(\frac{Ud}{I}\right) \approx 4.532\left(\frac{Ud}{I}\right),\tag{14}$$

gdzie *d* oznacz grubość warstwy w miejscu pomiaru. Posługiwanie się powyższym wzorem wymaga znajomości grubości warstwy.

 $^{^{12}}$ Gdy prąd przepływający przez woltomierz jest mały wtedy spadek napięcia na przewodach doprowadzających jest na tyle mały, że wskazania woltomierza odpowiadają z dużą dokładnością rzeczywistej wartości U. Praktycznie oznacz to, że długość przewodów łączących woltomierz z elektrodami napięciowymi może być duża (przewody wykonane są z dobrych przewodników).

¹³Równanie to wyprowadzone zostało dla przypadku nieskończenie rozciągłej warstwy przewodzącej. W przypadku warstw o innych kształtach (np. prostokąt) wprowadza się korygujący mnożnik [4]. Zastosowanie w ćwiczeniu równania bez mnożnika prowadzić może do pewnego zawyżenia wartości λ .

Mikroskopowy opis przewodnictwa

- Celem mikroskopowej teorii przewodnictwa jest przewidywanie zachowania się różnorodnych układów przewodzących w zależności od ich struktury i składu (pierwiastki, stopy i związki).
- Jednym z największych sukcesów współczesnej teorii jest wyjaśnienie przyczyn, dla których jedne pierwiastki czy związki są dobrymi *przewodnikami* ($\sigma > 10^5 \Omega^{-1} m^{-1}$ lub S/m) inne z kolei *izolatorami* ($\sigma < 10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$) \Longrightarrow pasmowa teoria ciała stałego.
- Pasmowa teoria ciała stałego wraz z jej współczesnymi udoskonaleniami potrafi stosunkowo precyzyjnie przewidywać własności fizyczne przewodników. Teoria ta jest jednak nad wyraz skomplikowana.
- Okazuje się jednak, że jakościowy opis przewodnictwa cienkich warstw metalicznych, to jest takich badanie których jest przedmiotem niniejszego ćwiczenia, możliwy jest przy użyciu fenomenologicznego **równania transportu Boltzmana**.
- Historycznie pierwszym stosunkowo owocnym teoretycznym opisem przewodnictwa był model niemieckiego fizyka *Paula Drudego* (1863-1906). Model ten zapoczątkował opis przewodnictwa elektrycznego, przewodnictwa cieplnego i własności optycznych ciał stałych jako wynikających z oddziaływania ładunków elektrycznych obecnych w ciałach ze środowiskiem zewnętrznym. W późniejszym okresie teoria ta została rozbudowana w przez *Arnolda Sommerfelda* i *Hendrika Lorentza*. W obecnej postaci stanowić może ona punkt wyjścia do opisu przewodnictwa warstw metalicznych.

Rozpraszanie elektronów



- Uwolnione z atomów elektrony przewodnictwa poruszają się w ciele stałym z prędkościami rzędu prędkości Fermiego (v≈0.1 c)
 [5].
- W rzeczywistych ciałach stałych elektrony ulegają *rozproszeniom, czyli zmianie kierunku lub prędkości ruchu* (precyzyjniej mówiąc zmianie ulega stan kwantowy elektronu), na wszelkich odstępstwach od idealnej periodyczności.
- Rozpraszanie następować może między innymi na obcych **domieszkach** (patrz rysunek), **granicach faz** (powierzchnia graniczna między obszarami o różnej strukturze, składzie, namagnesowaniu itp.), na **granicy ciało stałe-próżnia**, na **defektach** sieci krystalicznej oraz drganiach sieci (fonony).

W wyniku rozpraszania ruch elektronów w rzeczywistych układach fizycznych jest zawsze chaotyczny.

Średnia droga swobodna elektronów

 λ_4



• W przybliżeniu, pomijając dryft elektronów pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego, można zapisać

$$\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{F}}\boldsymbol{\tau},\tag{15}$$

gdzie v_F to prędkość Fermiego czyli prędkość elektronów uczestniczących w przewodnictwie, a τ to czas między kolejnymi rozproszeniam (w typowych warunkach τ jest rzędu 10⁻¹⁴ s).

W objętościowych próbkach metali λ mieści się w granicach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. W temperaturze pokojowej λ wynosi około 40 nm dla Cu i Au oraz 60 nm dla Ag. W czystej miedzi, w temperaturze 4°K λ może sięgać 0.3 cm [6].

Dryft elektronów pod wpływem pola elektrycznego Model Drudego



Dryft elektronów przewodnictwa wywołany zewnętrznym polem elektrycznym. Strzałki czarne - chwilowe prędkości elektronów dla E=0. Niebieska strzałkaprędkość dryftu. Czerwone strzałki - wypadkowa prędkość elektronów.

- Elektrony przewodnictwa tworzą tzw. gaz elektronowy. W nieobecności zewnętrznych pól ruch elektronów przewodnictwa w metalu jest całkowicie chaotyczny. Średnia prędkość elektronów przewodnictwa w każdym, dostatecznie dużym obszarze ciała stałego, jest równa zeru.
- Drude założył, że przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego powoduje, że elektrony uzyskują dodatkową prędkość w kierunku przyłożonego pola (ale o przeciwnym zwrocie ze względu na znak ładunku elektronu). Jest to tak zwany **dryft elektronów**.
- W zewnętrznym polu elektrycznym na każdy elektron działa siła F:

F

$$T = Ee, (16)$$

która wywołuje przyspieszenie

$$a = \frac{Ee}{m},\tag{17}$$

gdzie e jest ładunkiem elektronu a m jego masą.

Model Drudego cd.

• Pod wpływem przyspieszenia wzrasta prędkość elektronów jednak w wyniku rozproszeń, średnio po czasie τ prędkość elektronu ulega zmianie. W czasie między zderzeniami prędkość elektronu wzrasta o:

$$\Delta v = a\tau = \frac{e\tau E}{m}.\tag{18}$$

Zakłada się, że w wyniku rozproszeń zanika korelacja między prędkością przed i po rozproszeniu. Średnia prędkość elektronów w kierunku przyłożonego pola może być przybliżona wyrażeniem¹⁴:

$$v_{dryft} = \frac{e\tau E}{m}.$$
(19)

- W normalnych warunkach prędkość dryftu v_{dryft} ma wartości rzędu **cm/s** !, czyli jest o 6 rzędów wielkości niższa niż prędkość Fermiego ruchów chaotycznych.
- Ilość ładunku przepływająca przez jednostkową powierzchnię w jednostce czasu, czyli gęstość prądu, określona jest wyrażeniem:

$$j = Nev_{dryft},\tag{20}$$

gdzie N oznacza ilość elektronów znajdującą się w jednostce objętości. Ze względu na to, że średnia po objętości (i czasie) ruchów chaotycznych jest równa zeru nie dają one przyczynku do średniego prądu.

• Gęstość prądu elektronów przewodnictwa wyraża się zatem wzorem:

$$j = \frac{Ne^2 \tau E}{m}.$$
(21)

¹⁴Rzeczywista średnia prędkość elektronów jest niższa gdyż w dowolnej chwili czas jaki upłynął od ostatniego rozproszenia jest różny dla poszczególnych elektronów.

Model Drudego cd.

• Porównując powyższe wyrażenie z mikroskopową postacią prawa Ohma $(j = \sigma E)$ otrzymuje się wyrażenie na przewodnictwo właściwe w modelu Drudego:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}.$$
 (22)

Podstawowym wnioskiem wynikającym z wyrażenia Drudego jest monotoniczna zależność przewodnictwa właściwego od średniego czasu między rozproszeniami τ . Uwzględniając definicję średniej drogi swobodnej otrzymuje się:

 $\sigma \propto \lambda.$ (23)

Model Drudego jest tylko opisem fenomenologicznym, nie przewiduje prawidłowo wartości przewodnictwa ani innych własności przewodników. Poprzez wprowadzenie pojęcia gazu elektronowego i średniej drogi swobodnej elektronów przewodnictwa stanowił on jednak podstawę, na której rozwinęła się *kwantowa teoria przewodnictwa*.

Reguła Matthiessena



Schemat deformacji sieci krystalicznej w wyniku propagacji podłużnej fali akustycznej rozchodzącej się pionowo. Czerwone kółka-położenia atomów w niezaburzonej sieci.

- Rozpraszanie elektronów zachodzić może również na drganiach sieci krystalicznej, tak zwanych fononach [5]. Propagacja fali dźwiękowej prowadzi do lokalnego zagęszczenia/rozszerzania sieci krystalicznej. Stanowi to naruszenie periodyczności i podobnie jak obecność domieszek czy granic między fazami prowadzi do rozpraszania elektronów.
- Obniżanie temperatury prowadzi do zaniku drgań sieci, ale w układach zawierających domieszki i/lub defekty opór pozostaje różny od zera nawet w temperaturze dążącej do zera (T→0).
- Opór właściwy metali wyraża się wtedy równaniem:

$$\rho = \rho_{resztkowy} + \rho(T),$$
 (24)

gdzie $\rho(T)$ oznacza opór wywołany przez oddziaływanie elektronów z fononami. Równanie to nazywane jest **regułą Matthiessena**. Nie stosuje się do metali i stopów nadprzewodzących.

Reguła Matthiessena jest przybliżeniem

Efekt rozmiarowy Thompsona



- W objętościowych (tzn. o wymiarach makroskopowych) przewodnikach tylko niewielka część elektronów przewodnictwa znajduje się w odległości mniejszej niż średnia droga swobodna od granic zewnętrznych przewodnika (w przypadku miedzianego drutu o średnicy milimetra stanowią one zaledwie około 0.02% wszystkich elektronów przewodnictwa, $\lambda_{Cu} \approx 40$ nm).
- Spośród elektronów znajdujących blisko powierzchni ($d \le \lambda$) znacznie mniej niż połowa (kierunek prędkości jest przypadkowy) w czasie τ dozna rozproszenia na tej powierzchni. W układach makroskopowych rozpraszanie na zewnętrznych powierzchniach jest zatem zaniedbywalnie małe.

Efekt rozmiarowy Thompsona cd.



Schemat efektu rozmiarowego. Kolorem czerwonym zaznaczone są rozproszenia na powierzchniach granicznych przewodników w postaci cienkich warstw o różnej grubości.

- W warstwach metalicznych o grubości dznacznie większej od λ (rys. a) rozpraszanie na powierzchni górnej i granicy warstwapodłoże jest również zaniedbywalne.
- Gdy jednak grubość warstwy metalicznej staje się porównywalna ze średnią drogą swobodną (d $\approx \lambda$, rys. b) wtedy duża część elektronów ulega w jednostce czasu rozproszeniom na powierzchniach granicznych warstwy. Efekt ten nazywany jest efektem rozmiarowym Thompsona.
- Zwiększone rozpraszanie prowadzi do zmniejszenia efektywnej średniej drogi swobodnej co w przypadku rozpraszania nieelastycznego prowadzi do **obniżenia przewodnictwa**.
- Teoretyczne badanie efektu rozmiarowego możliwe jest w wielu formalizmach. Poniżej zarysowana zostanie **teoria Fuchsa** bazująca na *równaniu Boltzmana*.

Teoria Fuchsa-Sondheimera

Teoria Fuchsa, opisująca efekt rozmiarowy, bazuje na równaniu Boltzmana, jednym z podstawowych równań teorii gazów. W ogólnej postaci równanie to ma następującą postać:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{pola} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{dyfuzja} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{rozpraszanie} = \frac{df}{dt},\tag{25}$$

gdzie $f(x, y, z, k_x, k_y, k_z, t) dx dy dz dk_x dk_y dk_z dt$ oznacza liczbę cząstek, które w chwili t znajdują się w elemencie objętości dxdydz ulokowanym w punkcie (x, y, z) i znajdują się w stanach opisanych wektorami falowymi z zakresu $dk_x dk_y dk_z$ skoncentrowanymi wokół wartości (k_x, k_y, k_z)

oraz gdzie poszczególne wyrazy lewej strony równania oznaczają wpływ sił pól zewnętrznych (elektrycznych i magnetycznych), wpływ dyfuzji oraz wpływ rozpraszania na *funkcję stanu f*. Posługując się twierdzeniem Liouville'a o zachowaniu objętości w przestrzeni fazowej powyższe równanie można prze-

Posługując się twierdzeniem Liouville a o zachowaniu objętości w przestrzeni fazowej powyzsze rownanie można przekształcić do postaci:

$$\left(\frac{df}{dt}\right) + \frac{\partial k}{\partial t} \nabla_k f + v \nabla_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{rozpraszanie},\tag{26}$$

gdzie $\nabla_r \equiv x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z}$.

Drugi człon lewej strony równania (26) opisuje wpływ pól zewnętrznych ($\hbar \dot{k} \equiv F_{Lorentza} = e[E + (v \times B)]$), trzeci człon opisujący dyfuzję odzwierciedla fakt, że zmiany w punkcie \mathbf{r} w chwili t+dt wywołane są cząsteczkami, które w momencie t znajdowały się w punkcie r - vdt.

W celu rozwiązania r. Boltzmana czyni się często szereg założeń upraszczających.

W teorii transportu elektronowego zakłada się często, że dla niezbyt dużych odchyleń funkcji rozkładu f_{init} od stanu równowagi f_0 powrót do równowagi pod wpływem samych tylko rozproszeń następuje eksponencjalnie w funkcji czasu:

$$(f - f_0) = (f_{init} - f_0)e^{-\frac{t}{\tau}}.$$
(27)

Wyraz opisujący rozpraszanie można zatem zapisać jako:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{rozpraszanie} = -\frac{(f-f_0)}{\tau} \equiv \frac{g}{\tau}.$$
(28)

Jest to tak zwane **przybliżenie czasu relaksacji**, które w metalach zdefektowanych lub zanieczyszczonych stosowane być może w pełnym zakresie temperatur a dla czystych metali powyżej temperatury Debye'a¹⁵.

Celem teorii Fuchsa było opisanie zachowania warstwy pod wpływem pola elektrycznego w stanie stacjonarnym tzn. takim, w którym funkcja rozkładu nie zmienia się w czasie; wtedy $\left(\frac{df}{dt}=0\right)$ (nie jest to stan równowagi tzn. bez obecności pól zewnętrznych i gradientu temperatury).

W stanie stacjonarnym i w przybliżeniu czasu relaksacji równanie (26) przyjmuje postać:

$$\frac{\partial k}{\partial t} \nabla_k f + v \nabla_r f = \frac{g}{\tau}.$$
(29)

W wyprowadzeniu przewodności uwzględnić należy tylko pole elektryczne (patrz drugi człon równania (26)), wtedy z

 $^{^{15}\}mathrm{Badane}$ w niniejszym ćwiczeniu warstwy mogą być traktowane jako układy zdefektowane.

(29) otrzymujemy:

$$\frac{eE}{\hbar}\nabla_k f + v\nabla_r f = \frac{g}{\tau}.$$
(30)

Uwzględniając kwantowomechaniczny związek wektora falowego i pędu ($p = mv = \hbar k$) otrzymujemy $\frac{\partial f}{\partial k} = \frac{\partial v}{\partial k} \frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\hbar}{m} \frac{\partial f}{\partial v}$; stąd $\nabla_k \Rightarrow \frac{\hbar}{m} \nabla_v$. Równanie (30) można zatem przekształcić do postaci:

$$\frac{eE}{m}\nabla_v f + v\nabla_r f = \frac{g}{\tau}.$$
(31)

Badając transport elektronowy w cienkich warstwach za wyróżniony kierunek przyjąć można prostopadłą do płaszczyzny warstwy (zazwyczaj oznaczany jako z) oraz założyć, że warstwa jest nieskończenie rozciągła. Pozwala to przyjąć, że funkcja f nie zależy od współrzędnych x i y. Ten typ opisu wykorzystany został w teorii Fuchsa. Równanie (31) upraszcza się wtedy do postaci [7]:

$$\frac{eE}{mv_z}\frac{\partial f}{\partial v_x} = \frac{g}{z} + \frac{g}{\tau v_z}.$$
(32)

Ogólne rozwiązanie równania (32) ma postać:

$$g(v,z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} [1 + G(v) \exp(\frac{-z}{\tau v_z})], \qquad (33)$$

gdzie G(v) jest funkcją pozwalającą spełnić warunki brzegowe zagadnienia.

Najprostszym do rozpatrzenia jest przypadek całkowicie nieelastycznego rozpraszania na powierzchniach granicznych. Wtedy funkcja f dla elektronów opuszczających powierzchnię musi być niezależna od kierunku. Warunek ten może

być spełniony jeśli na powierzchni warstwy funkcja rozkładu jest tożsamościowo równa funkcji f w stanie równowagi. Jeśli wybierze się funkcję G(v) tak by g(v, 0) = 0 dla wszystkich v ze składową $v_z > 0$ (to jest dla elektronów oddalających się od powierzchni z = 0) i g(v, d) = 0 dla wszystkich v z $v_z < 0$ to $f = f_0 + g \Longrightarrow f$.

Dla elektronów ze składowymi $v_z>0$ i $v_z<0$ otrzymuje się zatem różne rozwiązania dla czynnikag:

$$g^{+}(v,z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} [1 + \exp(\frac{-z}{\tau v_z})] \qquad (v_z > 0), \tag{34}$$

$$g^{-}(v,z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\partial f}{\partial v_x} [1 + \exp(\frac{d-z}{\tau v_z})] \qquad (v_z < 0).$$
(35)

Znając funkcję rozkładu, wyznaczoną przez g, można korzystając z wyrażenia [7]:

$$J = 2e(\frac{m}{h})^3 \int v f dv \tag{36}$$

wyznaczyć J(z), które po scałkowaniu daje gęstość prądu płynącego przez warstwę (na jednostkę powierzchni w kierunku x). Otrzymane wyrażenia są skomplikowane, jednak dla przypadków granicznych można otrzymać wyrażenia przybliżone [6]:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3\lambda}{8d} \qquad \qquad (\frac{d}{\lambda} \gg 1), \tag{37}$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4\lambda}{3d\ln\frac{\lambda}{d}} \qquad (\frac{d}{\lambda} \ll 1), \tag{38}$$

gdzie d oznacza grubość warstwy, σ przewodność właściwą cienkiej warstwy a σ_0 przewodność właściwą próbki objętościowej.

Rozważania mogą być uogólnione poprzez przyjęcie, że część p elektronów ulega na powierzchniach zewnętrznych rozpraszaniu sprężystemu (tzn. v_x przed i po rozproszeniu jest taka sama) a pozostałe jak uprzednio rozpraszane są dyfuzyjnie¹⁶. Wzory (37) i (38) przyjmują wtedy postać:

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda}{d} (\frac{d}{\lambda} - p) \qquad \qquad (\frac{d}{\lambda} \gg 1), \tag{39}$$

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4\lambda}{3d(1+2p)\ln\frac{\lambda}{d}} \qquad (\frac{d}{\lambda} \ll 1). \tag{40}$$

Powyższe równania wskazują, że przewodnictwo właściwe cienkich warstw jest niższe niż w przypadku przewodników objętościowych wykonanych z tych samych materiałów.

Równanie (37) stanowi podstawę analizy przewodności w niniejszym ćwiczeniu. Uwzględniając, że $\rho \equiv 1/\sigma$ równanie (37) przekształcić można do postaci:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3\lambda}{8d}\right),\tag{41}$$

a po pomnożeniu przez grubość otrzymuje się:

$$\rho d = \rho_0 d + \frac{3\lambda\rho_0}{8}.$$
(42)

Z równania (42) wynika, że według teorii Fuchsa-Sondheimera (dla przypadku $d/\lambda \gg 1$) czynnik ρd jest liniową funkcją grubości warstwy. Równanie (42) wykorzystywane jest w niniejszym ćwiczeniu do wyznaczenia λ i ρ_0 .

 $^{^{16}}$ Gdyby wszystkie elektrony ulegały rozpraszaniu sprężystemu (p=1) wtedy rozpraszanie nie zmieniałoby składowej prędkości w kierunku pola elektrycznego i oporność nie zależałaby od grubości warstwy.



Rysunek 1: Zmiana ρd w zależności od grubości cienkich warstw Cs, Na, Rb i K naparowanych w temperaturze 90 K [6].

Rzeczywiście jak pokazują wyniki eksperymentalne oporność przynajmniej niektórych rodzajów cienkich warstw spełnia zależność (42). Pamiętać jednak należy, że są to tylko przypadki szczególne i opis przewodności cienkich warstw wymaga zastosowania pełnych równań teorii Fuchsa wraz z jej uogólnieniami (np. uwzględnianie różnych wartości czynnika p dla dolnej i górnej granicy warstwy, uwzględnienia zależności p od kąta padania elektronu na powierzchnię rozpraszającą). Dla pełnego opisu zależności $\rho(d)$ uciec należy się do kwantowej teorii ciała stałego.

Przebieg ćwiczenia

Cel ćwiczenia:

- pomiar zależności oporu właściwego od grubości cienkich warstw z wykorzystaniem sondy czteropunktowej
- \bullet interpretacja wyników w oparciu o teorię Fuchsa-Sondheimera
- wyznaczenie średniej drogi swobodnej elektronów

W ćwiczeniu wykorzystuje się cienkie warstwy stopowe naniesione na podłoże szklane (grubość ok. 1 mm) metodą **rozpylania katodowego**. Warstwy mają kształt klina tzn. na jednym końcu szklanego podłoża grubość warstwy jest znacznie wyższa ($d \approx 200nm$) niż na drugim końcu klina. Schematycznie przekrój warstwy w kształcie klina, badanej w niniejszym ćwiczeniu, przedstawia się następująco:



Układ pomiarowy



Schemat układu pomiarowego. Kolorem czerwonym zaznaczone są przewody prądowe.

- Układ pomiarowy składa się z amperomierza, woltomierza, stabilizowanego źródła prądu oraz sondy cztero-punktowej.
- Wyłącznik W może być przęłączany do pozycji umożliwiającej przepływ prądu tylko na czas pomiaru napięcia. W czasie wszystkich innych czynności związanych z przemieszczaniem próbki względem sondy czteropunktowej wyłącznik W musi pozostawać w pozycji otwartej. W przeciwnym przypadku warstwa ulec może uszkodzeniu.
- Podczas przemieszczania próbki (warstwy) względem sondy czteropunktowej głowica pomiarowa musi być uniesiona by uniknąć zarysowań warstwy.

W trakcie ćwiczenia dokonuje się pomiaru **oporu warstwy, tzn. stosunku napięcia na elektrodach napięciowych sondy czteropunktowej do natężenia prądu przepływającego przez elektrody prądowe** (patrz str. 13), w funkcji jej grubości. Ponieważ badana warstw ma różną grubość w różnych miejscach (klin) pomiar w funkcji grubości sprowadza się do pomiaru oporu w różnych miejscach próbki. Pomiary wykonywać należy zaczynając od cienkiego końca warstwy (obszar o niższej grubości) (cienki koniec warstwy jest półprzezroczysty, obszar na który naniesiono grubszą warstwę praktycznie nie przepuszcza światła). Grubość warstwy w różnych miejscach została zmierzona uprzednio i należy odczytać ją z zależności d(x), gdzie x oznacza odległość od cienkiego końca warstwy.

Przebieg pomiaru:

Przed rozpoczęciem pomiarów należy połączyć układ według schematu:



Pomiaru oporu należy dokonywać dla x różniących się o 5mm (wzdłuż długiej krawędzi warstwy) poczynając od $x_0 = 5mm$.

Zmieniając miejsce pomiaru na próbce należy:

- 1. wyłączyć przepływ prądu przez próbkę
- 2. unieść głowicę pomiarową
- 3. przesunąć próbkę
- 4. opuścić głowicę
- 5. przeprowadzić następny pomiar

Pomiar każdej próbki powinien mieć dokumentację w formie tabeli zawierającej następujące dane:

Próbka Nr.....

materiał...

X[mm]	d[nm]	I[mA]	U[mv]	$\rho[\Omega m]$	$ ho d[\Omega m^2]$

Wartość ρ wyznacza się z równania¹⁷ $\rho = 4.532 U d/i$ (str.13) a następnie, korzystając z parametrów dopasowania liniowego, z zależności (42) wyznacza się ρ_0 i λ :

 $^{^{17}}$ Równanie to wyprowadzone zostało dla przypadku nieskończenie rozciągłej warstwy przewodzącej. W przypadku warstw o innych kształtach (np. prostokąt) wprowadza się korygujący mnożnik [4].

- ponieważ z równania (42) ($\rho d = \rho_0 d + \frac{3\lambda\rho_0}{8}$) wynika, że ρd jest liniową funkcją grubości warstwy d, wyniki eksperymentalne można próbować opisać zależnością typu $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{x} + \boldsymbol{b}$, gdzie x odpowiada grubości warstwy (patrz również-wykres na str. 29).
- parametr **a** dopasowania równy jest zatem ρ_0 , czyli oporowi właściwemu próbki objętościowej
- Znając ρ_0 w oparciu o parametr **b** dopasowania można wyznaczyć λ $(b = \frac{3}{8}\lambda\rho_0)$.



 $*\rho d = 4.532 \frac{Ud}{i} d.$

Zagadnienia jakie należy opanować w ramach przygotowania do ćwiczenia:

- 1. lokalna postać prawa Ohma
- 2. rozpraszanie elektronów przewodnictwa; reguła Matthiessena
- 3. średnia droga swobodna elektronów w metalach
- 4. teoria Drudego
- 5. efekt rozmiarowy Thompsona
- 6. teoria Fuchsa-Sondheimera efektu rozmiarowego (bez wyprowadzeń)
- 7. sonda cztero-punktowa

Przed zakończeniem ćwiczenia należy wykonać kontrolne wykresy:

- 1. oporu w funkcji grubości warstwy (R(d))
- 2. iloczynu ρd w funkcji grubości warstwy

dla wszystkich badanych warstw.

Po skończeniu pomiarów należy rozmontować układ pomiarowy i **uporządkować stanowisko**.

Literatura

- [1] F. S. Taylor, Historia nauk przyrodniczych w zarysie, PWN, Warszawa 1962
- [2] Słownik Fizyczny, praca zbiorowa, Wiedza Powszechna, Warszawa 1984
- [3] Podręcznik on-line, praca zbiorowa, Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA \www.mit.edu\afs\athena\course\6\6.013_book\OldFiles\www\navigate.html
- [4] H. H. Wieder, Laboratory notes on electrical and galvanomagnetic measurements, Elsevier, Amsterdam 1979
- [5] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego, PWN, Warszawa 1970
- [6] J. Rudny, rozdział 3 pracy "Cienkie warstwy metaliczne" pod redakcją W. Romanowskiego, PWN, Warszawa 1974
- [7] "Handbook of thin film technology", po redakcją L. I. Maissel'a i R. Glanga, Mc Graw-Hill Book Company (1970)