Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч.
Электропроводность чистых металлических нанопленок

*Карагандинский государственный
университет им. Е.А. Букетова
(Россия, Киров)*

doi: 10.18411/lj-05-2019-13

idsp: ljournal-05-2019-13

Аннотация

Наноразмерные частицы различных металлов обладают рядом новых физических свойств, обусловленных избыточной поверхностной энергией. В настоящей работе предложена формула и произведен расчет электропроводности металлических нанопленок диаметром 1, 10 и 50 нм.

Ключевые слова: электрон, металл, нанопленка, проводимость, энергия.

Abstract

Nanoscale particles of various metals have a number of new physical properties due to excess surface energy. In this paper, a formula is proposed and the electrical conductivity of metallic nanofilms with a diameter of 1, 10, and 50 nm is calculated.

Keywords: electron, metal, nanofilm, conductivity, energy.

Введение

В настоящее время в зависимости от структуры пленки принято выделять три основных типа проводимости [1, 2, 3]:

1) «Диэлектрическая» проводимость характерна для пленок, состоящих из отдельных (изолированных) наночастиц. Островковые пленки этого типа имеют очень малую проводимость, которая сильно зависит от расстояния между частицами.

2) Перколяционная проводимость – образование непрерывного металлического пути между электродами. Сопротивление перколяционных пленок невелико, но оно больше, чем у объемного металла, из-за сильного рассеяния электронов на неоднородностях поверхности, границах зерен и др.

3) Металлическая проводимость характерна для пленок со структурой близкой к сплошным пленкам.

В настоящей работе рассмотрена металлическая проводимость для пленок, обусловленных размерным эффектом.

Основные соотношения

Для размерной зависимости некоторого физического свойства твердого тела $A(d)$ нами получены соотношения [4]:

$$A(d) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{D}{d}\right), \quad d \gg D$$
$$A(d) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{D}{D+d}\right), \quad d \leq D$$
(1)

Параметр D связан с поверхностным натяжением α формулой:

$$D(I) = \frac{2\alpha v}{RT}$$
(2)

Здесь α –поверхностное натяжение массивного образца; v –атомный (молярный) объем; R –газовая постоянная; T –температура.

В таблице 1 приведены значения электропроводности чистых металлов, а в таблицах 2-4 - для металлических нанопленок диаметром 1, 10 и 50 нм, вычисленные по

формуле аналогичной (16), где коэффициент $A(d)$ заменяется на электрическую проводимость.

Результаты расчета

Таблица 1

Электропроводность чистых металлов (М) [5]

М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
Li	11,8	Sr	5,00	Sn	7,8	Cr	5,3	Ni	14,6
Na	23,8	Ba	2,00	Pb	4,9	Mo	19,8	Ce	1,3
K	16,3	Al	37,2	Cu	59,8	W	18,2	Pr	1,5
Rb	8,62	Ga	7,3	Ag	68,0	Mn	0,14	Nd	1,6
Cs	4,76	In	12,2	Au	48,3	Tc	-	Sm	1,1
Be	36,0	Tl	5,7	Zn	16,9	Re	5,3	Eu	1,2
Mg	22,7	Si	-	Cd	13,5	Fe	10,3	Gd	0,71
Ca	24,4	Ge	-	Hg	1,04	Co	16,0	Dy	1,8

Таблица 2

Электропроводность металлических нанопленок диаметром 1 нм

М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
Li	4,9	Sr	0,54	Sn	2,6	Cr	1,1	Ni	4,0
Na	7,7	Ba	0,2	Pb	1,4	Mo	2,6	Ce	0,2
K	3,5	Al	11,6	Cu	18,1	W	1,9	Pr	0,2
Rb	1,7	Ga	3,8	Ag	16,5	Mn	0,04	Nd	0,2
Cs	0,8	In	4,7	Au	11,2	Tc	-	Sm	0,2
Be	12,9	Tl	1,7	Zn	6,8	Re	0,7	Eu	0,1
Mg	5,5	Si	-	Cd	4,7	Fe	2,5	Gd	0,1
Ca	3,1	Ge	-	Hg	0,6	Co	4,2	Dy	0,2

Таблица 3

Электропроводность металлических нанопленок диаметром 10 нм

М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	М	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
Li	10,4	Sr	2,7	Sn	6,5	Cr	3,8	Ni	11,5
Na	19,7	Ba	1,1	Pb	3,9	Mo	12,0	Ce	0,8
K	11,9	Al	30,5	Cu	48,6	W	9,9	Pr	0,9
Rb	6,1	Ga	6,7	Ag	51,9	Mn	0,11	Nd	1,0
Cs	3,1	In	11,0	Au	36,3	Tc	-	Sm	0,7
Be	30,5	Tl	4,6	Zn	14,7	Re	3,1	Eu	0,7
Mg	17,3	Si	-	Cd	11,3	Fe	7,9	Gd	0,4
Ca	14,4	Ge	-	Hg	0,9	Co	12,5	Dy	1,0

Как и в случае теплопроводности, электрическая проводимость уменьшается значительно при уменьшении диаметра нанопленок. В табл. 5 приведены числа Лоренца для массивного образца металла и нанопленок. Из табл. 5 видно, что числа Лоренца для массивного образца и нанопленок совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Таблица 4

Электропроводность металлических нанопленок диаметром 50 нм

M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	M	$\sigma, 10^8, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
Li	11,5	Sr	4,3	Sn	7,5	Cr	4,9	Ni	13,0	Ho	1,0
Na	22,8	Ba	1,7	Pb	4,7	Mo	17,5	Ce	1,2	Er	0,8
K	15,2	Al	35,6	Cu	57,2	W	15,6	Pr	1,3	Tm	1,1
Rb	8,0	Ga	7,2	Ag	64,0	Mn	0,13	Nd	1,4	Yb	3,3
Cs	4,3	In	11,8	Au	45,3	Tc	-	Sm	1,0	Lu	1,1
Be	34,8	Tl	5,4	Zn	16,4	Re	4,6	Eu	1,0	-	-
Mg	21,4	Si	-	Cd	13,0	Fe	9,7	Gd	0,6	-	-
Ca	21,4	Ge	-	Hg	1,0	Co	15,2	Dy	1,6	-	-

Таблица 5

Числа Лоренца некоторых металлов (L_0 – массивного образца [5], L_1 , L_{10} – для нанопленок диаметром 1 и 10 нм, соответственно)

M	$L_0, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$	$L_1, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$	$L_{10}, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$	M	$L_0, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$	$L_1, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$	$L_{10}, 10^{-8}, \text{Вт Ом/К}^2$
Li	2,22	2,40	2,40	Fe	2,61	2,40	2,40
Na	2,12	2,00	2,00	Zn	2,28	2,20	2,20
K	2,23	2,00	2,00	Cd	2,49	2,16	2,16
Rb	2,42	2,20	2,20	Al	2,14	2,00	2,00
Cu	2,20	2,21	2,21	In	2,58	2,41	2,41
Ag	2,31	2,06	2,10	Tl	2,75	2,75	2,75
Au	2,32	2,14	2,14	Sn	2,48	2,82	2,82
Be	2,36	2,00	2,00	Pb	2,64	2,38	2,38

Полученный результат свидетельствует о том, что перенос тепла в металлических наноструктурах осуществляется электронами как и в массивных образцах.

Модель Фукса-Зондхеймера

Классическая теория размерного эффекта в электропроводности тонких пленок сформировалась в середине XX века и получила название – модель Фукса-Зондхеймера [6]. В основе модели лежит решение кинетического уравнения Больцмана с учетом рассеяния на стенках пленки. Для удельного сопротивления ρ тонкой пленки толщиной d и длиной свободного пробега ℓ_∞ получены следующие выражения:

$$\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\ell_\infty}{d} \right), \quad d \gg \ell_\infty. \quad (3)$$

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{4}{3} \frac{\ell_\infty}{d} \left(\ln \frac{\ell_\infty}{d} \right)^{-1} \right), \quad d \ll \ell_\infty. \quad (4)$$

Полученные соотношения можно интерпретировать в терминах уменьшения средней длины свободного пробега электронов при рассеянии на стенках пленки при уменьшении ее толщины. При рассмотрении размерных эффектов в металлических наноструктурах с размером 1-50 нм мы остаемся в рамках классического или квазиклассического электронного газа. Сделаем оценку длины свободного пробега электронов в металлах по формуле [6]:

$$\ell = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{h}{e^2 n_e^{2/3}} \sigma_0. \quad (5)$$

Здесь e – заряд электрона; h – постоянная Планка; n_e – концентрация электронов; σ_0 – электропроводность массивного образца из табл. 1. Соответствующие оценки дали следующий результат: для Al $\ell = 14,7$ нм; для Au $\ell = 36,5$ нм; для Cu $\ell = 38,9$ нм; для Ag ℓ

= 56,3 нм. Сделаем теперь оценку проводимости пленки золота толщиной $d = 1$ нм по формуле (4), учитывая, что $\sigma = 1/\rho$. Получаем, что $\sigma = 3,86 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ против $\sigma = 11,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ из табл. 2.

Как мы видим, вычисленное значение проводимости по формуле (5) отличается от нашего значения примерно в 3 раза в меньшую сторону. Это связано с тем, что в формуле (5) мы берем длину свободного пробега в массивном образце. Если же учесть размерную зависимость длины свободного пробега электрона, то после подстановки в формулу (4) этого значения мы получаем для пленки золота толщиной 1 нм $\sigma = 9,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что уже незначительно отличается от значения, приведенного в табл. 1.

Заключение

Из приведенных выше рассуждений следует, что для металлических наноструктур модель Фукса-Зондхеймера работает неплохо при учете размерной зависимости длины свободного пробега электрона.

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0780.

1. Kiesow A., Morris J.E., Radehaus C., Heilmann A. Switching behavior of plasma polymer films containing silver nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 94 (10). – P. 6988-6990.
2. Wei H., Eilers H. From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V. 70. – P. 459–465.
3. Seal K., Nelson M.A., Ying Z.C., Genov D.A., Sarychev A.K. & Shalaev V.M. Metal coverage dependence of local optical properties of semicontinuous metallic films // Journal of Modern Optics. – 2002. – V. 49. – P. 2423–2435.
4. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч.. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, □ Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018, □ Вып. 10. – С. 691-699.
5. Таблицы физических величин. Справочник / под ред. академика И.К.Кикоина, 1976. - М.: Атомиздат.- 1008 с.
6. Chopra K.L. Thin Film Phenomena. - N-Y: McGraw-Hill, 1969. - 844 p.