

2次元状態超薄膜の電子伝導機構

飯 田 昌 二

Electron conduction mechanism on very thin film having 2 dimensional structure.

Shoji IIDA

Abstract

Resistance change in 2 dimensional conductive film (very thin film) shows an irregular characteristic with increasing of the film thickness. The evidences are shown in the attached paper (in English). In this paper, it is simply expressed that the phenomenon occurs by the interference of two electron paths that are introduced from a solution of Schrödinger equation.

In this paper, the solution method is expressed in detail: Initially, it was assumed that an electron path in a thin conductive film is expressed by a Schrödinger equation whose trajectory is impinged by a periodic potentials. To solve the equation, some calculated results that had been reported on literatures were referred. Based on these equations, the final solution was obtained as a simple sinusoidal function after used some new boundary conditions. This proved that an electron path in a thin film is expressed by the sinusoidal function. Therefore, when two electron paths are exists in a film, there occurs an interference with each other, and the result appears as an irregular phenomenon of a resistance.

序

本ノートは、著者が以前に出した論文 Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) pp4087~4090 に書かれている電子の波動関数を表す式(4)と(5)をどの様にして求めたか、のいきさつを述べたものである。添付したこの論文(以下、単に論文と記す)には、このいきさつは書かれていない。

論文の実験結果は要約すれば次のようになる。即ち原子レベルで平坦な基板(この場合はサファイアで当然絶縁体である)の上に金属チタン(Ti)を一層ずつ積んで、そのTi膜の厚さに依存する抵抗を測ったら、膜厚に対して論文の Fig.2 に示すように測定値は不規則な周期をもって振動した。

この振動する原因を多方面から検討し、漸くこれは量子現象である事に気付いた。長い間気付かなかったのは、通常量子現象は極低温でこそ観測されるが、まさか室温でその現象が起きる筈がないとの常識が新しい考え方の邪魔をしていたためである。

だから、論文が受け取られ出版されるまで referee の常識も変わる必要があったので時間が掛った。

室温で量子現象が起こりうると述べたのは、多分世界でこれが始めてであろうが、この考え方は今では広く受け入れられている。以下に式の誘導の手順を示す。

1. 計算モデル

論文の Fig.3 に示すようにサファイア基板の左から右方向を x 軸、チタンの厚み方向を y 軸とする。奥行の z 軸は無視しておく。そのため伝導の取扱いは x-y 軸のみとなり、このような取扱いは 2次元伝導(2 dimensional conductance : 2D問題)といわれる。2001年3月ドイツのボンの近くで2D専門家が世界中から集められ、ドイツ物理学会の guest house に1週間泊り込みで朝から晩まで毎日討論した。しかし問題が難しいので今後の統一された考えはまだ出せなかった。ここでは筆者の考えをそのまま述べる。

サファイア基板の方は絶縁体で、伝導に寄与する自由電子は存在しない。Ti膜の表面から外は真空で、ここにも自由電子は存在しない。Ti膜が規則正しく積層しているのは、膜は球状のTiの原子が正しく配列して

いる構造である事を示している。(Fig.3を拡大するとTiの丸い原子が並んでいるのが判る)。従って電子がTi原子の間を通るとき、特に膜の厚さの薄いとき、電子は互いに反発するため、Ti膜の上面近くと基板近くの両方に偏在した分布になっている事が容易に想像される。よって電子はTi膜の上面又は下面の何れも丸いTi原子配列の周期的な電界(電位ポテンシャル、potential energy)の影響を受けつつ、膜の中を移動することになる。

この場合、局所的な電子の挙動を解析する事になるので、電子は粒子だけでなく波動の性質を併せ持つ波動関数として取扱うため Schrödinger 方程式を解く事が必要になる。

通常、Schrödinger 方程式では potential energy を一定として解く事が多いが、ここでは周期関数となるので厄介なモデルになる。

2. 計算手順

薄膜内の波動関数計算は Prutton 等[1]が一般的な解説をしている。一般的な Schrödinger 方程式はよく知られた式で、

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V\right) \psi(r) = \epsilon \psi(r)$$

ここで \hbar は Planck の定数 $\hbar = h/2\pi$ 、 V は potential (energy)、 ϵ は全エネルギー、 $\psi(r)$ は電子の波動関数、という1次元の方程式となる。しかし表面、基板上に並んだ原子が電子の通過によりイオン化したとすると、 V は一定値でなくなる。

この場合 V は電子-原子の相互作用、電子とイオンの相互作用に基づく周期関数として扱う[2,3]。

以上の考えをベースとして Hartree 近似で次の様な Schrödinger 方程式に書き直してみる。

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \left(\sum_{\mathbf{r}_i} V_{\text{ion}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

上式で

V_{ion} : イオンによる potential の項

$V_{\text{H}}(\mathbf{r})$: Hartree potential (電子を1ヶ所にまとめた電位)

$V_{xc}(\mathbf{r})$: 交換作用potential (電子は実際この電位の間を動く)

基底の電荷密度は電子が2ヶつつ入っている各状態の占有電荷密度の和として次式で求められる。

$$\rho_0(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\text{occupied}} |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2)$$

基底状態のエネルギーは

$$E_0 = 2 \sum_{\text{occupied}} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc} \quad (3)$$

に示すように1電子 energy level の和となる。ここでは Hartree 相互作用による静電電位の方で電荷を2重に count している分を差引き、交換の分 E_{xc} を付加してある。

電荷密度と実効的potentialは次式のHartree potentialの形で書ける。

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r}') \quad (4)$$

交換による項のpotentialは各イオンの電荷密度に依存して、 ρ_0 に対し E_{xc} の関数の形で決められる。

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})]}{\delta \rho_0(\mathbf{r})} \quad (5)$$

E_{xc} の形を一般的に決めるのは困難であるが、Lang等 [4, 5] により次の形が導かれている。

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_0) \quad (6)$$

ここで $\epsilon_{xc}(\rho_0)$ は1ヶの電子当り無限の広がりを持つ、そしてある部分の密度 ρ_0 の電子ガスに対する交換エネルギーであるとする、 V_{xc} は次のようになる。

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{d\rho}{d} \{ \rho \epsilon_{xc}(\rho_0) \} \right|_{\rho = \rho_0} \quad (7)$$

ここで多体電位の問題は単純に正イオンの実効potentialとして取扱う。実際に多体問題を直接解くのは極めて困難だが、Treglia [6] がうまくこの問題を処理している。即ち電子が固体に注入されたとき深さ方向のpotentialは

$$V(z) \simeq -\frac{1}{4}|Z| \quad (8)$$

になり、金属の場合は上記係数が鏡像効果で1/2になるとの説明がある。(8)式にWeinert[7]は $V(\mathbf{r})=V(z)$ を入れて次を導いた。

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} q_{\ell m} \frac{Y_{\ell m}(\mathbf{r})}{r^{\ell+1}} \quad (9)$$

$$q_{\ell m} = \int Y_{\ell m}(\mathbf{r}) r^{\ell} \rho(\mathbf{r}) d^3 r \quad (10)$$

これを利用して周期的な電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求めてみた。電荷密度はFourier変換を級数の形にした。

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \rho(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (11)$$

ここで \mathbf{K} を逆格子ベクトルとすると原子間のpotentialは

$$V_s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{4\pi\rho(\mathbf{K})}{\mathbf{K}^2} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \quad (12)$$

となり、potentialは球面上に分布している事になる。よって(1)式の V は球面上のpotential分布として取扱える。(12)式を(1)式に代入し、次を得る。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{\mathbf{K}} \frac{4\pi\rho(\mathbf{K})}{\mathbf{K}^2} e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} \right) \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (13)$$

よく知られているPoissonの方程式から見て(12)式は単純な電位分布と極めて似ているので、Poissonの式

$E = \rho(\mathbf{r}) / 4\pi\epsilon_0 r^2$ を(13)式に用いる事が可能である事に気付く。

但し、原子間には多くのイオンからの電位が重畳しているから、実際には1点のpotentialは

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{4\pi\epsilon_0 r_i^2} \equiv V \quad (14)$$

を(1)式のpotential energyとして用いないと誤りになる。

以上から(13)式により表面近くの波動関数を求めてみる。うまい事にPendry [8] により2次元表面の周期的potentialは、2次元Block波動ベクトル \mathbf{k} を用い

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_\ell, Z) = \exp(\mathbf{j}\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\ell) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}, Z) \quad (15)$$

のように示されている。つまり表面格ベクトル \mathbf{R}_ℓ の不整合は、波動関数 $\exp(\mathbf{j}\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ により増大される。但し、ここでは z 軸は表面に対し垂直で $\mathbf{R}=(x,y)$ は表面に平行(始めの軸の仮定の y, z が逆になっている)な軸とする。(即ち $y \equiv z$ と定義する)。

波動ベクトル \mathbf{k} は、bulk energy bandや表面に localize した分散している band 等からの影響があるので簡単には決まらないが、とりあえず各 energy band を 1 本化したものとして取扱っておく。

ψ の Block 関数としての意味は Schrödinger 方程式で一つの面が自由表面の形をした unit cell の場合を解く事で得られるが、ここでは深さ方向で波動関数がどのように変化するかを知る事が大切になる。これに対し Heine [9] が次のように解を出している。

$$\begin{aligned} Z(\text{軸方向}) > 0 & \quad \text{固体中では自由電子の potential は } -V_0 \\ Z < 0 & \quad \text{真空中} \end{aligned}$$

固体中では次の形が求められている。

$$\psi_{\mathbf{k}-k_z}(\mathbf{r}) = \exp[\mathbf{j}(\mathbf{k}, \mathbf{R} - k_z Z)] \quad (16)$$

この自由電子の波動関数は表面で反射され、次のように変わる。

$$\psi_{\mathbf{k}, E}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}-k_z}(\mathbf{r}) + a \psi_{\mathbf{k}+k_z}(\mathbf{r}) \quad z > 0 \quad (17)$$

$$\psi_{\mathbf{k}, E}(\mathbf{r}) = b \exp(\mathbf{j}\mathbf{K}, \mathbf{R}) \exp(\gamma' z) \quad z < 0 \quad (18)$$

$$k_z = (2E - \mathbf{K}^2), \quad \gamma' = [\mathbf{K}^2 + 2(V_0 - E)]^{1/2} \quad (19)$$

係数 a, b は $Z=0$ での ψ の振幅と誘導値から決められる。以上から E は3次元ベクトル \mathbf{k} で次のようになる。

$$E = \frac{1}{2}[(k_x + g_x)^2 + (k_y + g_y)^2 + (k_z + g_z)^2] \quad (20)$$

$\mathbf{g}=(g_x, g_y, g_z)$ はbulkの逆格子ベクトルである[10]。即ち表面に一番近い表面に垂直な逆ベクトルは $2\pi/d$ になる。 d は表面の原子層とその次の層の間隔である。この値は $-\frac{\pi}{d} \sim \frac{\pi}{d}$ の間で k^2 の最小値に一致する。

この考えを用いてbulk中の波動関数を求める。波動関数はBrillouin zoneの表面では十か一-の方向に進行し

ている。そこでPendry[11]は(17)式を次のように訂正した。

$$\psi_{\mathbf{K}, E}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{K}, E}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{a}, \mathbf{g}, \mathbf{g}'} \mathbf{a}_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \varphi_{\mathbf{K}, \mathbf{g}, \mathbf{g}'}^*(\mathbf{r}) \quad (21)$$

ここで、 \mathbf{G} は表面逆格子ベクトル \mathbf{G}' と \mathbf{G} は共役(Pendryはここに何の説明もしていない)、 ψ は全体の、 φ は個々の方向の波動関数である。(21)式を見て、この波動関数はbulk内部に入っていく、(表面で反射された分も)そこで減衰することが判る。この波動関数はHeine[9]により、band gapがあっても連続であるので、その連続状態は次のように定義された。

$$\sigma(\mathbf{r}, E) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - \varepsilon_i) \quad (22)$$

ここで電子はenergy E を持つとする。(22)を一括して積分し、表面原子の状態密度 $n(E)$ はHeineにより次のように導かれた。

$$n_s(E) = \int_{\text{surface cell}} d\mathbf{r} \sigma(\mathbf{r}, E) \quad (23)$$

以上から表面から内面に向う減衰する波動関数は

$$\Psi_{\mathbf{K}, E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} \mathbf{a}_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \varphi_{\mathbf{K}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{\text{decay}}(\mathbf{r}) \quad (24)$$

となる。もっとも単純な表面状態は自由電子が存在していて、そのpotential[12]が次のように変化しているときである。

$$V(z) = 2V_s \cos 2\pi \frac{z}{a} \quad (25)$$

この考えから potential が、結品中で energy band が $k_z = \kappa \pm \pi/a$ に相当するときのSchrödinger方程式の解は

$$\varphi_{\mathbf{K}, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{j}\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}) \{ a \exp(\mathbf{j}\mathbf{k}_z Z) + b \exp[\mathbf{j}(\mathbf{k}_z - g_z) Z] \}$$

$$\text{但し } g_z = \frac{2\pi}{a} \quad (26)$$

となる。これを(13)式に戻し(17)、(18)式の係数 a, b を求める。

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(\mathbf{K}^2 + k_z^2) & V_s \\ V_s & \frac{1}{2}[\mathbf{K}^2 + (\mathbf{k}_z - g_z)^2] - E \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a \\ b \end{vmatrix} = 0 \quad (27)$$

(27)は次の条件のとき解を持つ。V_gはenergy gap。

$$E = \frac{1}{2}K^2 + \frac{1}{4} \left\{ [k_x^2 + (k_z - g_z)^2] \pm \left\{ [k_x^2 - (k_z - g_z)^2]^2 + 16V_g^2 \right\}^{1/2} \right\} \quad (28)$$

energy gapはk_z=π/aのとき2|V_g|になる事は良く知られている。k_zが複素数でk_z=κ+jγとすると(28)式から

$$\kappa = \frac{\pi}{a} \\ \gamma = \pm \sqrt{2} \left(-\frac{\kappa}{2} - \left(E - \frac{1}{2}k^2 \right)^2 + \left[V_g^2 + 2 \left(E - \frac{1}{2}k^2 \right)^2 \kappa \right]^{1/2} \right)^{1/2} \quad (29)$$

γはband gapの零の最低値から最大値|V_g|/(π/a)⁻¹まで変化し、これに相当する波動関数は

$$\varphi_{\kappa, \gamma}(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(\mp \gamma z) \cos\left(\frac{\pi z}{a} \pm \chi\right) \quad (30)$$

χは位相角でπ/2 ~ -π/2まで変化する。

Z=0で全体の波動関数は

$$\psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = a \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(-\gamma z) \cos\left(\frac{\pi z}{a} + \chi\right) \quad (31) \\ z > 0$$

表面から真空中に向っては

$$\psi_{\kappa}(\mathbf{r}) = b \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(\gamma' z) \quad z < 0 \quad (32)$$

となり位相角は無くなる。

(31)(32)式で真空中に面した表面の波動関数が得られた。同様に基板(substrate)に接した部分の波動関数を求める。

このとき次の仮定を置く。

- 1) 基板は原子レベルで平滑で、基板と接しているTi結晶の面の乱れは無視できる〔論文 Fig. 3 参照〕。
- 2) 基板は完全に絶縁体で自由電子は存在しない。
- 3) 誘電率は上の2)の条件からε₀=ε_sと置く。

以上から下の基板と接している面は真空中に接している上面と全く同様に取扱える。真空中に接している面の波動関数は(30)式から直ちに得られる。即ち

$$\varphi_{\kappa, \gamma}(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(\mp \gamma z) \cos\left(\frac{\pi z}{a} \mp \chi\right) \quad (33)$$

但し、z軸の方向は(30)式と異なり、Z<0としなければならない。そのため(33)式は

$$\varphi_{\kappa, \gamma}(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(\pm \gamma z) \cos\left(\frac{\pi z}{a} \pm \chi\right) \quad (34)$$

とするのが正しい筈である。改めて上式はZ<0から

$$\varphi_{\kappa, \gamma}(\mathbf{r}) = \exp(\mathbf{jK} \cdot \mathbf{R}) \exp(\gamma z) \cos\left(\frac{\pi z}{a} \pm \chi\right) \quad (35)$$

となり、減衰関数となる。(31)、(35)式を簡単にして部分的な波動関数φでなく、全体の波動関数ψに統一すると

$$\text{膜表面 } \psi_1(\mathbf{r}) = A \exp(-\alpha y) \cos\left(\frac{n\pi x}{a} + \phi\right) \quad (36)$$

$$\text{基板上 } \psi_2(\mathbf{r}) = B \exp(-\beta y) \cos\left(\frac{n\pi x}{a} + \phi'\right) \quad (37)$$

のような形になる。ここで始めに定義したようにx軸は面の広がり方向、y軸はTi結晶の厚さ方向である。Ti結晶の厚さが薄いとき1の計算モデルの所で述べたようにの中を流れる電子は互いに反発し、波動関数として(36)(37)式に示される形で、膜の上面、下面を流れる。しかし膜の厚さが小さいとき、当然これらの波動関数は互いに干渉して次のようになる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(\mathbf{r}) + \psi_2(\mathbf{r}) \\ = Y' \exp(-wy) \cos \frac{A'+B'}{2} \cos \frac{A'-B'}{2} \quad (38)$$

ただし、Aexp(-α_y)とBexp(-β_y)の和を

Y'exp(-wy)とし、

$$A' \equiv \frac{n\pi x}{a} + \phi \quad B' \equiv \frac{n\pi x}{a} + \phi'$$

とした。主な変数はn, x, yであり、wは定数とし、そしてφとφ'は位相差である。

もしA'-B'=0なら(38)式は更に単純化され、

$$\psi(\mathbf{r}) = Y' \exp(-wy) \cos A' \quad (39)$$

の形になる。(39)式を用いて実験で得られたデータに合わせてみた。結果は論文Fig. 4に示すようにTi膜厚が

100~350Åの範囲で実験値(点線)と(39)式の理論値(実践)が一致した。上述の(36)、(37)式が論文中の(4)、(5)式である。漸く必要な解がここで得られた。

Ti(に限らず半導体、導体いづれも)の膜厚が増加すれば、即ち $\psi_1(x)$ 、 $\psi_2(x)$ の2つの波動関数は膜内部に向うと指数関数的に振幅は減少し、当然膜の上面、下面の波動関数の干渉効果は弱くなる。これは論文のFig. 4で膜厚が350Åより厚い所では、干渉が生じていないことが読み取れる。

また膜厚が小さいとき電子の流れはこれまで取扱ってきた2D問題から、1D問題(1次元伝導)に変化するので、また別の解析が必要になる。

以上述べたように論文のFig. 2で得られた抵抗の不規則変化の理由が量子問題として説明できた。

ここで行った計算は、当初考えたほど易しくなく、多くの先駆者が先の人の考えをbaseにして少しづつ計算の道筋を形作ってきたが、波動関数の干渉までは解決していなかった。幸いなことに、彼らの計算の道筋を利用していくことにより漸く一つの結果を出すことができた。

3. 結論

- 1) 薄膜(Ti)の膜厚増加に伴う抵抗の不規則変化は量子現象であり、電子の波動関数の干渉によるものであることが判った。
- 2) この現象は従来の電子を粒子として取扱うオームの法則では説明できず、低温でなく室温でも生ずることが明らかになった。

付記

1. 金属でも半導体でも原子の密度が小さい超薄膜状態になっているときは、両者ともに電子伝導の解析はBlockの関数を用い、band energyを求めれば必要な解が得られる。従って両者の区別は全くない。
2. (1)式の下の方にpotentialと電位と両方の言葉が

入っている。厳密にはpotential energy=(電位+位置)の両方のという形をとるべきだが、膜厚が小さいため、potential=電位として取扱った。

3. (22)式の中の ϵ_i は電界で、本来ならEiとすべきところだが、元の式を作ったの式の形をそのまま利用した。実害はない。
4. 文の中に英単語が交っているが、適当な訳がないので、そのまま用いているためである。
5. 本論分は、日本経済新聞(1995年9月11日付)に紹介されているので、そのcopyを論文と共に添付しておく。

References

1. M. Prutton ; Electronic Properties of Surfaces, Adam Hilger Ltd, Bristol (1984) pp6-23.
2. M. Weinert ; J. Math. Phys, 22 (1981) 2433.
3. W. Kohn and L. J. Sham ; Phys. Rev. 140A (1965) 1133.
4. N. D. Lang and W. Kohn ; Phys. Rev. B3 (1971) 1215.
5. N. D. Lang and L. J. Sham ; Solid St. Commun. 17 (1975) 581.
6. G.Treglia, M. C. Desjonquères, F. Ducastelle and D.Spanjaard ; Solid St. Phys. 13 (1980) 6063.
7. M. Weinert ; J. Math. Phys, 22 (1981) 2433.
8. J. B. Pendry ; Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1356.
9. V. Heine ; Solid St. Phys. 35 (1980) 1.
10. J. E. Ingelsfield ; Surf. Sci. 76 (1978) 355.
11. J. B. Pendry ; Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1356.
12. R. O. Jones ; Solid St. Phys. 5 (1972) 1615.

Resistivity Oscillation of Ti Film During Growth

Shoji IIDA, Sinji ABE*¹ and Yoshikazu HIDEMURA*²

Department of Electrical Engineering and Electronics, Osaka Sangyo University,
3-1-1 Nakagaito, Daito, Osaka 574, Japan

(Received August 4, 1994; accepted for publication May 17, 1995)

Very thin Ti films have resistivities with film-thickness-dependent oscillatory characteristics. Experimental results show that with H₂, CO₂ and O₂ gas adsorption on the film surface, the film structure and film components have little influence on the resistivity oscillation. Furthermore, the oscillation amplitudes are sensitive to the surface flatness. The resistivity oscillation is considered to occur by a modulation of the electron transmission, in the matching of two electron wave-functions at the interface of film/substrate and vacuum/film.

KEYWORDS: thin film, resistivity oscillation, classical size effect, quantum size effect, wave-function

1. Introduction

Ti is an important material which is utilized for VLSI electronic parts. Ti is a particularly popular choice for the gate electrodes of VLSI as a compound (TiSi₂, TiO₂). In addition, Ti has been investigated for application to VLSI memory capacitors. However, due to the rapidly growing scale of integration, all components on Si chips will become smaller and more densely packed. Eventually, component size will reach the mesoscopic scale. At such a scale, electron conduction problems will arise, caused by a number of physical phenomena appearing at the interface layer between the components and the substrate. In particular, the well-known classical size effect (CSE)^{1,2)} will indicate an increase in the resistivity of a film by decreasing of film thickness, due to stronger electron scattering at the surface than in the bulk.

Unlike the CSE, resistivity oscillation due to the quantum size effect (QSE) is not a simple phenomenon. This phenomenon is divided into two categories depending on the film material. One is called the semi-metal category (Bi). In this case, the QSE is experimentally and theoretically explained.³⁻⁶⁾ by the formation of subbands at very low temperatures. The other category is called the metal category. Jonker and Park⁷⁾ determined resistivity oscillation by using thin epitaxial (111) films of copper and silver on a tungsten (110) substrate with incident electrons injected perpendicularly from the vacuum to the films. They explained the generation mechanism of the QSE at room temperature (RT) by the interference between the parts of the electronic wave-functions reflected from the film/substrate interface and the vacuum/film interfaces, which causes modulation of the electron transmission.

In addition, Jalochofski and Bauer⁸⁾ studied Pb films on Si substrates and explained that the QSE is caused by periodic changes in surface specularity p with monolayer-by-monolayer structure growth.

Here, we present experimental results using Ti thin films, i.e., *in situ* measurements in ultra-high-vacuum (UHV) at RT, and examine the resultant resistivity de-

pendence of film thickness, gas adsorption effect on the surface and film flatness as well as the film structure.

We discuss the cause of the mechanism for oscillation generation and show that the oscillation can be explained by the modulation of conduction electrons on the free surface (vacuum/surface) and at the substrate surface (film/substrate).

2. Experimental

Specimens for the experiment were prepared as follows: Mirror-like Pyrex glass plates and a sapphire crystal plate having an R surface were used as the substrates. For comparison purposes, some Pyrex glass plates which were not fully polished were applied to a mirror-like plane (quasi-plane). Their dimensions were of 25×25 mm were the same as those of the substrates. The specimens were first cleaned in an ultrasonic washer and then dried at 150°C. As shown in Fig. 1, seven parallel electrodes 500 Å thick were formed on each plate by the sputtering deposition of gold. The long electrodes (1.0×7.5 mm) were used for measuring current, whereas the two short pairs (1.0×3.5 mm) were used for measuring voltage. The two independent *I-V* measurements were simultaneously performed.

A mask made from a Mylar film sheet having a window size of 4×15 mm, was put on the electrodes. The masked substrate was then affixed to the holder and placed in an electron evaporator. Then the evaporator was heated at 250°C for 20 h; the substrate reached almost the same temperature. After being cooled to RT, high-purity Ti was melted by an electron beam and the metal vapor was deposited onto these electrodes at a deposition rate of 0.2 to 0.6 Å/s and at a pressure of 1×10⁻⁸-10⁻⁹ Torr. During the deposition, the film thickness was monitored with a quartz thickness controller, and the substrate temperature did not exceed 25°C. Deposition continued to a certain thickness and was then stopped, at which time the substrate temperature was measured.

After verifying that the substrate temperature was RT, the *I-V* measurements were made. The measurements were carried out frequently when the film thickness was less than about 600 Å. The reproducibility of the measurement was checked by the two independent measurements (see Fig. 1). It was observed that the data agreed within an error of ±1-2%. During the re-

*¹Present address: The Graduate School of Science and Technology, Kobe University, 1-1 Rokkodai, Nada, Kobe 657, Japan.

*²Present address: Sanyo Electric, Ltd., Gifu Factory, 180 Ohmori, Anpachi, Gifu 530-01, Japan.

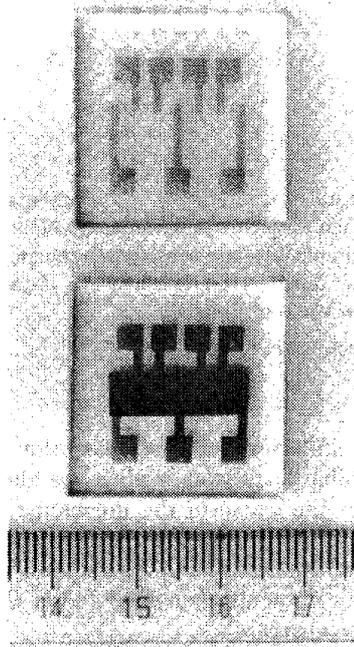


Fig. 1. Electrodes on a substrate and deposited film on the electrodes.

sistivity measurements, the vacuum pressure was maintained at about 1×10^{-9} – 10^{-10} Torr.

Another experiment was conducted on the gas exposure. A quadrupole mass spectrometer was used to inspect the gas released into the vessel, and low energy electron diffraction (LEED), X-ray diffraction (XRD), scanning tunneling microscopy (STM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to study the relationship between the film structure and resistivity oscillation.

3. Results

Figure 2 shows the resulting resistivity oscillation modes at RT. In the figure, (a1 and a2) were formed on the mirror like Pyrex glass plates and (b1 and b2) were formed on the quasi planes. In the former cases, no CSE-type resistivity changes can be observed. The latter cases, in contrast, show CSE-type characteristic changes mixed with the resistivity oscillation modes. This phenomenon has previously been reported.⁹⁾ In one study,⁷⁾ electrons were injected perpendicular to the film surface, and the importance of using a single-crystal substrate when observing the oscillation was stressed. However, we consider that it is not essential to use a single-crystal substrate to observe the the oscillation.

The relationship between the remaining gas and resistivity oscillation was examined with a vacuum pressure gauge and a mass analyzer. No clear relationship was found between the oscillation and the vacuum pressure changes. At the same time, the primary constituents of the released gas were found to be H_2 , CO_2 and O_2 . The resistivity measurements were performed while the employed film was being exposed to these

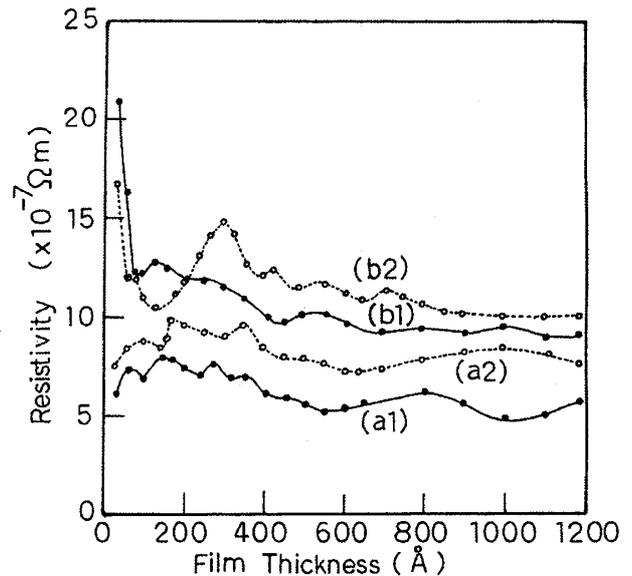


Fig. 2. Resistivity vs film thickness of Ti films: (a) the film is on a mirror-like flat glass substrate, (b) the film is on a quasi-plane glass substrate.

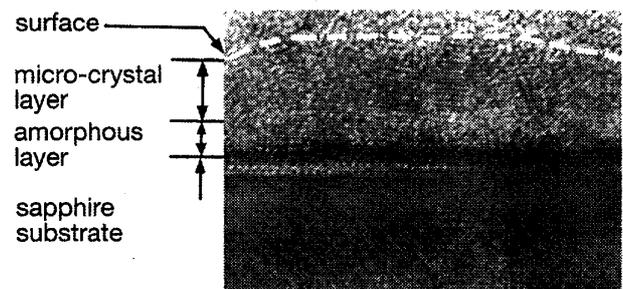


Fig. 3. Cross section of a Ti film on a flat sapphire substrate.

gases. This is because it was reported that the periodical arrangement of surface atoms occurs by the adsorption of these gases.¹⁰⁻¹⁴⁾ This experiment was conducted for films of 20 Å and 200 Å thickness. No apparent resistivity changes corresponding to the gas components were observed.^{9,15)}

The relationship between the resistivity and structure changes was examined by LEED and AES. The results showed that there were no periodic structure changes dependent on film thickness. Through inspection by XRD from outside the vessel, a small amount of film crystallization was observed, but still no periodic structure changes were seen. This was also recognized from the cross section inspection by TEM of a Ti film deposited on a sapphire substrate, as shown in Fig. 3, which shows that the film did not grow monolayer-by-monolayer and that the micro-crystal layer covered the amorphous layer. This structure is identical to a previously reported one.⁹⁾ The film surface was inspected by STM and SEM, and no periodic changes were found.

A check was made on the resistivity changes at 30 K, but no subband formation was found for a Bi film.³⁾

4. Discussion

Resistivity change depends on the film thickness, not on the gas adsorption on the surface, the film crystal growth structure or the formation of Ti compounds with the substrate.^{9,15)} Therefore, we considered that the resistivity oscillation has another cause.

In our experiment, since the film growth is not monolayer-by-monolayer, we cannot use the model⁸⁾ assuming periodic change of surface specularity p . It is well known that for the QSE, the relation between electron mean free path length and film thickness is important. Fischer *et al.*¹⁶⁾ obtained the relationship between the electrical conductivity $\sigma(d)$ and mean free path length $l(d)$ for film thickness d , as follows:

$$\frac{\sigma_\infty}{l_\infty} = \frac{\sigma(d)}{l(d)} = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{h} n^{2/3} \quad (1)$$

Using eq. (1) and Ti bulk values of $\sigma_\infty = 2.4 \times 10^6$ (Ωm)⁻¹, $l_\infty = 30$ Å¹⁷⁾ and $\sigma(d) = 8.3 \times 10^5$ (Ωm)⁻¹ where $d = 200$ Å, we obtained $l(d) = 10$ Å. This is 1/3 that of the bulk value. However, from one report¹⁸⁾ the mean free path length is assumed to increase one order over the bulk length when the film conductivity $\sigma(d) = 2.6 \times 10^6$ (Ωm)⁻¹, though in this case the effect of film thickness is not clear. Given these conflicting results, we used the latter to explain our experimental results.

The relation between l and d is shown by Sondheimer¹⁹⁾ using surface specularity p , as follows:

$$\rho = \rho_\infty \left(1 + \frac{3}{8}(1-p)\frac{l}{d}\right) \quad d \gg l \quad (2)$$

$$\rho = \rho_\infty \frac{3}{4} \frac{1-p}{1+p} \frac{l}{d} \frac{1}{\ln(l/d)} \quad d \ll l \quad (3)$$

Equation (2) does not fit the experimental results shown in Fig. 2, but eq. (3) does for b1 and b2, when the film thickness is less than 200 Å. The surface roughness is about 50 Å. However, the resistivity oscillation phenomenon can not be explained by eq. (3). The surface roughness of films a1 and a2 in Fig. 2 is 20 Å; this shows that the resistivity oscillation has a relationship with the surface roughness. The surface roughness was obtained by the DEKTAK-3030 with an accuracy of ± 5 Å.

Using these results we studied the following: as explained by Weinert,²⁰⁾ each very small part of the surface layer takes the form of a periodic charge distribution. Electrons that flow on the surface are affected by the periodic charge distribution. Using this model, Ingelsfield²¹⁾ derived a wave-function equation for an electron traveling on the surface. His wave-function on the free surface can be written as follows.

$$\psi_1(x) = A \exp(-\alpha y) \cos\left(\frac{n\pi x}{a} + \phi\right) \quad (4)$$

By the same method we obtained a wave-function on the substrate surface as shown in eq. (5)

$$\psi_2(x) = B \exp(-\beta y) \cos\left(\frac{n\pi x}{a} + \phi'\right) \quad (5)$$

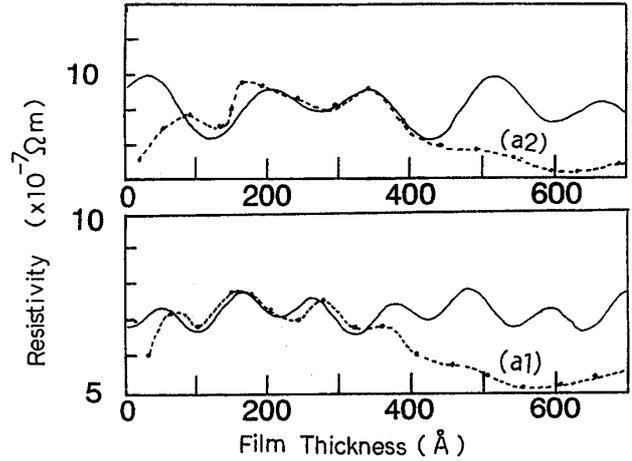


Fig. 4. Comparison of experimental resistivity data and calculated results.

where x is the direction of the film length; y is the direction of the film thickness; a is a lattice parameter; A , B , α , and β are constants; ϕ and ϕ' are phase angles.

When the film thickness d is close to l , there is a possibility that traveling electrons will be reflected from the surface and will create a new standing wave by matching the two wave-functions. This new standing wave is composed by the summation of eqs. (4) and (5). Figure 4 shows calculation results obtained using this model. These calculated results fit the experimental results of Fig. 2, i.e., a1 and a2, when d is small. In the figure, the chain lines show the measured results (Fig. 2; a1, a2) and the solid lines show the calculated results. The disagreement of the two curves between 0–150 Å is considered to be due to the poor surface specular conditions. However, for b1 and b2 the calculation errors are no longer negligible even with small d values. Therefore, it appears that resistivity oscillation requires specularity on the film surface.

The Au electrodes have a surface roughness of about 100 Å. Therefore, their contribution to the Ti film resistivity oscillation is small.

As noted before, Jonker *et al.*⁷⁾ explained that the QSE occurs by modulation of electron wave-functions when electrons are injected perpendicular to the film. In our case, electrons are injected parallel to the film. As in the above case, there is matching of electron wave-functions and the QSE is generated.

5. Conclusion

Using Ti thin films, resistivity oscillation depending on film thickness was observed. In obtaining the oscillation, it was not essential to use a single crystal substrate, but the flatness of the film was important. The adsorption of H₂, CO₂ and O₂ on the film surface, film structure and film composition did not cause this oscillation.

From the calculation model, it may be concluded that resistivity oscillation occurs by the modulation of a transmission electron, in the matching of two wave-functions of vacuum/film and film/substrate.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge members of the laboratory who assisted with the experiments. This work is partially supported by the finance from the Ministry of Education, Science and Culture.

- 1) K. Fuchs: Proc. Cambridge Philos. Soc. **34** (1938) 100.
- 2) C. R. Tellier and A. J. Tosse: *Size Effects in Thin Films* (Elsevier Scientific, Amsterdam, 1982) Chap. 1.
- 3) V. B. Sandoromirskii: Sov. Phys. JETP **25** (1967) 101.
- 4) G. Ajoy, V. Devanathan and G. Govindaraj: Phys. Rev. B **28** (1983) 6852.
- 5) G. Govindaraj and V. Devanathan: Thin Solid Films **164** (1988) 141.
- 6) G. Govindaraj: Phys. Rev. B **32** (1985) 2628.
- 7) B. T. Jonker and P. L. Park: Surf. Sci. **146** (1984) 93.
- 8) M. Jalochowski and E. Bauer: Phys. Rev. B **38** (1988) 5272.
- 9) S. Iida, Y. Hidemura, K. Higashimukai and A. Nagata: Appl. Surf. Sci. **56/58** (1992) 811.
- 10) G. Ertl, P. R. Norton and J. Rüstring: Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 177.
- 11) R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Muller and W. Brenig: J. Chem. Phys. **83** (1985) 1578.
- 12) H. H. Rotermund, S. Jakubith, A. V. Oerze and G. Ertl: J. Chem. Phys. **91** (1989) 4942.
- 13) M. Eiswirth, P. Mötter, K. Wetzl, R. Imbil and G. Ertl: J. Chem. Phys. **90** (1989) 510.
- 14) W. Moritz and D. Bunsenges: Phys. Chem. **90** (1988) 184.
- 15) S. Iida, Y. Hidemura, K. Higashimukai and S. Nagata: Appl. Surf. Sci. **56/58** (1992) 816.
- 16) G. Fischer, H. Hoffmann and J. Vancea: Phys. Rev. B **22** (1980) 6065.
- 17) H. Tokutaka, N. Nishimori and H. Hayashi: Surf. Sci. **149** (1985) 349.
- 18) R. S. Panchishin, Z. V. Stasyuk and D. M. Freik: Sov. Phys. Solid State. **10** (1969) 2149.
- 19) E. H. Sondheimer: Adv. Phys. **1** (1952) 1.
- 20) M. Weinert: J. Math. Phys. **22** (1981) 2344.
- 21) Ingelsfield: *Electronic Properties of Surfaces*, ed. M. Putton (Adam Hilger, Bristol, 1984) Chap. 1.

「オームの法則」 極薄膜で成立せず

大阪産業大が実証

大阪産業大学工学部の飯田昌二教授は、薄い金属膜の内部では電気抵抗が波打つように変動しオームの法則が成り立たないことがあるのを見つけた。マイクロの世界では電子の波としての性質が表に出てくるためとみられる。現在よりさらに微細な加工を必要とする超LSI(大規模集積回路)の開発に役立つとしている。

飯田教授は極めて平たんなサファイア基板の上にチタンを蒸着させて薄膜を作った。チタン膜の厚さが六十ナノ(ナノは十億分の一)より薄い場合に、電気抵抗が波打つように揺らぐことがわかった。