

Проценко І.Ю., Саєнко В.А.

**ТОНКІ МЕТАЛЕВІ ПЛІВКИ
(ТЕХНОЛОГІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ):**

Навчальний посібник. –

Суми: Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.

ЧАСТИНА 2

ФІЗИЧНІ ЯВИЩА В ТОНКИХ ПЛІВКАХ

ВСТУП

Після вивчення особливостей конденсованих плівок (частина 1) проаналізуємо фізичні властивості металевих плівок, які мають широке застосування в різних галузях техніки.

Зміна фізичних властивостей, яку необхідно знати при створенні плівкових матеріалів, відбувається під впливом двох основних причин. Одна з них пов'язана з різними структурними характеристиками (від аморфного до майже монокристалічного стану). Іншою причиною є вплив товщини або розміру кристалітів, який проявляється в т.зв. розмірних ефектах (РЕ) - залежності різних фізичних властивостей від товщини плівки або середнього розміру кристалітів.

Слід мати на увазі, що термодинамічні розмірні ефекти виникають в зв'язку з досить значним вкладом поверхневої енергії в загальний енергетичний баланс плівки. Це обумовлює зміну температури та тиску фазових переходів 1-го та 2-го роду, параметра решітки.

РЕ в електрофізичних властивостях плівок виникають в результаті обмеження середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного струму зовнішніми поверхнями плівки (зовнішні РЕ) або геометричними розмірами кристалітів (внутрішні РЕ).

Під таким кутом зору і будуть вивчатися фізичні властивості плівок у другій частині навчального посібника.

Розділ 3 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ЯВИЩА В ЗРАЗКАХ МАЛИХ РОЗМІРІВ

22 Уявлення про розмірні ефекти в тонких плівках та малих частинках [1-3]

Як вже зазначалося, РЕ можуть виникати або у зв'язку з обмеженням геометричними параметрами плівки (кристаліту) середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного струму, або в зв'язку з великим вкладом поверхневої енергії в загальний енергетичний баланс плівки чи малої частинки (МЧ). У розділі 3 ми будемо розглядати РЕ з точки зору впливу поверхневої енергії. Причину виникнення цього ефекту можна зрозуміти із схематичного рисунка 2.1.

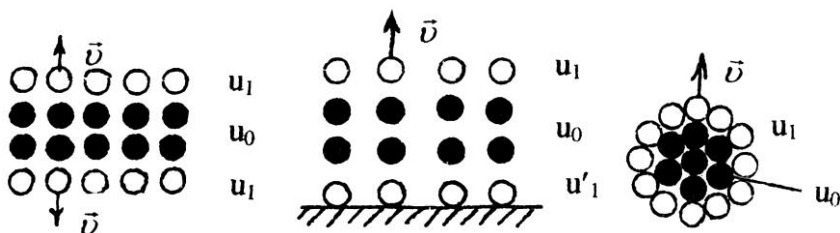


Рисунок 2.1 - Схематична будова чотиришарової вільної (а) та на підкладці (б) плівки і малої частинки (в). Частка поверхневих атомів: а - 50%; б - 25%; в - 60% ($\circ$ - поверхневі, $\bullet$ - об'ємні атоми); v - швидкість атомів при коливальному русі; u - енергія атома ($u_1 > u_0$)

Наявність поверхневих атомів, які мають можливість коливатися, тобто збільшувати кінетичну енергію плівки чи МЧ, обумовлює збільшення середньої внутрішньої енергії (u) атомів у цілому. Сказане легко пояснити за допомогою рисунка 2.1. Так, для вільної чотиришарової плівки величина $u=0,5u_1+0,5u_0=0,5(u_1+u_0)$, що більше u_0 . Аналогічно для плівки на підкладці величина $u=0,25u_1+0,5u_0+0,25u'_1$ буде більше u_0 . У

випадку МЧ (рисунок 2.1 в) збільшення енергії $\Delta u = u_1 - u_0$ буде ще більш суттєвим. Цей надлишок внутрішньої енергії відіграє основну роль в термодинамічних РЕ, оскільки фактично плівка або МЧ за одних і тих самих умов має підвищену температуру порівняно з масивними зразками (цим, зокрема, і пояснюється відомий нам ефект зниження до температури $Q_1 \cong 2/3 T_s$ температури плавлення плівок та МЧ).

Збільшення товщини (радіуса частинки) зменшує роль поверхневих атомів, але їх роль ще помітно відчутна при товщинах в 40-50 нм. Аналітично вклад поверхні в фазовий стан зразка малих розмірів вираховується за допомогою додавання у відповідне термодинамічне співвідношення додатку, пов'язаного з поверхневою енергією.

23 Елементи термодинаміки [1, 2, 4]

Для подальшого викладання матеріалу нам необхідно розглянути більш детально деякі термодинамічні поняття. Проаналізуємо фізичні властивості металевих плівок, які мають широке застосування з різних галузях техніки. Але при створенні плівкових матеріалів з наперед заданими властивостями необхідно знати основні закономірності зміни цих властивостей.

23.1 Поняття про характеристичні функції

Характеристичними функціями називаються такі термодинамічні величини, похідна від яких за одним із параметрів (p , V , T , S і т.д.) дає знову параметр. Кількість таких функцій обмежена, і основними із них є внутрішня енергія (U), вільна енергія (F), термодинамічний потенціал Гіббса (Φ) та ентальпія (H). Вперше характеристичні функції в термодинаміку ввів американський фізик Дж.Гіббс. Його методика (систематика) ґрунтується на перетворенні основного рівняння термодинаміки, яке для випадку термодинамічної рівноваги записується так:

$$TdS = dU + pdV, \quad (2.1)$$

де S - ентропія системи.

При розгляді адіабатично ізольованої системи ($S=const$), яка не змінює свого об'єму ($V=const$), внутрішня енергія є характеристичною функцією. Дійсно,

$$TdS=dU+pdV \Rightarrow (\partial U / \partial S)_V = T, \quad (\partial U / \partial V)_S = -p,$$

тобто похідні дають параметр згідно з визначенням характеристичної функції.

Інше можливе перетворення рівняння (2.1) полягає у відніманні від лівої і правої частин величини $d(TS)$:

$$\begin{aligned} dU - d(TS) &= TdS - pdV - d(TS) \Rightarrow \\ \Rightarrow d(U-TS) &= TdS - pdV - d(T \cdot S) = -pdV - SdT. \end{aligned}$$

Позначивши через F величину $U - TS$, одержуємо

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow (\partial F / \partial V)_T = -p, \quad (\partial F / \partial T)_V = -S, \quad (2.2)$$

тобто F - характеристична функція в ізохоро-ізотермічних умовах.

Для того щоб ввести поняття термодинамічного потенціалу Гіббса, ми, як і у попередньому випадку, додамо до лівої і правої частин рівняння (2.1) величину $-d(TS) + d(pV)$:

$$\begin{aligned} dU - d(TS) + d(pV) &= d(U - TS + pV) = \\ &= TdS - pdV - TdS + pdV - SdT + Vdp = -SdT + Vdp. \end{aligned}$$

Позначивши через Φ величину $U - TS + pV$, одержуємо

$$d\Phi = -SdT + Vdp \Rightarrow (\partial \Phi / \partial T)_p = -S, \quad (\partial \Phi / \partial p)_T = V. \quad (2.3)$$

Звідси випливає, що Φ є характеристичною функцією в ізобаро-ізотермічних умовах.

Залишилося лише одне перетворення рівняння (2.1), яке не повторює інші:

$$dU + d(pV) = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp.$$

Позначивши через H величину $U + pV$, одержуємо

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow (\partial H / \partial S)_p = T, (\partial H / \partial p)_S = V, \quad (2.4)$$

тобто H є характеристичною функцією в адіабатичних умовах при $p = \text{const.}$

Фізичне трактування характеристичних функцій можна знайти в підручниках з термодинаміки (див., наприклад, [4]) або в фізичних словниках (див., наприклад, [5]). Якщо говорити коротко, то внутрішня енергія - це функція стану термодинамічної системи, яка містить різні види енергії всіх частинок системи: кінетичну теплового руху, потенціальну взаємодії атомів, енергію електромагнітного поля та енергію Ейнштейна ($E = mc^2$). Виходячи з рівнянь (2.2) та (2.3), можна сказати, що вільна енергія - це така термодинамічна функція стану, за рахунок зменшення якої в ізотермічному процесі виконується корисна робота ($\Delta A_T = -\Delta F$), а термодинамічний потенціал Гіббса - це також термодинамічна функція стану, за рахунок зменшення якої виконується робота, не пов'язана зі зміною об'єму в ізобаро-ізотермічних умовах ($\Delta A_V = -\Delta F_{p,T}$). Із рівняння (2.4) випливає, що ентальпія це така термодинамічна функція, зміна якої в ізобаричному процесі дорівнює кількості підведеної теплоти ($\Delta Q_p = \Delta H$).

23.2 Умова фазової рівноваги

Згідно з термодинамічною теорією рівноваги, яку розробив Гіббс, гетерогенна система (складається із декількох фаз і компонентів) буде перебувати в термодинамічній рівновазі в ізобаро-ізотермічних умовах, якщо хімічний потенціал даної компоненти однаковий в цих фазах. Якщо позначити хімічний потенціал для k -ї компоненти в i -й фазі як $\mu_i^{(k)} = \partial \Phi_i^{(k)} / \partial m_i^{(k)*}$, то умова рівноваги в загальному випадку може бути записана так:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_r^{(1)}, \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_r^{(2)}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_1^{(n)} &= \mu_2^{(n)} = \dots = \mu_r^{(n)}, \\ p_1 &= p_2 = \dots = p_r, \\ T_1 &= T_2 = \dots = T_r. \end{aligned} \tag{2.5}$$

У випадку однокомпонентної системи і при $r=2$ умова (2.5) запишеться так:

$$\mu_1 = \mu_2 \text{ або } \Phi_1 = \Phi_2 \text{ при } p_1 = p_2, T_1 = T_2. \quad (2.5')$$

23.3 Роль поверхневої енергії в термодинамічних явищах у зразках малих розмірів

Рівняння (2.5') можна переписати через вільну енергію:

$$F_{\theta_1} + p_1 V_1 = F_{\theta_2} + p_1 V_2 \Rightarrow F_{\theta_1} \cong F_{\theta_2}, \quad (2.5'')$$

де індексом "нуль" позначаються масивні зразки, а $p_1V_1 \cong p_1V_2$.

Із вищесказаного зрозуміло, що умови термодинамічної рівноваги у вигляді рівнянь (2.5') та (2.5'') не мають місця у випадку кристала малих розмірів чи плівки малої товщини. У

* Можна визначити хімічний потенціал для одного моля або однієї частинки, тобто $\mu_i^{(K)} = \partial \Phi_i^{(K)} / \partial N_i^{(K)}$ або $\mu_i^{(K)} = \partial \Phi_i^{(K)} / \partial n_i^{(K)}$.

цьому випадку треба враховувати вільну поверхневу енергію (Ω). Тоді диференціальні рівняння (2.2) і (2.3) запишуться так:

$$dF = - SdT - pdV + \sigma dA, \quad d\Phi = - SdT + Vdp + \sigma dA,$$

де A - площа кристала чи плівки; $\sigma = \Omega/A$.

Отже, рівняння рівноваги (2.5") можна записати по-іншому:

$$F_{01} + \Omega_1/(d \cdot l m^2) \cong F_{02} + \Omega_2/(d \cdot l m^2). \quad (2.6)$$

Поділивши повну поверхневу енергію Ω на величину $d \cdot l m^2$, ми записали рівняння (2.6) для одиниці об'єму монокристалічної плівки. Але якщо зразок має полікристалічну структуру, то вираз для Ω запишеться так:

$$\Omega = 2\sigma + \sum_{(n)} \sigma_{ik} S_{ik}, \quad (2.7)$$

де коефіцієнт "2" враховує дві поверхні вільної полікристалічної плівки, σ_{ik} та S_{ik} - питома поверхнева енергія на межі i -го та k -го зерен (n - кількість цих зерен) та площа цієї межі відповідно. Очевидно, що до певної товщини (радіуса МЧ) вклад поверхневої енергії буде настільки значним, що зможе навіть змінити умову фазової рівноваги. Це явище одержало назву фазового розмірного ефекту і вперше було вивчено теоретично і експериментально в роботах харківських фізиків О.І.Бублика та Б.Я.Пінеса.

24 Фазовий розмірний ефект у тонких плівках та частинках малих розмірів (теорія) [6,7]

24.1 Отримання співвідношення для критичної товщини

У роботах О.І.Бублика та Б.Я.Пінеса вперше було чітко зазначено, що зміна умови фазової рівноваги може зумовити зміщення температури фазового переходу (високотемпературні фази в масивних зразках стають низькотемпературними в зразках малих розмірів) або виникнення таких поліморфних фаз, які в масивних зразках взагалі не існують. Розглянемо коротко термодинамічну теорію фазового розмірного ефекту.

Якщо в масивному кристалі стійкою є фаза 1, а нерівноважною - фаза 2 (тобто $F_{01} < F_{02}$), то для зразка малих розмірів умова термодинамічної стійкості фази 1 записується так:

$$F_{01} + (\sigma A/V)_1 < F_{02} + (\sigma A/V)_2, \quad (2.8)$$

де V - об'єм зразка.

Це співвідношення записується простіше, якщо розглядати монокристалічні зразки. Для плівки $V = A d$, $A/V = 2d^{-1}$, для МЧ сферичної форми $V = 4/3 \pi R^3$. З урахуванням цього нерівність (2.8) переписується так:

$$\begin{aligned} F_{01} + (2\sigma_1/d) &< F_{02} + (2\sigma_2/d), \\ F_{01} + (3\sigma_1/R) &< F_{02} + (3\sigma_2/R). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Для того щоб у зразку малого розміру була термодинамічно стійкою фаза 2, необхідно поміняти знак нерівності:

$$F_{01} + (\sigma A/V)_1 > F_{02} + (\sigma A/V)_2. \quad (2.8')$$

Можлива така ситуація: співвідношення між σ_1 та σ_2 буде таким, що поряд з нерівністю $F_{01} < F_{02}$ буде виконуватися нерівність (2.8') за умови $\sigma_2 < \sigma_1$. Тоді буде існувати така критична товщина d^* (або критичний радіус R^*), при якій дві фази будуть в рівновазі:

$$d^* = 2 (\sigma_1 - \sigma_2) / (F_{02} - F_{01})$$

або

$$R^* = 3 (\sigma_1 - \sigma_2) / (F_{02} - F_{01}) \Rightarrow R^* = 1.5 d^*.$$

(2.10)

При товщинах (радіусах), менших критичної, буде стійкою фаза 2, а при більших - фаза 1 (схематично показано на рис. 2.2 а), тобто при досягненні критичного розміру відбувається фазовий перехід $2 \rightarrow 1$. Особливо підкреслимо, що фаза 2 може як спостерігатися в масивних зразках за певних умов, так і не мати місця ні за яких умов.

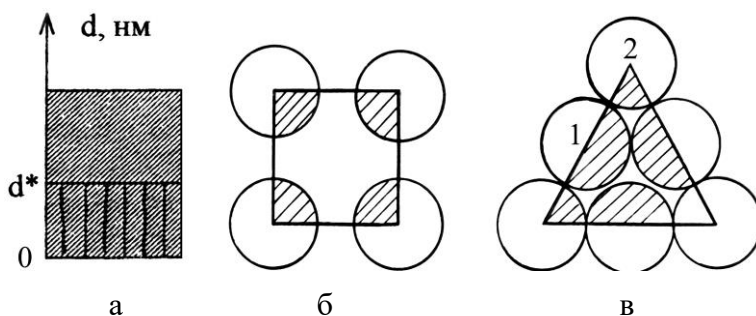


Рисунок 2.2 - Фазовий склад плівки при товщинах $d < d^*$ (фаза 2) та $d > d^*$ (фаза 1) (а) та схематичне зображення площин (100) (б) і (111) (в)

Якщо розглядати полікристалічний зразок (наприклад, тонку плівку), то рівняння (2.10) перепишеться так:

$$d^* = \left[2(\sigma_1 - \sigma_2) + \sum_{(n)} (\sigma_{ik}^{(1)} - \sigma_{ik}^{(2)}) \cdot S_{ik} \right] \cdot [(F_{02} - F_{01})]^{-1}. \quad (2.10')$$

Проста оцінка показує, що доданок $\sum_{(n)} \Delta \sigma_{ik} S_{ik}$ не дає суттєвого внеску в загальний енергетичний баланс, якщо лінійний розмір кристалітів (L) більший за товщину. Дійсно, якщо виконується умова $L > d$, то $\sum_{(n)} S_{ik} \sim L \cdot \frac{d}{L^2} = \frac{d}{L}$ (зауважимо, що

$L \cdot d$ пропорційне площі поверхні кристаліту, $1 \text{ м}^2/\text{L}^2$ - концентрація кристалітів). Якщо виконується умова $\Delta\sigma > \Delta\sigma_{ik}$ (а це буває завжди), то можлива ситуація, коли $2\Delta\sigma > \Delta\sigma_{ik} \cdot \frac{d}{L}$, або навіть $2\Delta\sigma \gg \Delta\sigma_{ik} \cdot \frac{d}{L}$, коли $\frac{d}{L} \ll 1$. Звідси випливає, що оцінювати критичну товщину (радіус) можна для випадку монокристалічної плівки.

Спочатку перетворимо різницю $F_{02} - F_{01}$:

$$\begin{aligned} F_{02} - F_{01} &= U_2 - U_1 - T \cdot (S_2 - S_1) = (U_2 - U_1) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) = \\ &= \varepsilon U_1 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right), \end{aligned} \quad (2.11)$$

де $S_2 - S_1 = \lambda_{2 \rightarrow 1} / T_0 \cong (U_2 - U_1) / T_0$ ($\lambda_{2 \rightarrow 1}$ та T_0 - теплота та температура фазового переходу в масивних зразках);

$\varepsilon = (U_2 - U_1) / U_1 \cong \lambda_{2 \rightarrow 1} / Q_6$, (Q_6 - теплота випаровування).

Якщо скористатися співвідношеннями для U та σ , які наведені в роботі [7], то

$$U = -N z_0 u / 2, \quad \sigma = n(z_0 - z_n) u / 4, \quad (2.12)$$

де z_0 і z_n - об'ємне і поверхневе координаційні числа (число найближчих сусідніх атомів відносно вибраного атома в об'ємі або на поверхні відповідно); u - енергія взаємодії двох сусідніх атомів; n і N - поверхнева та об'ємна концентрації атомів.

Після підстановки (2.11) та (2.12) в (2.10) одержуємо вираз для критичної товщини в найзагальнішому вигляді:

$$d^* = \frac{n_2 (1 - z_{n2} / z_{02}) z_{02} - n_1 (1 - z_{n1} / z_{01}) z_{01}}{N_1 z_{01} \varepsilon (1 - T / T_0)},$$

або, враховуючи, що із (2.12) впливає співвідношення

$$\frac{n_2}{N_1} \cdot \frac{z_{02}}{z_{01}} = \frac{n_2}{N_2} \cdot \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{z_{02}}{z_{01}} = \frac{n_2}{N_2} \cdot (1 + \varepsilon),$$

отримуємо

$$d^* = \frac{d_2(1 + \varepsilon)(1 - z_{n2}/z_{02}) - d_1(1 - z_{n1}/z_{01})}{\varepsilon(1 - T/T_0)}, \quad (2.13)$$

де $d = n/N$ - відстань між атомними шарами, паралельними підкладці.

Відмітимо, що останнє співвідношення для величини d має наближений характер для деяких площин. Наприклад, для площини (100) ОЦК решітки правильне значення $d_{100} = a_1$, в той час як $\frac{n_{100}}{N_{\text{ОЦК}}} = 0,50 \cdot a_1$.

Таким чином, більш правильно подавати співвідношення для d у вигляді $\frac{n_1}{N_1} = k_1 d_1$ та $\frac{n_2}{N_2} = k_2 d_2$, де коефіцієнти пропорційності k_1 і k_2 визначаються для кожного конкретного випадку.

24.2 Розрахунок критичної товщини для різних фазових переходів

Наведемо приклад розрахунку d^* для конкретного фазового переходу $(111)\text{ГЦК}(2) \rightarrow (100)\text{ОЦК}(1)$. Для знаходження поверхневих координатних чисел та міжатомних відстаней скористаємося схематичним зображенням площин (100) ОЦК та (111) ГЦК (рис. 2.2 б,в). Із геометрії рисунка випливає, що

$$n_1 = \frac{4 \cdot 1/4}{S_{(100)}} = \frac{1}{a_1^2} \quad (\text{величина } 1/4 \text{ відповідає частці вузлового}$$

атома, яка належить площині (100)),

$$n_2 = \frac{3 \cdot 1/2 + 3 \cdot 1/6}{S_{(111)}} = \frac{2}{1/2 \cdot \sqrt{3} \cdot a_1^2} \quad (1/2 \text{ та } 1/6 - \text{доля атомів типу } 1$$

та 2 (рис. 2.2 в), яка належить площині (111)). Очевидно, що

$$S_{(100)} = a_1^2, \text{ а } S_{(111)} = 1/2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_2 \cdot \sqrt{2a_2^2 - 1/2 a_2^2} = 1/2 \cdot \sqrt{3} \cdot a_2^2. \text{ Із}$$

рисунка 2.2 б, в також випливає, що $z_{n1} = 4$, а $z_{n2} = 6$.

$$\text{Оскільки } z_{01} = 8 \text{ і } z_{02} = 12, \text{ то відношення } \frac{z_{n1}}{z_{01}} \text{ і } \frac{z_{n2}}{z_{02}} = \frac{1}{2}.$$

Враховуючи також, що на елементарну ОЦК або ГЦК комірку припадає відповідно 2 і 4 атоми, то $N_1 = 2/a_1^3$ і $N_2 = 4/a_2^3$. Це дає можливість оцінити величину міжплощинних відстаней

$$d_1 = \frac{a_1^3}{2 \cdot a_1^2} = \frac{a_1}{2} \text{ та } d_2 \approx \frac{4 \cdot a_2^3}{4 \cdot \sqrt{3} \cdot a_2^2} = \frac{a_2}{\sqrt{3}}. \text{ Після підстановки в}$$

(2.13) одержуємо

$$d^* = \frac{(a_2/2 \cdot \sqrt{3}) \cdot (1 + \varepsilon) - a_1/4}{\varepsilon(1 - T/T_0)}. \quad (2.14)$$

Враховуючи, якщо об'єм, який припадає на один атом (v), при фазовому переході змінюється на Δv величину, то $a_1^3/2 = a_2^3/4 + \Delta v$. Звідси $a_2 = a_1^3 \cdot \sqrt{2} \cdot (1 - 2/3 \cdot \Delta v/v_1)$, а формула (2.14) перетворюється до вигляду

$$d^* = \frac{[(0,114 + 0,364 \cdot \varepsilon) - 0,242(1 + \varepsilon) \cdot \Delta v/v_1] \cdot a_1}{\varepsilon \cdot (1 - T/T_0)}. \quad (2.14')$$

Для знаходження $\Delta v/v_1$ необхідно користуватися розрахунковим значенням a_2 (оскільки експериментального значення

взагалі може не бути). Для цього необхідно врахувати, що при переході $\Gamma\text{ЦК} \rightarrow \text{ОЦК}$ координаційне число z_0 зменшується від 12 до 8 (це враховується коефіцієнтом 1,03), а також той факт, що в ОЦК -решітці атоми дотикаються вздовж діагоналі куба ($4r_1 = \sqrt{3} \cdot a_1$), а в $\Gamma\text{ЦК}$ -решітці - вздовж діагоналі бокової грані ($4r_2 = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot a_2$), можна записати

$$a_2 = 1,03 \cdot 2 \cdot \sqrt{2} \cdot r_1, \quad r_1 = \frac{\sqrt{3} \cdot a_1}{4}, \quad a_2 = \frac{\sqrt{6}}{2} \cdot 1,03 \cdot a_1, \quad (2.15)$$

де r - радіус атома.

На закінчення відмітимо, що співвідношення, аналогічні до (2.14'), можна одержати і для інших фазових переходів. Наведемо співвідношення для критичної товщини деяких енергетично найбільш вигідних переходів:

- *перехід (111) $\Gamma\text{ЦК}$ (2) $\rightarrow$ (110) ОЦК (1):*

$$d^* = \frac{(0,066 + 0,420 \cdot \varepsilon - 0,242 \cdot (1 + \varepsilon) \cdot \Delta v/v_1) \cdot a_1}{\varepsilon \cdot (1 - T/T_0)};$$

- *перехід (00.1) $\Gamma\text{ЦП}$ (2) $\rightarrow$ (111) $\Gamma\text{ЦК}$ (1):*

$$d^* = \frac{c_2 \cdot (1 + \varepsilon) - 1,155 \cdot a_1}{4\varepsilon \cdot (1 - T/T_0)};$$

- *перехід (111) $\Gamma\text{ЦК}$ (2) $\rightarrow$ (00.1) $\Gamma\text{ЦП}$ (1):*

$$d^* = \frac{0,288 \cdot a_2 \cdot (1 + \varepsilon) - 0,250 \cdot c_1}{\varepsilon \cdot (1 - T/T_0)},$$

де в останніх двох співвідношеннях враховано, що $r_1 = r_2$, $a_1 = \sqrt{2} \cdot a_2$ та $(c/a)_2 = 1,63$.

Цей ряд співвідношень для d^* можна продовжити, але вони будуть відповідати менш енергетично вигідним орієнтаціям, а значить, менш ймовірними.

Аналіз викладеної вище теорії фазового розмірного ефекту показує на те, що експериментально він повинен проявитися в трьох випадках:

- утворення високотемпературних поліморфних фаз при $T_n < T_0$;
- зниження температури плавлення плівок або МЧ порівняно з масивними зразками;
- утворення фаз з відносно малою поверхневою енергією, які взагалі не спостерігаються (!) в масивних зразках (наприклад, ГЦК - фази в плівці мономорфного металу з ОЦК - фазою).

Далі ми проаналізуємо в цій самій послідовності всі три можливості.

25 Теоретична залежність температури фазового поліморфного переходу від товщини плівки (розміру частинки) [2,6]

З літературних даних відомо, що ряд металів може існувати в декількох поліморфних модифікаціях (існує т.зв. температурний і барополіморфізм). Таблиця 2.1 дає уявлення про можливі фазові перетворення та відповідні температури в деяких масивних зразках.

Таблиця 2.1 - Літературні дані про поліморфні переходи в металах [8]

Метал	Поліморфний перехід	T_0 , К
Fe	$\alpha \leftrightarrow \gamma$ (ОЦК ₁ $\leftrightarrow$ ГЦК)	1183
Fe	$\gamma \leftrightarrow \delta$ (ГЦК $\leftrightarrow$ ОЦК ₂)	1663
Ti	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1155

Zr	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1135
Hf	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	2050
Co	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ГЦК)	692
Be	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1527
Y	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1763
Gd	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1137
Tb	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1590
Yb	$\alpha \leftrightarrow \beta$ (ГЦП $\leftrightarrow$ ОЦК)	1071

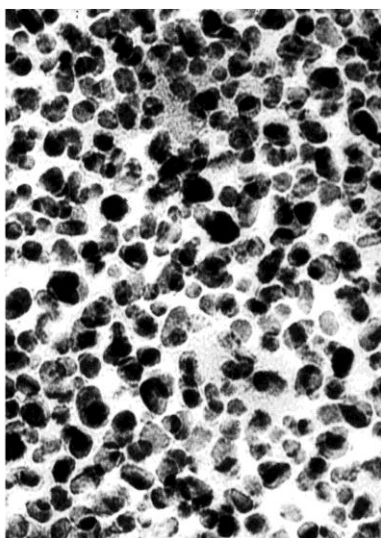
Теоретичну залежність температури поліморфного переходу в зразках малих розмірів можна одержати після перетворення (2.10) з урахуванням (2.11) :

$$T = T_0 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2)}{d^* \cdot \lambda_{2 \rightarrow 1}} \right), \quad (2.15)$$

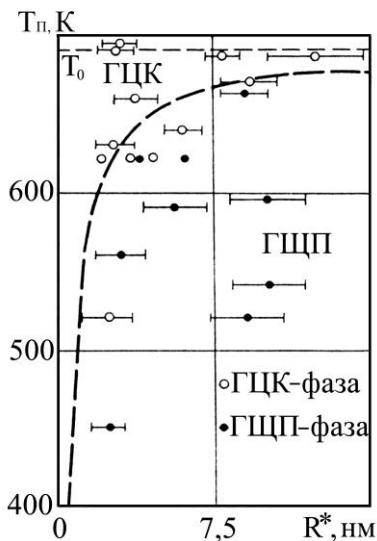
або з урахуванням співвідношення (2.13):

$$T = T_0 \cdot \left(1 - \frac{d_2 \cdot (1 + \varepsilon) \cdot (1 - z_{n2}/z_{02}) - d_1 \cdot (1 - z_{n1}/z_{01})}{\varepsilon \cdot d^*} \right). \quad (2.15')$$

Формула (2.15) описує лише якісну залежність температури фазового переходу від величини критичної товщини. Вона монотонно підвищується із збільшенням d^* і прямує до асимптотичного значення T_0 , яке відповідає температурі поліморфного переходу в масивних зразках. На відміну від (2.15), формула (2.15') дозволяє розраховувати названу залежність у кількісному вигляді. У роботі [2] наведені розрахункові залежності на прикладі малих частинок Co, які добре узгоджуються з експериментальними результатами (рис. 2.3).



а



б

Рисунок 2.3 - Мікроструктура двофазних ГЦК(кристали темного кольору)+ГЦП *Co* плівок (а) та фазова діаграма для МЧ *Co* на підкладці із вуглецю (б). Пунктирна лінія – розрахунок для переходу $(111) \text{ ГЦК}(2) \rightarrow (00.1) \text{ ГЦП}(1)$

У літературі також відомі результати французьких вчених Л.Лафуркайда, М.Девіда та І.Берті, які спостерігали зниження температури поліморфного переходу в плівках талію на величину $\Delta T = 30 \text{ K}$. Відомі також спостереження утворення фаз високого тиску *InSbII* і *IV* в полікристалічних плівках малої товщини. Їх утворення також пов'язане з поверхневою енергією і дією т.зв. лапласового тиску (більш детально див. підрозділ 7 другої частини).

26 Теоретична залежність температури плавлення від товщини плівки (розміру частинки) [1]

У зв'язку з тим, що поліморфні переходи і плавлення кристала є фазовими переходами 1-го роду, залежність температури

плавлення від критичної товщини (або просто від товщини плівки) може бути записана за аналогією з теоретичним співвідношенням (2.15):

$$\frac{\Delta T}{T_{0s}} = \frac{2 \cdot (\sigma_{\kappa} - \sigma_p)}{d^* \cdot \lambda_{\kappa \rightarrow p}}$$

або

$$(2.16)$$

$$T_s = T_{0s} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot (\sigma_{\kappa} - \sigma_p)}{d^* \cdot \lambda_{\kappa \rightarrow p}} \right),$$

де T_{0s} - температура плавлення масивного зразка.

Із 2.16 випливає, що, як і у випадку поліморфних переходів, температура плавлення зразка малих розмірів монотонно підвищується до величини T_{0s} при збільшенні товщини.

Вперше зниження температури плавлення в острівцевих плівках *Bi* та *Sn* спостерігали Ю.Ф. Комник та Л.С. Палатник (1960 р.). Подібні результати потім були одержані на прикладі МЧ *Au*, *Hg*, *In*, *Pb*. Найбільш переконливі та надійні результати були одержані для тонких плівок *Cu* та *Ag* у роботі М.Т.Гладких, Р. Нідермайєра та К. Шпігеля (рис. 2.4).

В їх експериментах конденсація та плавлення плівок відбувалися безпосередньо в надвисоковакуумному електронографі (тиск залишкової атмосфери $p \sim 10^{-7}$ Па), момент плавлення фіксувався при зміні характеру дифракційної картини.

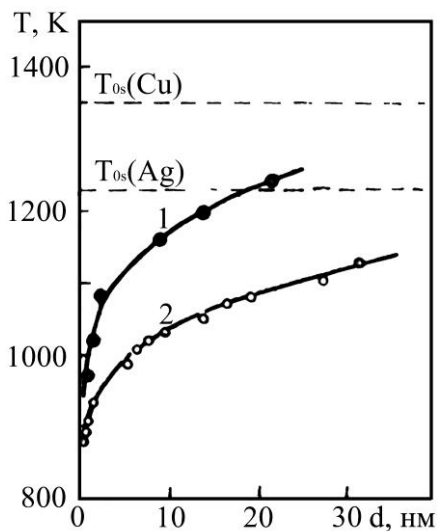


Рисунок 2.4 - Залежність температури плавлення тонких

плівок Cu (1) і Ag (2) від товщини

Висока точність визначення товщини забезпечувалася методом мікрозважування.

27 Фазові переходи в зразках малих розмірів (огляд експериментальних результатів), природа аномальних фаз [2]

Більше 30 років зусилля багатьох експериментаторів були спрямовані на експериментальне підтвердження основних висновків, які випливають із теорії фазового розмірного ефекту. Якщо відносно легко були підтверджені перші два - про зниження температури поліморфного переходу та температури плавлення, то пошук поліморфних модифікацій, які не спостерігаються в масивних зразках, мав дуже напружений характер. Один із авторів (І.Ю. Проценко) був безпосереднім учасником цього міжнародного експериментального пошуку, тому виникає природне бажання передати хоча б частково наукову атмосферу 1960 - 80 років - років, коли працювали дослідники цього явища.

Таблиця 2.2 частково дозволяє уявити цей багаторічний пошук, який так і не привів до позитивних результатів. У даній таблиці наведені експериментальні умови (звертайте особливу увагу на ступінь вакууму), в яких різні автори спостерігали утворення фаз, не типових для масивних зразків (вони одержали назву аномальних). Тут також для порівняння наводяться параметри решіток очікуваних і експериментально спостережуваних фаз, дається коротка інтерпретація авторами фізичної

природи аномальних фаз. Слід особливо підкреслити, що в таблиці наведена лише частина відомих літературних даних з цього питання, оскільки всі їх охопити дуже важко. Ставилося за мету навести найбільш типові результати і проілюструвати в хронологічному порядку, як поступово змінювалася точка зору авторів на природу аномальних фаз.

Перше, що похитнуло впевненість дослідників у можливості утворення поліморфних фаз, які не існують в масивних зразках, - це той факт, що експериментальні і розрахункові параметри решітки значно відрізнялися. Однак незвичайна ідея фазового розмірного ефекту відсувала це протиріччя на другий план. Але в 1967 році з'явилися перші сумніви (Д.І. Лайнер, В.А. Холмянський та Т. Хатчинсон, К. Олсен) щодо хімічної чистоти аномальних фаз.

Згодом все частіше і частіше виникала думка, що ці фази взагалі не поліморфні модифікації, а утворюються в результаті взаємодії атомів металу із залишковими газами (рис. 2.5).

Крім того, було виявлено, що аномальні фази мають електричні властивості, відмінні від чистих плівок. У зв'язку з цим експериментатори особливу увагу стали приділяти чистоті вакуумних умов (глибокий вакуум, висока швидкість конденсації, безмастильні насоси та ін.). Правильна інтерпретація фізичної природи ускладнювалася також тим, що параметри решіток деяких хімічних сполук відповідали розрахунковим параметрам очікуваних поліморфних модифікацій. З іншого боку, деякі результати свідчили про відсутність навіть найтонших плівок поліморфних фаз (таблиця 2.2). Розрахунки критичної товщини d^* на основі найточніших даних свідчать про фактичну неможливість реалізації обговорюваного ефекту, оскільки d^* складала величину $0,4$ нм (Cr, Mo, W, V); $0,5$ нм (Nb, Ta); $0,1$ нм (Ni, Re), яка одного порядку з товщиною моношару або значно менше, як у випадку Ni та Re.

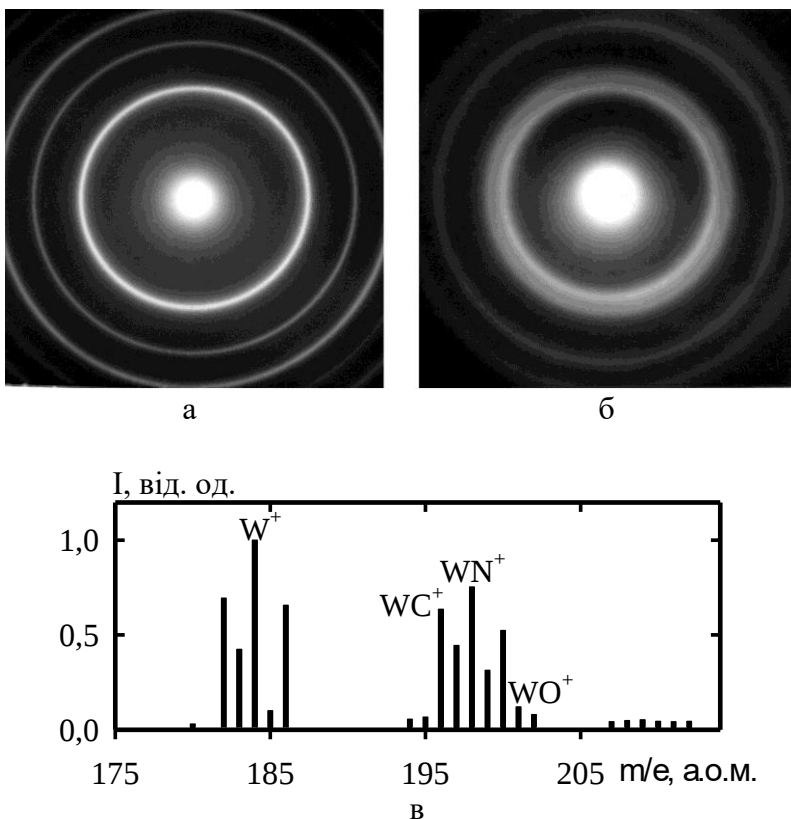


Рисунок 2.5 - Дифракційні картини від тонкої плівки $OЦK W$ (а), аномальної $ГЦK$ -фази WC_xN_{1-x} (б) та відповідний позиції (б) мас-спектр вторинних іонів (в). Товщина, нм: 5 (а) та 3 (б)

Кристалохімічний аналіз С.А. Семильотова та ін. показував, що аномальні фази в плівках перехідних d -металів (Cr , Mo , W , Nb , Ta та ін.) і металів (Ti , Hf , Zr , Gd , Dy , Tb та ін.) є домішковими фазами, хоча в окремих випадках величина d^* складає декілька нанометрів. Зрозуміло, що лише дослідження фазового і елементного складу прямими методами внесли остаточну ясність в проблему, яка обговорюється (рис. 2.5).

На сьогодні мало в кого є сумніви, що аномальні фази утворюються в зразках малих розмірів у результаті взаємодії з атомами залишкової атмосфери і підкладки. Це говорить про те, що енергетичний виграш в енергії $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ не настільки значний, щоб стати "рушійною силою" фазового переходу, тобто є величиною, меншою за теплоту переходу $\lambda_{2 \rightarrow 1}$.

Таблиця 2.2 - Спостереження аномальних фаз у тонких металевих плівках та МЧ

Метал	Матеріал підкладки	p, Па	d*, нм	Температура переходу, К	a _{експ} , нм	a _{теор} , нм	Інтерпретація авторами аномальних фаз	Автори, країна, рік
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cr	MgSO ₄	10 ⁻³	7-8	520	0,872	-	Поліморфна модифікація (ПМ)	Бублик, Пінес (Україна, 1952) *
Ni			6	520	a=0,264 c=0,433	a=0,249 c=0,406	ПМ (гексагональна)	
Ta	C	5·10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴	6-7 -	1970 1970	0,441 0,441	0,417 0,417	ПМ (ГЦК) -“-	Денбіх, Маркус (США, 1966)
Mo		5·10 ⁻⁵	4	-	0,419	0,397	ПМ(ГЦК)	

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ta	C	10^{-4}	-	-	0,447	0,417	Хімічне з'єднання Ta з C або O	Лайнер, Холмян- ський (Росія, 1967)
Nb	MgO	10^{-3}	7	970 – 1270	0,438	0,415	-	Хатчінсон, Олсен (США, 1967)
Zr	MgO	10^{-4}	-	-	0,461	0,457	ПМ (ГЦК)	Чопра, Рандлетт
Hf	MgO	10^{-4}	-	-	0,502	0,458	-“-	Дюффа (США, 1967)
Re	MgO	10^{-4}	-	-	0,404	0,390	-“-	

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ta	LiF	10^{-4}	10	890	0,449	0,417	ПМ (ГЦК)	Міске, Гіллет (Франція, 1967)
Mo	NaCl	10^{-7}	-	-	-	0,397	ПМ не спостеріга- лася	Панчишин, Стасюк, Фреїк (Україна, 1968)
Ta	MgO	$10^4 - 10^8$	5	1070	0,442	0,417	ПМ (ГЦК)	Маркус, Квоглі (США, 1968)

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
W	NaCl	10^{-3}	3	370	0,416	0,399	ПМ (ГЦК)	Гладких, Проценко, Хоткевич (Україна, 1971)
Mo	NaCl	10^{-3}	3,5	400	0,415	0,397	ПМ (ГЦК)	
Cr	NaCl	10^{-3} - 10^{-6}	-	-	0,458	-	Cr_2O	Блоха, Гладких, Проценко (Україна, 1972)
Mo	NaCl	10^{-3} - 10^{-6}	-	-	0,499	-	Mo_3O	
W	NaCl	10^{-3} - 10^{-6}	-	-	0,504	-	W_3O	
V	C, NaCl	10^{-6}	-	-	-	0,382	ПМ при $d > 0,5$ нм не спостері- галися	Гладких, Песін, Проценко, Чекареєв (Україна, 1973)
Cr	C, NaCl	10^{-6}	-	-	-	0,364		

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gd	-	10^{-4}	30	-	0,535	0,514	ПМ (ГЦК)	Біст, Сривастава (Індія, 1973)
W	NaCl	10^{-6}	7.3	623	0,425	0,399	ПМ (ГЦК)	Асселін, Вайман (США, 1974)
Gd	-	-	МЧ <20	-	0,532	0,514	-	Морозов та ін. (Росія, 1975, 1976)
Tb	-	-	МЧ <45	-	0,530	0,509	-	

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Re	NaCl, C	10^{-3}	-	-	0,327–0,330 a=0,323 c=0,508	- - -	ReO ₃ (гексаго- нальна) ПМ не спос- терігались	Проценко та ін. (Україна, 1976)
	NaCl, C	10^{-3}	-	-	-	0,390		
Ni	NaCl	10^{-3}	-	-	a=0,264 c=0,433	a=0,249 c=0,406	Ni ₃ N (гекса- гональна)	Лобода, Проценко, Скоробагать- ко (Україна, 1976)
Y, Gd Tb Dy Ho Er Tm	-	10^{-6} - 10^{-7}	5 - 6	-	0,516; 0,514 0,512; 0,510 0,509; 0,508 0,506	0,516; 0,514 0,509; 0,508 0,506; 0,503 0,500	ПМ (ГЦК)	Гладких, Набока, Чекареєв (Україна, 1977)

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ho, Er, Tm, Cr, Mo, W, Nb, Ta, Y, Gd, Tb	Аналіз літературних даних						Розчини Me - (N, C, O, H, Ar, He)	Семильотов, Зав'ялова, Імамов (Росія, 1977)
Dy, Ho, Er, Tm	-	-	-	-	-	-	MeH _x з $x \approx 2$ (ГЦК)	Газгнієр, Курзон (Канада, 1978)
Sc	NaCl	10^{-3} 10^{-6}	30- 280 6	- -	0,478–0,482 0,476-0,480	0,468 0,468	ScH _x з $x \approx 2$ (ГЦК)	Лобода, Проценко, Яременко (Україна, 1980)

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mo	NaCl	10^{-4}	-	-	0,419	0,397	ПМ (ГЦК)	Імура (Японія, 1982)
Mo Ti	NaCl NaCl	10^{-3} - 10^{-4} 10^{-3} - 10^{-4}	4 4	- -	0,417 0,422 та 0,432	0,397 0,417 0,417	MoC _x (ГЦК), x=1 TiC _x (ГЦК) та TiN _x O _{1-x} (ГЦК)	Проценко, Яременко (Україна, 1982)
Nb	NaCl	10^{-3} - 10^{-4}	30- 90	-	0,426-0,438	0,415	NbN _x O _{1-x} (ГЦК), x=0,3–0,5	Петренко, Проценко, Смолін (Україна, 1986)

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mo	C	10^{-3}	-	-	0,416	0,397	MoC _x N _{1-x}	Петренко,
W	C	10^{-3}	-	-	0,415	0,399	(ГЦК),	Проценко
V	C	10^{-3}	-	-	0,406	0,382	WC _x N _{1-x}	(Україна,
							(ГЦК),	1986)
							VO _x	**
Mo	Кварц	$5 \cdot 10^{-4}$	50-100	-	0,424	0,392	MoC	Суворов та ін. (Росія, 1987) ***

* Аналогічні дані цими авторами одержані на прикладі плівок Be та V.

*** Аналіз проводився методом вторинної іонної мас-спектрометрії.

*** Аналіз проводився методом оже-спектрометрії.

28 Залежність параметра решітки від товщини плівки або розміру частинок [1, 9]

У 1964 році Ю.Ф.Комник спостерігав у острівцевих плівках *Ag*, *Al*, *Pb* та *Bi* новий розмірний ефект, який має фундаментальне значення. Мова йде про зменшення параметра решітки (на величину $\sim 0,001$ нм) в МЧ або острівцях плівки. Цей ефект також пояснюється на основі уявлень О.І.Бублика та Б.Я.Пінеса про роль поверхневої енергії в фізичних явищах у зразках малих розмірів. У даному випадку зменшення об'єму частинки відбувається під дією лапласового тиску.

Для того щоб побудувати термодинамічну теорію цього ефекту, необхідно диференціал для вільної енергії (2.2) записати в такому вигляді:

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA. \quad (2.2')$$

Якщо взяти похідну за об'ємом, то одержуємо таке співвідношення:

$$(\partial F / \partial V)_T = -p + \sigma \cdot (\partial A / \partial V)_T.$$

Враховуючи, що $(\partial F / \partial V)_T$ - тиск на частинку за відсутності лапласового тиску, одержуємо рівняння

$$p - p_0 = \sigma \cdot (\partial A / \partial V)_T. \quad (2.17)$$

Оскільки площу A і об'єм частинки V у загальному випадку можна записати як $A = \alpha \cdot r^2$ і $V = \beta \cdot r^3$, то

$$(\partial A / \partial V)_T = (2\alpha / 3\beta) \cdot (1/r) = \gamma / r, \quad (2.18)$$

де γ - коефіцієнт, який дорівнює 2 для кулі з радіусом r , куба зі стороною або циліндра з висотою $2r$.

Таким чином, додатковий тиск Δp дорівнює

$$\Delta p = (\gamma \cdot \sigma) / r. \quad (2.19)$$

Завдяки Δp зменшується об'єм частинки.

Для знаходження відносної зміни об'єму частинки $\Delta V/V_0 = (V_0 - V)/V_0$ (підкреслимо, що $\Delta V/V_0$ також дорівнює $(a_0^3 - a^3)/a_0^3$, де a_0 і a - параметр решітки в масивних і зразках малих розмірів відповідно) необхідно розглянути диференціал термодинамічного потенціалу

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sigma dA. \quad (2.3')$$

Якщо позначити через $V_0 = (\partial\Phi/\partial p)_T$, то після перетворення одержуємо

$$V_0 = V + \sigma \cdot (\partial A/\partial p)_T = V + \sigma \cdot (\partial A/\partial V)_T \cdot (\partial V/\partial p)_T$$

або

$$\frac{(a_0^3 - a^3)}{a_0^3} = \frac{\gamma \cdot \chi \cdot \sigma}{r}, \quad (2.20)$$

оскільки $\chi = (1/V_0) \cdot (\partial V/\partial p)_T$, а $V \cong V_0$, де χ - ізотермічна стисливість частинки.

Якщо зробити оцінку $(a_0^3 - a^3)/a_0^3$, то для частинки розміром 4 нм отримаємо величину $\sim 10^{-2}$, що може бути зареєстровано електронографічним методом (таблиця 2.3 і рис. 2.6 [9]).

На цей час відомо багато наукових робіт, де описаний ефект зменшення періоду решітки в плівках, які складаються з окремих острівців. Такі дані ми одержали на прикладі плівок *антрацену*, *Cr*, *V*, *Mo*, а також інші автори - на прикладі плівок *NaCl*, *KCl*, *NaBr*, *LiF*, *Ni*, *Au*, *Cu*, *Ag*, *Bi*, *Al*, *Pb*, *Zn*, *Pt* та ін. Більш детально про це

можна прочитати в роботі [1]. На рисунку 2.6 показана для прикладу залежність параметра *ОЦК*-решітки від ефективної товщини плівок *Cr*, отриманих у вакуумі 10^{-5} Па.

Таблиця 2.3 - Залежність параметра решітки від ефективної товщини плівки ванадію

d, нм	a, нм	d, нм	a, нм	d, нм	a, нм
3,0	0,3010	10,0	0,3017	17,5	0,3021
5,0	0,3015	12,5	0,3018	20,0	0,3022
7,5	0,3016	15,0	0,3020		

Завершуючи розгляд ефекту зменшення періоду решітки, звернемо увагу на таку обставину. В 1988 році була опублікована робота Е.Л. Нагаєва та ін. [10], в якій поставлено під сумнів головну роль лапласового тиску в зменшенні періоду решітки.

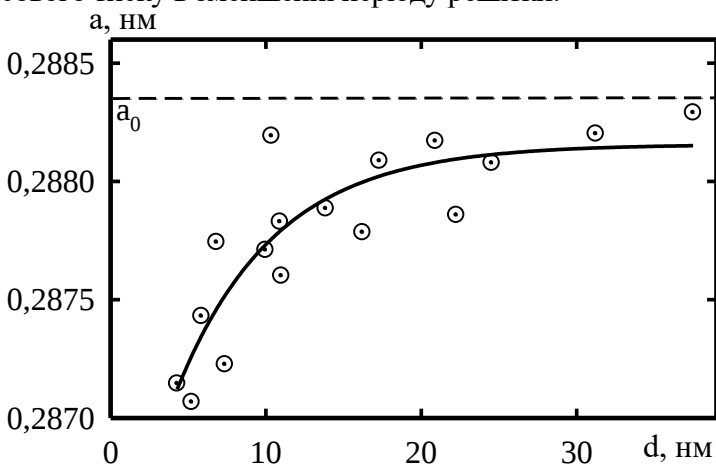


Рисунок 2.6 - Залежність параметра решітки *ОЦК Cr* від ефективної товщини [9]

Автори [10] прийшли до висновку, що лапласовий тиск не змінює об'єми твердих тіл. Цей підхід примушує підійти критично до інтерпретації Ю.Ф.Комником відкритого ним ефекту зменшення періоду решітки.

Крім цього, слід підкреслити і наступне. Поряд зі зменшенням періоду решітки багато авторів спостерігали саме протилежний ефект - збільшення параметра в міру зменшення ефективної товщини плівки. Такі результати В.О. Киркінський (1970 р.) спробував пояснити за допомогою концепції внутрішнього від'ємного тиску, який існує, на його думку, в цих малих частинках. Однак у роботі [9] дається більш просте і в той самий час більш ймовірне пояснення причини збільшення періоду решітки. Суть пояснення полягає в тому, що розчинені в плівці атоми із залишкової атмосфери і підкладки обумовлюють збільшення параметра решітки і в цьому розумінні будуть конкуруючим механізмом порівняно з лапласовим тиском, який виявляє себе тільки в достатньо чистих конденсатах.

29 Інші термодинамічні ефекти

Аналіз літературних даних показує, що існує велика кількість результатів, які можна пояснити з точки зору впливу поверхневої енергії. З нашої точки зору, одним із цікавих і важливих ефектів є збільшення розчинності атомів другого елемента в малих частинках та острівцях даного. За нашими даними [9] в плівках ванадію з $d=2$ нм кількість розчиненого кисню досягає 20%, що значно перевищує рівноважну концентрацію (3,2 %) кисню в масивному ванадії. Подібне збільшення розчинності *Si* спостерігалось в плівках *Al*. Цей ефект відіграє значну роль при виготовленні елементів мікросхем на основі плівок із декількох металів.

В літературі широко обговорюється т.зв. вакансійний розмірний ефект М.Т. Гладких, який полягає в збільшенні концентрації вакансій (пористості) при зменшенні розмірів МЧ. Цей ефект також пояснюється поверхневими явищами і його також слід віднести до фазового розмірного ефекту.

Розділ 4 Електрофізичні властивості та розмірні явища в тонких ПОЛКРИ-СТАЛічних плівках

30 Уявлення про розмірні ефекти в електричних властивостях

Як вже підкреслювалося, ми розглядаємо РЕ в двох аспектах:

- вплив поверхневої енергії на фізичні властивості;
- обмеженість розмірів плівки в одному напрямку обумовлює зменшення середньої довжини вільного пробігу (СДВП) носіїв електричного струму (подібне обмеження можуть спричинити і геометричні розміри кристалічних зерен) (рис. 2.7).

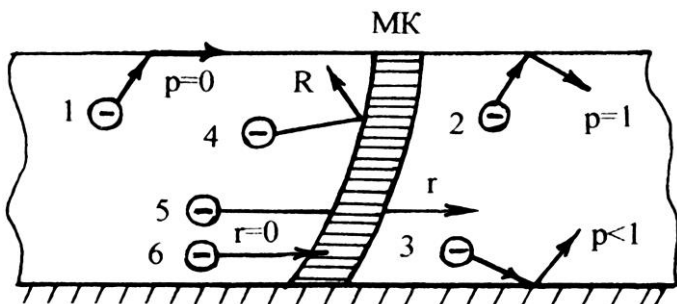
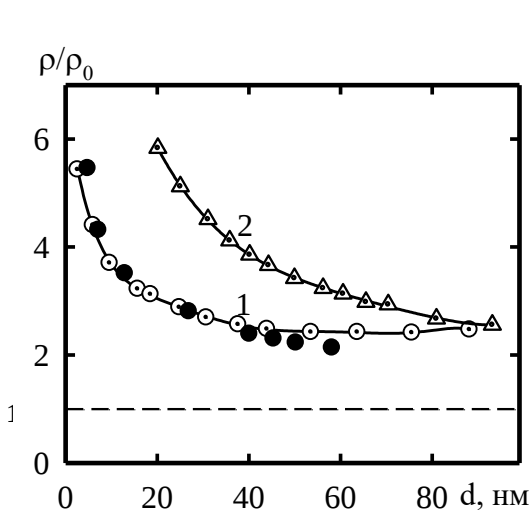


Рисунок 2.7 - Схематичне зображення можливих варіантів розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях плівки та межі кристалітів (МК)



Перший аспект проблеми РЕ ми розглянули в попередньому розділі. У цьому розділі проаналізуємо вплив товщини плівки і розмірів кристалітів на величину опору (R), ТКО (β), коефіцієнтів повздовжньої (η) та

поперечної (γ) тензочутливості. Обмеження СДВП геометричними розмірами плівки та кристалітів впливає не тільки на розмірну залежність R , β , η та γ , але й температурну, що буде розглядатися в розділі 5. Принаймні підкреслимо, що вивчення температурної залежності зазначених параметрів є універсальним методом вивчення кінетичних властивостей плівок.

31 Елементи теорії Фукса-Зондгеймера (врахування поверхневого розсіювання)[1-3]

Як тільки товщина плівки стає одного порядку з СДВП, виникає т.зв. зовнішній розмірний ефект, що обумовлює збільшення питомого опору плівки (ρ) порівняно з масивними зразками (рис. 2.8). На цей ефект вперше звернув увагу англійський фізик Дж. Томсон у 1901 р. при спробі пояснити збільшення питомого опору тонких дротів. Але систематичне дослідження зовнішнього розмірного ефекту здійснили К.Фукс (1938р.) та Е.Зондгеймер (1950-52 рр.).

Рисунок 2.8 - Залежність питомого опору від товщини плівки Cr (1) та Sc (2) за даними різних авторів; ρ_0 - питомий опір масивних зразків

Їх теорія описує залежність питомого опору від товщини монокристалічної (як граничний випадок можна розглядати крупнодисперсну полікристалічну) плівки з використанням поняття коефіцієнта дзеркальності p . За визначенням цей параметр дорівнює відношенню кількості носіїв електричного струму (електронів і дірок), які відбилися від поверхні плівки, до загальної кількості, які попали на поверхню. У тому випадку,

коли змінюється величина імпульсу носія струму (в моделі Фукса - це вільні електрони), мова йде про дифузне відбиття ($0 \leq p < 1$). Якщо ж імпульс змінює лише напрямок, то це відповідає дзеркальному відбиттю ($p=1$). У конкретній експериментальній ситуації дзеркально може відбиватися рух Фукса одержав співвідношення

$$\frac{\rho}{\rho_{\infty}} = \left[1 - \frac{3\lambda_0(1-p)}{8d} \int_1^{\infty} (t^{-3} - t^{-5}) \frac{1 - e^{-kt}}{1 - pe^{-kt}} dt \right]^{-1}, \quad (2.24)$$

де ρ_{∞} - питомий опір масивних зразків з такою самою концентрацією і типом дефектів, як і в плівці, тобто $\rho_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$; λ_0 - середня довжина вільного пробігу носіїв електричного струму в масивних зразках; $t = \cos^{-1} \Theta$, де Θ - кут між напрямком руху електрона ($\vec{V}$) та віссю Z.

Складний вираз (2.24) не дозволяє провести його порівняння з експериментальними даними. Але його можна суттєво спростити у двох граничних випадках:

а) якщо $d \gg \lambda_0$ ($k \gg 1$), то

$$\frac{\rho}{\rho_{\infty}} \cong 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda_0(1-p)}{d}, \quad \text{або} \quad (2.25)$$

$$\rho d \cong \frac{3}{8} \cdot \lambda_0(1-p)\rho_{\infty} + \rho_{\infty} d \quad (2.25)$$

$$\rho d \cong \frac{3}{8} \cdot \lambda_0(1-p)\rho_{\infty} + \rho_{\infty} d, \quad (2.25')$$

$$\rho d = A + Bd; \quad (2.25'')$$

б) якщо $d \ll \lambda_0$ ($k \ll 1$), то

$$\frac{\rho}{\rho_{\infty}} \cong \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{(1+2p)} \cdot \frac{\lambda_0}{d} \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1}, \text{ або} \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{\rho d} \cong \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{1}{\lambda_0 \rho_{\infty}} (\ln \lambda_0 - \ln d) \quad (2.26')$$

$$(\rho d)^{-1} = C - D \ln d, \quad \frac{C}{D} = \ln \lambda_0. \quad (2.26'')$$

У наступному підрозділі викладається методика визначення величини ρ_{∞} та $\lambda_0(1-p)$ за допомогою розглянутих граничних співвідношень.

32 Методика визначення параметрів електроперенесення в рамках моделі Фукса-Зондгеймера [1]

Якщо експериментальні умови задовольняють граничні випадки (а) або (б), то, виходячи із рівнянь (2.25'') або (2.26''), можна визначити параметри електроперенесення. Із рівняння (2.25'') видно, що це пряма лінія, тангенс кута нахилу якої дорівнює ρ_{∞} , а відрізок, який вона відтинає на осі ординат, пов'язаний із $\lambda_0(1-p)$ (рис. 2.9 а). Із рівняння (2.26'') випливає, що пряма лінія перетинає вісь абсцис (при $(\rho d)^{-1} \rightarrow 0$) у точці $(\ln d)_0 = \ln \lambda_0$, а відрізок, який вона відтинає на осі ординат, пов'язаний із величиною ρ_{∞} (рис. 2.9 б).

Якщо розглядати дифузійне розсіювання (тобто $p = 0$), то і в першому, і в другому випадках можна визначити λ_0 та ρ_{∞} .

Слід відзначити, що не всі експериментальні результати для полікристалічних плівок задовільно описуються моделлю Фукса-Зондгеймера. І справа тут не в неадекватності модельного і реального зразків. У цьому випадку на перший план постають інші проблеми. По-перше, виявляється, що залежність ρ від d в

експериментальних умовах відхиляється від гіперболічного закону $\rho \sim d^{-1}$, який випливає з моделі Фукса-Зондгеймера.

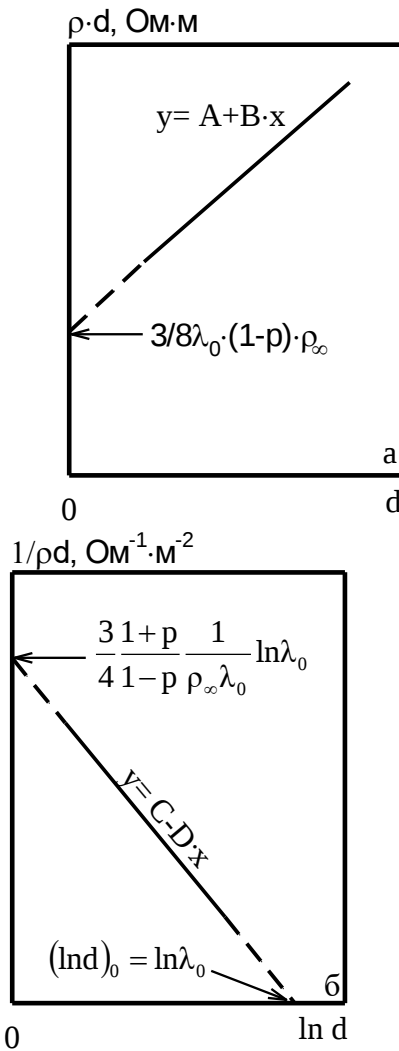


Рисунок 2.9 - Граничні випадки теорії Фукса-Зондгеймера

По-друге, розглянута модель зовсім не враховує розсіювання електронів на межі зерен (на рис. 2.7 ці електрони позначені цифрою 4).

33 Елементи теорії Маядаса-Шатцкеса (врахування розсіювання на межі кристалітів) [12]

Зазначений недолік попередньої моделі врахували американські фізики Ф.Маядас і М.Шатцкес (1970 р.) у своїй теорії, яка виходить із того, що поряд із зовнішнім РЕ суттєву роль відіграє розсіювання носіїв електричного струму на межі кристалітів (т.зв. внутрішній РЕ). Для кількісного опису вкладу названого розсіювання в загальний опір вони ввели функцію розсіювання, яку позначили так:

$$f(\alpha) = \frac{\rho_0}{\rho_g} = \frac{\beta_g}{\beta_0}, \quad (2.27)$$

де ρ_g і β_g - питомий опір і ТКО, обумовлений розсіюванням носіїв струму на фононах, дефектах та на межі кристалітів (при уважному аналізі неважко побачити, що ці величини те ж саме, що ρ_∞ та β_∞); ρ_0 і β_0 - питомий опір і ТКО для монокристалічного зразка (досить коректно буде розглядати їх як величини, що відповідають відпаленому крупнодисперсному полікристалу).

Методом квантової механіки Ф.Маядас та М.Шацкес одержали явний вигляд функції $f(\alpha)$:

$$f(\alpha) = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^2 \ln(1 - \alpha^{-1}), \quad (2.28)$$

де $\alpha = \lambda_0 \cdot L^{-1} \cdot R(1 - R)^{-1}$ - параметр розсіювання; L - середній розмір кристалітів; R - коефіцієнт розсіювання носіїв на межі кристалітів.

У найзагальнішому випадку співвідношення для питомого опору полікристалічної плівки має такий вигляд:

$$\rho = \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6(1-p)}{\pi k \rho_0} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\Phi \int_1^{\infty} dt \frac{\cos^2 \Phi}{H^2(t, \Phi)} \left(t^{-3} - t^{-5} \frac{1 - e^{-[ktH(t, \Phi)]}}{1 - pe^{-[ktH(t, \Phi)]}} \right) \right\}^{-1}, \quad (2.29)$$

де $H(t, \Phi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos \Phi \sqrt{1-t^{-2}}}$; $k = \frac{d}{\lambda_0}$; параметр t має такий самий фізичний зміст, як і в теорії Фукса-Зондгеймера.

34 Апроксимаційні співвідношення Тельє, Тоссе та Пішара [13 - 15]

34.1 Модель ефективної середньої довжини вільного пробігу

Співвідношення (2.29) настільки складне, що його практично не можна порівняти з експериментальними результатами. У зв'язку з цим рядом авторів були запропоновані його спрощені варіанти. Найбільш послідовне спрощення було здійснено в роботах К.Тельє, А.Тоссе та К.Пішара. Співвідношення (2.29) вони спростили до вигляду

$$\frac{\rho}{\rho_0} \cong \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) \right] \cdot f(\alpha)^{-1}, \lambda_0 f(\alpha) \equiv \lambda_g, \quad (2.30)$$

де λ_g - СДВП, яка визначається межами кристалітів. Відповідно для ТКО вони одержали таке співвідношення:

$$\frac{\beta}{\beta_0} \cong \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) \right]^{-1} \cdot \left[1 + \frac{g(\alpha)}{f(\alpha)} \right], \quad (2.31)$$

$$\text{де } g(\alpha) = \alpha \cdot \frac{df}{d\alpha}.$$

Методом числового розрахунку на ЕОМ нами було показано, що при $\alpha \leq 10$ множник $1 + \frac{g(\alpha)}{f(\alpha)} = f(\alpha)$. З урахуванням цього співвідношення (2.31) спрощується до вигляду

$$\frac{\beta}{\beta_0} \cong \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) \right]^{-1} \cdot f(\alpha), \quad (2.31')$$

а за умови $\frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) \ll 1$ - до такого вигляду:

$$\frac{\beta}{\beta_0} \cong \left[1 - \frac{3}{8} \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) \right] \cdot f(\alpha). \quad (2.31'')$$

Розрахунки показують, що формули (2.31) і (2.31'') збігаються з точністю до 10%, якщо виконується менш жорстка умова:

$$\frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda_0(1-p)}{d} f(\alpha) < 0,4.$$

Для одержання даних про параметри електроперенесення ($\lambda_0(1-p)$ і R) використовуються дві методики. Суть першої полягає в порівнянні експериментальних даних із розрахунковими згідно з співвідношеннями (2.30) і (2.31''). Величини

$\lambda_0(1-p)$ та R , при яких відбувається максимальний збіг, вважаються параметрами електроперенесення. Суть методики, запропонованої нами, полягає в спільному розв'язанні рівнянь (2.31) та (2.31"), що дозволяє одержати розмірну залежність (від d або L) величини $\lambda_0(1-p)$ та R .

34.2 Лінеаризоване співвідношення

Другий напрямок спрощення рівняння (2.29) полягає в лінеаризації співвідношення для ТКО. Широкого розповсюдження набуло рівняння, запропоноване К.Тельє, А.Тоссе і К.Пішаром, яке має такий вигляд:

$$\beta d \cong \beta_g d - \beta_g \lambda_0(1-p)H(\alpha), \frac{\beta_g}{\beta_0} \approx 1 + \frac{g(\alpha)}{f(\alpha)}, \quad (2.32)$$

де $H(\alpha)$ - відома і протабульована функція, яка слабо змінюється при збільшенні параметра α : $H(0)=0,370$, а $H(10)=0,022$. Підкреслимо, що фізичний зміст β_g такий самий, як β_∞ .

34.3 Модель ізотропного розсіювання

Особливістю рівняння (2.32) є те, що воно може бути застосоване лише за умови $L > d$, що часто не виконується в реальних плівках. Крім цього, було помічено, що рівняння неефективно описує зовнішній ефект (наприклад, опрацьовуючи експериментальні результати за допомогою (2.32), можна одержати $p < 0$, що є нефізичним результатом). У зв'язку з цим К.Тельє, А.Тоссе і К.Пішар запропонували теоретичну модель ізотропного розсіювання носіїв електричного струму на межі зерен, яка може

бути застосована і за умови $L < d$. Основні співвідношення цієї моделі можна подати в такому вигляді:

$$\begin{aligned}\beta^{-1}d &\cong \beta_g^{-1}d + \frac{3}{8} \cdot \beta_0^{-1} \lambda_0 \ln\left(\frac{1}{p}\right), \\ \beta_g \beta_0^{-1} &\cong \left[1 + 1,45 L^{-1} \lambda_0 \ln\left(\frac{I}{r}\right) \right]^{-1}, \\ \frac{R}{1-R} &\cong 0,97 \ln\left(\frac{1}{r}\right),\end{aligned}\tag{2.33}$$

де r - коефіцієнт проходження електроном чи діркою межі кристалічного зерна.

Методика застосування співвідношень (2.32) та (2.33) для визначення параметрів електроперенесення буде викладена далі.

34.4 Тривимірна модель розмірного ефекту

Подальший розвиток теорії РЕ в електричних властивостях був здійснений також К.Тельє, А.Тоссе та К.Пішаром. Необхідність у цьому пов'язана з тією обставиною, що попередні моделі не повністю враховують реальну будову плівки (зокрема, анізотропію кристалітів). Найбільш загальною, але і найбільш складною є тривимірна модель РЕ. Вона розрахована не тільки на полікристалічні плівки, але й на такі, що задовольняють умову монокристалічності, тобто

$$\nu = L \cdot \lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{I}{r} \right)^{-1} \gg 1, \quad \mu = d \cdot \lambda_0^{-1} \left(\ln \frac{I}{p} \right)^{-1} \ll 1,\tag{2.34}$$

що виконується при $r \approx 1$ та $p < 1$ і $\frac{d}{\lambda_0} \ll 1$.

У найзагальнішому вигляді основні співвідношення тривимірної моделі можна записати так:

$$\frac{\beta_p}{\beta_0} = \frac{a_p}{1 + c^2 \cdot v^{-1}} \cdot \frac{V(a_p)}{U(a_p)}, \quad \frac{\beta_m}{\beta_0} = \frac{a_m}{1 + c^2 \cdot v^{-1}} \cdot \frac{V(a_m)}{U(a_m)}, \quad (2.35)$$

де $c = \frac{4}{\pi}$; $a_p = (1 + c^2 \cdot v^{-1}) \cdot b_p^{-1}$; $a_m = (1 + c^2 \cdot v^{-1}) \cdot b_m^{-1}$ (індекси "p" і "m" позначають відповідно полікристалічні та монокристалічні плівки); $V(a_{p,m})$ та $U(a_{p,m})$ - відомі функції (при виконанні зазначеної вище умови монокристалічності $V(a_m) \cong a_m^{-1}$, $U(a_m) \cong \ln a_m^{-1}$).

Для порівняння співвідношень (2.35) з експериментальними даними необхідно їх лінеаризувати. Це досить легко зробити для зразків, які задовольняють умову монокристалічності

$$(\beta_m \ln \frac{\lambda_0}{d})^{-1} \cong \beta_0^{-1} (1 + c^2 \cdot v^{-1}) \cdot \left[1 + \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{\ln(1/p)}{1 + c^2 \cdot v^{-1}} \right], \quad (2.36)$$

або у випадку монокристалічних зразків, коли виконуються досить жорсткі умови: $0,1 < v < 4$, $\mu > 0,1$ (оскільки відповідне співвідношення є аналогічним до (2.36) і має досить обмежене застосування, то ми його не наводимо).

Методом числового розрахунку нами було показано [15], що в інтервалі значень $0,2 \leq a_p \leq 0,5$ відношення

$\frac{V(a_p)}{U(a_p)} \approx 0,7 \cdot a_p^{-1} (\ln a_p^{-1})^{-1}$. Тому при виконанні умови $\nu > 1$ та $\mu < 1$ можна записати

$$(\beta_p \ln \frac{\lambda_0}{d})^{-1} \cong 1,4 \beta_0^{-1} \cdot (1 + c^2 \cdot \nu^{-1}) \cdot \left[1 + \left(\ln \frac{\lambda_0}{d} \right)^{-1} \cdot \ln \frac{\ln(1/p)}{1 + c^2 \cdot \nu^{-1}} \right],$$

(2.37)

що аналогічно до рівняння (2.36).

34.5 Методика визначення параметрів електроперенесення

Методика визначення параметрів електроперенесення (λ_0 , p , r , R) така. Експериментальні результати необхідно подати у відповідній системі координат залежно від теоретичності моделі (рис. 2.10).

Порівняння формул (2.32), (2.33) та (2.37) з рисунком 2.6 свідчить про те, що тангенс кута нахилу прямих ліній дає

величини β_g (а), β_g^{-1} (б) та $1,4 \beta_0^{-1} (1 + c^2 \nu^{-1}) \cdot \ln \left[\ln \left(\frac{1}{p} \right) (1 + c^2 \nu^{-1})^{-1} \right]$ (в).

Знаючи при цьому величину відрізка, який відтинається на осі ординат, можна обчислити три із чотирьох зазначених вище параметрів електроперенесення. Зрозуміло, що при цьому повинні бути одержані дані про середні розміри кристалітів залежно від товщини плівки.

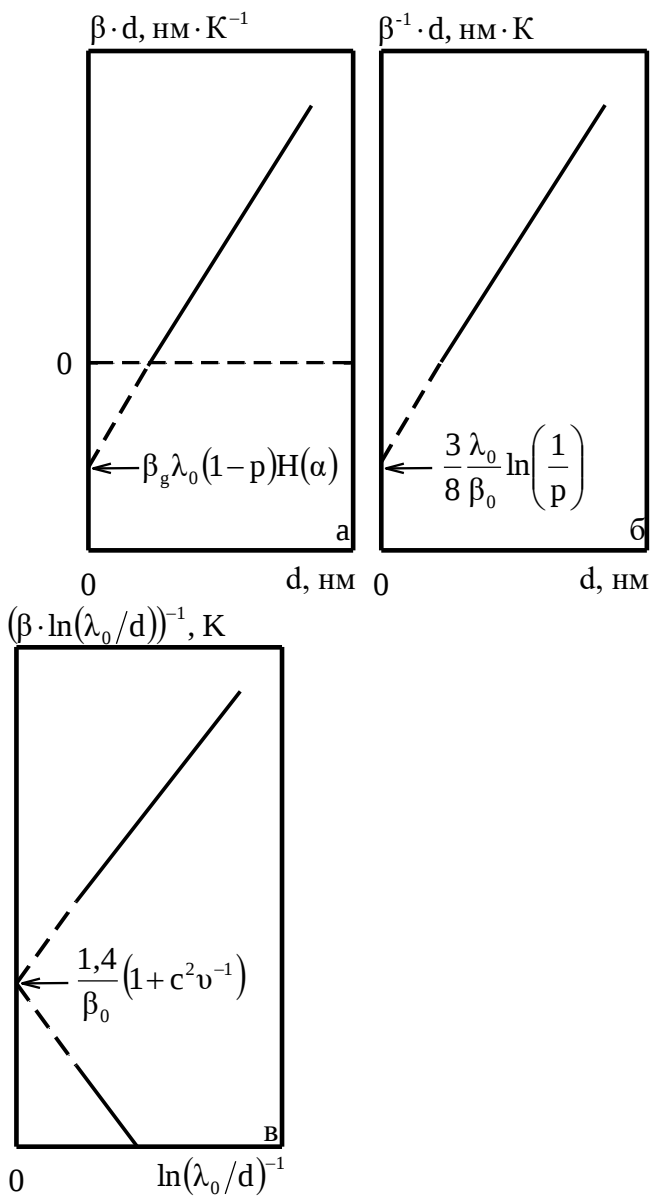


Рисунок 2.10 - Якісна залежність ТКО від товщини плівки в різних напрямних координатах: а - відповідно до співвідношення (2.32); б - (2.33); в - (2.37)

Досвід говорить про те, що, як правило, визначаються такі параметри, як p , r та R , а λ_0 одержується незалежними експериментальними методами або розраховується, виходячи із табличного значення добутку $\rho_0 \cdot \lambda_0$, який є своєю константою для кожного металу незалежно від температури. Враховуючи, що дані відносно величини $\rho_0 \cdot \lambda_0$ дуже обмежені, можна наперед задатися величиною $p=0,1-0,2$, і тоді визначаються параметри λ_0 , r та R .

35 Термічний коефіцієнт опору двошарових плівок [16,17]

35.1 Особливості РЕ в електричних властивостях двошарових плівок

Основна відмінність РЕ в електропровідності двошарових плівок полягає в тому, що поряд з уже відомими механізмами розсіювання носіїв електричного струму (рис. 2.7) з'являється новий, пов'язаний із межею поділу двох шарів (рис. 2.11). З цією межею будуть пов'язані і макронапруження термічного походження, які також будуть впливати на електричні властивості.

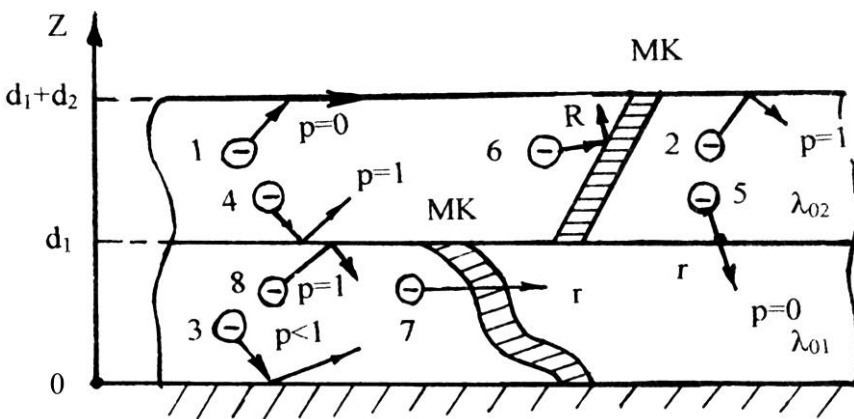


Рисунок 2.11 - Схематичне зображення можливих варіантів розсіювання електронів на зовнішніх та внутрішніх поверхнях двошарової плівки і на межі кристалітів

Друга особливість полягає в тому, що середня довжина вільного пробігу носіїв електричного струму λ_{01} та λ_{02} може значно відрізнятися. У зв'язку з цим переходи носіїв із одного шару в інший (рис. 2.11, електрон 5) можуть суттєво впливати на величину опору. І, нарешті, дуже важливу роль відіграє співвідношення між товщинами d_1 та d_2 , оскільки в обох плівках окремо будуть виявлятися внутрішні й зовнішні розмірні ефекти.

35.2 Спрощення основного співвідношення Р. Дімміха

У попередніх теоретичних моделях РЕ в електропровідності одношарових плівок автори намагаються одержувати теоретичні співвідношення не для питомого опору, а для термічного коефіцієнта опору (ТКО), що пов'язано з його більш точним експериментальним вимірюванням. У випадку двошарової плівки це питання стає ще більш принциповим, оскільки вимірювання товщин d_1 і d_2 призведе до ще більшої похибки, а

теоретичний розрахунок питомого опору за правилом паралельного з'єднання призводить до похибки через те, що це правило не зовсім задовольняє випадок двошарової плівки. У зв'язку з цим і в теоретичній моделі Р.Дімміха розглядається залежність ТКО від товщин d_1 та d_2 . При цьому відхилення від правила паралельного з'єднання не стає принциповим, оскільки

$$\beta = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}.$$

ТКО - це відносна величина, тобто

Таким чином, теорія Р. Дімміха будується за стандартною схемою: записується співвідношення для ρ у вигляді

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1}, \quad (2.38)$$

а потім береться похідна $d \ln \rho / dT$, яка дорівнює ТКО. Після цього розв'язується кінетичне рівняння Больцмана (2.21) з граничними умовами для двошарової плівки. У найбільш загальному випадку співвідношення Р. Дімміха має такий вигляд:

$$\begin{aligned} \beta = & A_1 \cdot \left\{ \beta_{01} \cdot \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) - \right. \\ & \left. - \beta_{02} \cdot \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_2} + \frac{d \ln F_1}{d \ln a} \right) \right\} + \\ & + A_2 \cdot \left\{ \beta_{02} \cdot \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} + \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right) - \right. \\ & \left. - \beta_{01} \cdot \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_1} + \frac{d \ln F_2}{d \ln a} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$F = \frac{\rho_{0i}}{\rho_i} \quad k_i = \frac{d_i}{\lambda_{0i}}; l_i = \frac{L_i}{\lambda_{0i}};$$

де ρ_i - функція Фукса ($i=1,2$);

$$a = \lambda_{01} H_2 m_2 (\lambda_{02} H_1 m_1^*)^{-1} \quad (m_i^* - \text{ефективна маса електрона});$$

$$H_i = H_i(\alpha, \varphi) \quad \alpha = \frac{\lambda_0}{L} \cdot \frac{I}{R(1-R)} \quad i$$

кута підльоту φ електрона до поверхні плівки;

$$A_i = \frac{d_i \sigma_{0i} F_i}{d_1 \sigma_{01} F_1 + d_2 \sigma_{02} F_2} = \frac{d_i \sigma_i}{d_1 \sigma_1 + d_2 \sigma_2} \quad (\sigma = 1/\rho - \text{питома провідність}).$$

Для порівняння (2.39) з експериментальними даними нами було проведено спрощення цього рівняння [17]. Суть спрощення полягає в тому, що похідні $d \ln F_i / d \ln a$ можна з незначною похибкою прирівняти до нуля, а логарифмічні похідні $d \ln F_i / d \ln k_k$, $d \ln F_i / d \ln l_k$ ($i \neq k$) будуть приблизно дорівнювати нулю, якщо коефіцієнт проходження межі двох плівок (рис. 2.11, електрон 5) дорівнює нулю. Вони також будуть дорівнювати нулю навіть при проходженні електронами межі поділу, але за умови, що величина λ_{0i} змінюється до відповідного значення в даному шарі. При зазначених умовах співвідношення (2.39) можна переписати у такому вигляді:

$$\beta = A_1 \beta_{01} \left(1 - \frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} - \frac{d \ln F_1}{d \ln l_1} \right) + A_2 \beta_{02} \left(1 - \frac{d \ln F_2}{d \ln k_2} - \frac{d \ln F_2}{d \ln l_2} \right), \quad (2.39')$$

де похідні легко виражаються через експериментальні параметри (наприклад, $\frac{d \ln F_1}{d \ln k_1} = d_1 (\lambda_{01} F_1)^{-1} \frac{\partial F_1}{\partial k_1}$ і т.п.) або оцінюються теоретично, але це поступається в точності першому способу.

Нами була проведена апробація співвідношення (2.39') на прикладі різних двошарових плівок, враховуючи експериментальні дані (похідні $\partial F_i / \partial k_i$ та $\partial F_i / \partial d_i$ знаходилися графічним методом, виходячи із залежностей $\rho_{0i} / \rho_i = f(d_i / \lambda_{0i})$ та $\rho_{0i} / \rho_i = \varphi(L_i / \lambda_{0i})$). При відносно великих товщинах співвідношення (2.39') спрощується до вигляду

$$\beta \approx A_1 \cdot \beta_{01} + A_2 \cdot \beta_{02}. \quad (2.39'')$$

35.3 Порівняння з експериментом

Проведені розрахунки (таблиця 2.4) показують, що краща відповідність спостерігається при використанні параметра β_g , який більш точно відповідає електричним властивостям плівки (нагадаємо, що β_g - це ТКО масивного зразка з такими самими типом і концентрацією дефектів, як і в плівках).

Таблиця 2.4 - Експериментальні та розрахункові значення ТКО для двошарових плівок

Плівка	d, нм	Експериментальні дані			Розрахункові дані	
		$\beta_0 \cdot 10^3, K^{-1}$	$\beta_g \cdot 10^3, K^{-1}$	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$	П о β_0	по β_g
Cr/ Co	80(	2,5	1,5			
	Cr) 14	0	0	2,0	4,	1,8
	5			2	90	0

5(C,60 ,20
r)

,(2.40)

де α_i - термічний коефіцієнт лінійного розширення i -го шару. Співвідношення (2.40) можна проаналізувати у двох граничних випадках:

а)
;

б)

Таким чином, якщо в одношаровій плівці ТКО монотонно збільшується з товщиною, виходячи на асимптотичне значення β_g , то в двошаровій плівці при збільшенні товщини d_2 верхнього шару ($d_1 = \text{const}$) величина β може збільшуватися (якщо $\alpha_1 > \alpha_2$) або зменшуватися ($\alpha_1 < \alpha_2$), виходячи на асимптотичне значення β_g .

Співвідношення (2.40) можна використати у випадку багатошарової плівкової системи, яка складається із довільної кількості

однакових фрагментів (загальна товщина фЕД Equation.2 λ_g - СДВП, яка визначається межами кристалітів. Відповідно для ТКО вони одержали таке співвідношення:

$$(2.31)$$

де

Методом числового розрахунку на ЕОМ нами було показано, що при $\alpha_1 > \alpha_2$ множник K . З урахуванням цього співвідношення (2.31) спрощується до вигляду

$$(2.31')$$

а за умови $\alpha_1 < \alpha_2$ - до такого вигляду:

$$(2.31'')$$

Розрахунки показують, що формули (2.31) і (2.31'') збігаються з точністю до 10%, якщо виконується менш жорстка умова:

Для одержання даних про параметри електроперенесення (і) використовуються дві методики. Суть першої полягає в порівнянні експериментальних даних із розрахунковими згідно з співвідношеннями (2.30) і (2.31''). Величини та R , при яких відбувається максимальний збіг, вважаються параметрами електроперенесення. Суть методики, запропонованої нами, полягає в спільному розв'язанні рівнянь (2.31) та (2.31''), що дозволяє одержати розмірну залежність (від d або L) величини та R .

34.2 Лінеаризоване співвідношення

Другий напрямок спрощення рівняння (2.29) полягає в лінеаризації співвідношення для ТКО. Широкого розповсюдження набуло рівняння, запропоноване К.Тельє, А.Тоссе і К.Пішаром, яке має такий вигляд:

(2.32)

де $H(\alpha)$ - відома і протабульована функція, яка слабо змінюється при збільшенні параметра α : $H(0)=0,370$, а $H(10)=0,022$. Підкреслимо, що фізичний зміст β_g такий самий, як β_∞ .

34.3 Модель ізотропного розсіювання

Особливістю рівняння (2.32) є те, що воно може бути застосоване лише за умови $L > d$, що часто не виконується в реальних плівках. Крім цього, було помічено, що рівняння неефективно описує зовнішній ефект (наприклад, опрацьовуючи експериментальні результати за допомогою (2.32), можна одержати $p < 0$, що є нефізичним результатом). У зв'язку з цим К.Тельє, А.Тоссе і К.Пішар запропонували теоретичну модель ізотропного розсіювання носіїв електричного струму на межі зерен, яка може бути застосована і за умови $L < d$. Основні співвідношення цієї моделі можна подати в такому вигляді:

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

$$, \quad (2.33)$$

$$\frac{R}{1-R} \cong 0,97 \ln\left(\frac{1}{r}\right),$$

де r - коефіцієнт проходження електроном чи діркою межі кристалічного зерна.

Методика застосування співвідношень (2.32) та (2.33) для визначення параметрів електроперенесення буде викладена далі.

34.4 Тривимірна модель розмірного ефекту

Подальший розвиток теорії РЕ в електричних властивостях був здійснений також К.Тельє, А.Тоссе та К.Пішаром. Необхідність у цьому пов'язана з тією обставиною, що попередні моделі не повністю враховують реальну будову плівки (зокрема, анізотропію кристалітів). Найбільш загальною, але і найбільш складною є тривимірна модель РЕ. Вона розрахована не тільки на полікристалічні плівки, але й на такі, що задовольняють умову монокристалічності, тобто

(2.34)

що виконується при $r \approx 1$ та $p < 1$ і $\ll 1$.

У найзагальнішому вигляді основні співвідношення тривимірної моделі можна записати так:

(2.35)

де ; (індекси " p " і " m " позначають відповідно полікристалічні та монокристалічні плівки); та - відомі функції (при виконанні зазначеної вище умови монокристалічності).

Для порівняння співвідношень (2.35) з експериментальними даними необхідно їх лінеаризувати. Це досить легко зробити для зразків, які задовольняють умову монокристалічності

(2.36)

або у випадку монокристалічних зразків, коли виконуються досить жорсткі умови: $0,1 < \nu < 4$, $\mu > 0,1$ (оскільки відповідне співвідношення є аналогічним до (2.36) і має досить обмежене застосування, то ми його не наводимо).

Методом числового розрахунку нами було показано [15], що в інтервалі значень відношення . Тому при виконанні умови $\nu > 1$ та $\mu < 1$ можна записати

(2.37)

що аналогічно до рівняння (2.36).

34.5 Методика визначення параметрів електроперенесення

Методика визначення параметрів електроперенесення (λ_0 , p , r , R) така. Експериментальні результати необхідно подати у відповідній системі координат залежно від теоретичності моделі (рис. 2.10).

Порівняння формул (2.32), (2.33) та (2.37) з рисунком 2.6 свідчить про те, що тангенс кута нахилу прямих ліній дає величини (а), (б) та (в).

Знаючи при цьому величину відрізка, який відтинається на осі ординат, можна обчислити три із чотирьох зазначених вище параметрів електроперенесення. Зрозуміло, що при цьому повинні бути одержані дані про середні розміри кристалітів залежно від товщини плівки.

Рисунок 2.10 - Якісна залежність ТКО від товщини плівки в різних напрямних координатах: а - відповідно до співвідношення (2.32); б - (2.33); в - (2.37)

Досвід говорить про те, що, як правило, визначаються такі параметри, як p , r та R , а λ_0 одержується незалежними експериментальними методами або розраховується, виходячи із табличного значення добутку, який є своєю константою для кожного металу незалежно від температури. Враховуючи, що дані відносно величини дуже обмежені, можна наперед задатися величиною $p=0,1-0,2$, і тоді визначаються параметри λ_0 , r та R .

35 Термічний коефіцієнт опору двошарових плівок [16,17]

35.1 Особливості РЕ в електричних властивостях двошарових плівок

Основна відмінність РЕ в електропровідності двошарових плівок полягає в тому, що поряд з уже відомими механізмами розсіювання носіїв електричного струму (рис. 2.7) з'являється новий, пов'язаний із межею поділу двох шарів (рис. 2.11). З цією межею будуть пов'язані і макронапруження термічного походження, які також будуть впливати на електричні властивості.

Рисунок 2.11 - Схематичне зображення можливих варіантів розсіювання електронів на зовнішніх та внутрішніх поверхнях двошарової плівки і на межі кристалітів

Друга особливість полягає в тому, що середня довжина вільного пробігу носіїв електричного струму λ_{01} та λ_{02} може значно відрізнятися. У зв'язку з цим переходи носіїв із одного шару в інший (рис. 2.11, електрон 5) можуть суттєво впливати на величину опору. І, нарешті, дуже важливу роль відіграє співвідношення між товщинами d_1 та d_2 , оскільки в обох плівках окремо будуть виявлятися внутрішні й зовнішні розмірні ефекти.

35.2 Спрощення основного співвідношення Р. Дімміха

У попередніх теоретичних моделях РЕ в електропровідності одношарових плівок автори намагаються одержувати теоретичні співвідношення не для питомого опору, а для термічного коефіцієнта опору (ТКО), що пов'язано з його більш точним експериментальним вимірюванням. У випадку двошарової плівки це питання стає ще більш принциповим, оскільки вимірювання товщин d_1 і d_2 призведе до ще більшої похибки, а теоретичний розрахунок питомого опору за правилом паралельного з'єднання призводить до похибки через те, що це

правило не зовсім задовольняє випадок двошарової плівки. У зв'язку з цим і в теоретичній моделі Р.Дімміха розглядається залежність ТКО від товщин d_1 та d_2 . При цьому відхилення від правила паралельного з'єднання не стає принциповим, оскільки ТКО - це відносна величина, тобто .

Таким чином, теорія Р. Дімміха будується за стандартною схемою: записується співвідношення для ρ у вигляді

$$(2.38)$$

а потім береться похідна $d \ln \rho / dT$, яка дорівнює ТКО. Після цього розв'язується кінетичне рівняння Больцмана (2.21) з граничними умовами для двошарової плівки. У найбільш загальному випадку співвідношення Р. Дімміха має такий вигляд:

$$(2.39)$$

де - функція Фукса ($i=1,2$);

(m_i^* - ефективна маса електрона);

- відома функція параметра i кута підльоту φ електрона до поверхні плівки;

($\sigma = 1/\rho$ - питома провідність).

Для порівняння (2.39) з експериментальними даними нами було проведено спрощення цього рівняння [17]. Суть спрощення полягає в тому, що похідні можна з незначною похибкою прирівняти до нуля, а логарифмічні похідні, ($i \neq \kappa$) будуть приблизно дорівнювати нулю, якщо коефіцієнт проходження межі двох плівок (рис. 2.11, електрон 5) дорівнює нулю. Вони також будуть дорівнювати нулю навіть при проходженні електронами межі поділу, але за умови, що величина λ_{0i} змінюється до відповідного значення в даному шарі. При

зазначених умовах співвідношення (2.39) можна переписати у такому вигляді:

(2.39')

де похідні легко виражаються через експериментальні параметри (наприклад, i т.п.) або оцінюються теоретично, але це поступається в точності першому способу.

Нами була проведена апробація співвідношення (2.39') на прикладі різних двошарових плівок, враховуючи експериментальні дані (похідні $\partial F_i / \partial k_i$ та $\partial F_i / \partial i$ знаходилися графічним методом, виходячи із залежностей $\rho_{0i} / \rho_i = f(d_i / \lambda_{0i})$ та $\rho_{0i} / \rho_i = \varphi(L_i / \lambda_{0i})$). При відносно великих товщинах співвідношення (2.39') спрощується до вигляду

$$\beta \approx A_1 \cdot \beta_{01} + A_2 \cdot \beta_{02}. \quad (2.39'')$$

35.3 Порівняння з експериментом

Проведені розрахунки (таблиця 2.4) показують, що краща відповідність спостерігається при використанні параметра β_g , який більш точно відповідає електричним властивостям плівки (нагадаємо, що β_g - це ТКО масивного зразка з такими самими типом і концентрацією дефектів, як і в плівках).

Таблиця 2.4 - Експериментальні та розрахункові значення ТКО для двошарових плівок

лі- , кспоз-
вканм ерирах
ме ун

нтако-
льнві
і да-
да- ні
ні

		β_0 $\cdot 10^3, K^{-1}$	β_g $\cdot 10^3, K^{-1}$	β $\cdot 10^3, K^{-1}$	П о β_0	по β_g
--	--	-----------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	------------------	-----------------

0(C,50 ,50
r)

Cr/ Co	14 5			2,0 2	4, 90	1,8 0
-----------	---------	--	--	----------	----------	----------

5(C,60 ,20
r)

	75(Co) - -					
	Co/Cr 130	1,56	4,20	2,20	55(Cr) - -	
	80(Ni) 5,50	4,00		Ni/Co 135	2,00	5,70
3,90	55(Co) 6,60	3,20		50(Co) - -		
	Co/Ni 120	3,50	5,90	3,80	70(Ni) - -	

35.4 Макроскопічна модель

Оскільки мікроскопічна модель лише якісно узгоджується із експериментальними результатами, то нами був запропонований макроскопічний підхід, який дає можливість одержати прості співвідношення, що добре узгоджуються з експериментальними даними, і в зв'язку з цим здійснити прогноз електрофізичних властивостей.

Як і в попередньому випадку мікроскопічної моделі, в основу аналізу покладено перетворення співвідношення (2.38). Оскільки ТКО можна записати у вигляді , то, взявши похідну за температурою від натурального логарифма правої частини

(2.38), одержуємо

Після очевидної процедури (домножити і розділити послідовно

похідні на d_1 , d_2 , ρ_1 , d_2 , ρ_2 і d_1) одержуємо співвідношення для ТКО двошарової плівкової системи у найбільш загальному вигляді

,(2.40)

де - термічний коефіцієнт лінійного розширення i -го шару. Співвідношення (2.40) можна проаналізувати у двох граничних випадках:

а)

;

б)

Таким чином, якщо в одношаровій плівці ТКО монотонно збільшується з товщиною, виходячи на асимптотичне значення β_g , то в двошаровій плівці при збільшенні товщини d_2 верхнього шару ($d_1 = \text{const}$) величина β може збільшуватися (якщо) або зменшуватися (), виходячи на асимптотичне значення .

Співвідношення (2.40) можна використати у випадку багатошарової плівкової системи, яка складається із довільної кількості однакових фрагментів (загальна товщина ϕ

$L < d$. Основні співвідношення цієї моделі можна подати в такому вигляді:

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

, (2.33)

$$\frac{R}{1-R} \cong 0,97 \ln\left(\frac{1}{r}\right),$$

де r - коефіцієнт проходження електроном чи діркою межі кристалічного зерна.

Методика застосування співвідношень (2.32) та (2.33) для визначення параметрів електроперенесення буде викладена далі.

34.4 Тривимірна модель розмірного ефекту

Подальший розвиток теорії РЕ в електричних властивостях був здійснений також К.Тельє, А.Тоссе та К.Пішаром. Необхідність у цьому пов'язана з тією обставиною, що попередні моделі не повністю враховують реальну будову плівки (зокрема, анізотропію кристалітів). Найбільш загальною, але і найбільш складною є тривимірна модель РЕ. Вона розрахована не тільки на полікристалічні плівки, але й на такі, що задовольняють умову монокристалічності, тобто

(2.34)

що виконується при $r \approx 1$ та $p < 1$ і $\ll 1$.

У найзагальнішому вигляді основні співвідношення тривимірної моделі можна записати так:

(2.35)

де ; (індекси "p" і "m" позначають відповідно полікристалічні та монокристалічні плівки); та - відомі функції (при виконанні зазначеної вище умови монокристалічності).

Для порівняння співвідношень (2.35) з експериментальними даними необхідно їх лінеаризувати. Це досить легко зробити для зразків, які задовольняють умову монокристалічності

$$(2.36)$$

або у випадку монокристалічних зразків, коли виконуються досить жорсткі умови: $0,1 < \nu < 4$, $\mu > 0,1$ (оскільки відповідне співвідношення є аналогічним до (2.36) і має досить обмежене застосування, то ми його не наводимо).

Методом числового розрахунку нами було показано [15], що в інтервалі значень відношення . Тому при виконанні умови $\nu > 1$ та $\mu < 1$ можна записати

$$(2.37)$$

що аналогічно до рівняння (2.36).

34.5 Методика визначення параметрів електроперенесення

Методика визначення параметрів електроперенесення (λ_0 , p , r , R) така. Експериментальні результати необхідно подати у відповідній системі координат залежно від теоретичності моделі (рис. 2.10).

Порівняння формул (2.32), (2.33) та (2.37) з рисунком 2.6 свідчить про те, що тангенс кута нахилу прямих ліній дає величини (а), (б) та (в).

Знаючи при цьому величину відрізка, який відтинається на осі ординат, можна обчислити три із чотирьох зазначених вище параметрів електроперенесення. Зрозуміло, що при цьому

повинні бути одержані дані про середні розміри кристалітів залежно від товщини плівки.

Досвід говорить про те, що, як правило, визначаються такі параметри, як p , r та R , а λ_0 одержується незалежними експериментальними методами або розраховується, виходячи із табличного значення добутку, який є своєю константою для кожного металу незалежно від температури. Враховуючи, що дані відносно величини дуже обмежені, можна наперед задатися величиною $p=0,1-0,2$, і тоді визначаються параметри λ_0 , r та R .

Розділ 5 ТЕМПЕРАТУРНІ ЕФЕКТИ В ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ПЛІВОК

20 Температурна залежність питомого опору і ТКО в масивних зразках і особливості цієї залежності в тонких зразках [3,11,25]

Згідно з квантовою теорією металів опір провідників виникає в результаті розсіювання носіїв електричного струму (це в основному електрони провідності та незначна кількість дірок) на електронах, фононах, різних дефектах кристалічної будови.

Згідно з теорією Дебая-Грюнайзена (див., наприклад,[26]) для масивних зразків перехідних d -металів температурна залежність питомого опору виражається таким співвідношенням:

$$\rho_0(T) = \rho_{0z} + A \cdot T^2 + B \left(\frac{T}{\Theta_{0D}} \right)^3 \cdot j_3 \left(\frac{\Theta_{0D}}{T} \right) + C \left(\frac{T}{\Theta_{0D}} \right)^5 \cdot j_5 \left(\frac{\Theta_{0D}}{T} \right), \quad (2.54)$$

де ρ_{0z} - залишковий опір, який не залежить від температури і пов'язаний із розсіюванням носіїв електричного струму на дефектах решітки; A , B , C - коефіцієнти пропорційності, $j_i(\Theta_{0D}/T)$ - інтеграл Дебая; Θ_{0D} - температура Дебая для масивного зразка.

Доданок, пропорційний T^2 і пов'язаний із електрон-електронним розсіюванням, робить внесок у загальний питомий опір лише при $T < 10$ К. Доданки, пропорційні відповідно T^3 та T^5 , обумовлені розсіюванням s - електрона на фононі в d -зону або s -зону. На рисунку 2.14 подана якісна залежність питомого опору для масивних зразків.

Якщо розглядати питомий опір металевої плівки, то за аналогією з (2.54) можна записати

$$\rho(T) = \rho_3 + a \cdot T^2 + c \cdot \left(\frac{T}{\Theta_{0D}} \right)^3 \cdot j_3 \left(\frac{\Theta_{0D}}{T} \right), \quad (2.54')$$

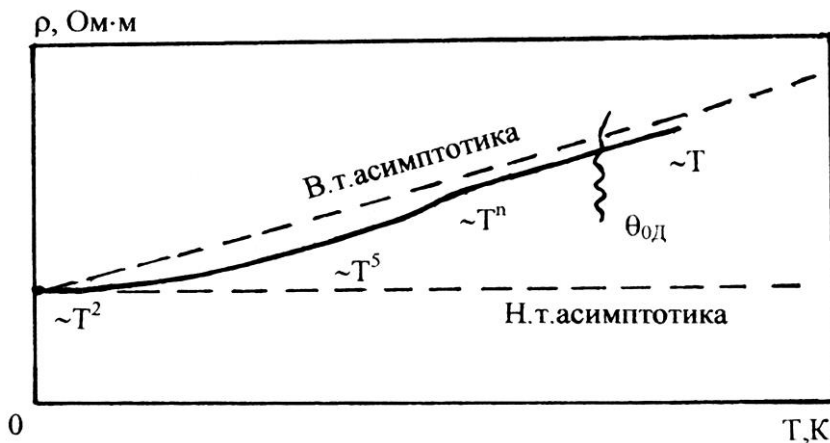


Рисунок 2.14 - Якісна температурна залежність питомого опору для масивних зразків перехідних *d*-металів

де враховано, що в тонких зразках (фольга, дроти, плівки) при низьких температурах закон $\rho_0 \sim T^5$ переходить у закон $\rho \sim T^3$, що дає можливість об'єднати моттівське *s-d* - розсіювання з *s-s* - розсіюванням в один доданок. Крім того, враховується, що температура Дебая в таких зразках відрізняється від Θ_{0D} .

У феромагнітних матеріалах (*Ni*, *Co*, *Fe*) з'являється доданок, пов'язаний з електрон-магнетонним розсіюванням

$$\rho_{e-m} \sim T^2, \quad (2.55)$$

який виявляє себе в області низьких та проміжних температур (до температури Кюрі) (рис. 2.15).

Таким чином, у цілому температурна залежність питомого опору тонких плівок суттєво відрізняється від аналогічної для масивних зразків. Якщо порівнювати абсолютні значення, то відмінність може бути дуже великою, оскільки $\rho/\rho_0 \sim 10-100$. Це пов'язано з тим, що в тонких плівках значно більша кількість дефектів, домішкових атомів та сумарна площа на межі зерен, які є додатковим механізмом розсіювання. Для характеристики температурної залежності опору плівок чи масивних зразків, як відомо, вводиться поняття термічного коефіцієнта опору (ТКО) β :

$$\beta_R = \frac{1}{R_n} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad \text{або} \quad \beta_\rho = \frac{1}{\rho_n} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta T},$$

де R_n, ρ_n - початкове значення опору та питомого опору. Легко показати, що $\beta_R = \beta_\rho$.

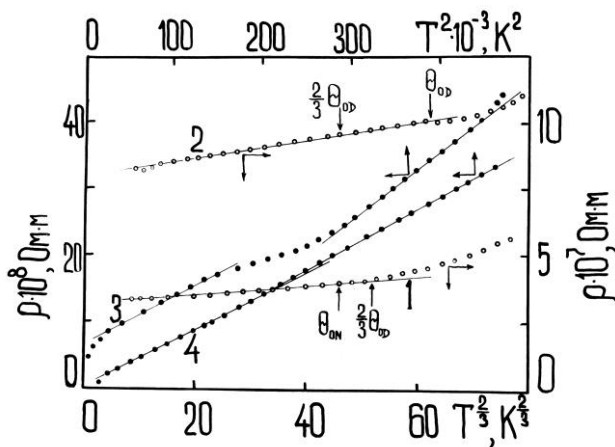


Рисунок 2.15 - Залежність питомого опору від температури в різних напрямних координатах для плівок *Cr* (1), *Mo* (2), *Ni* (3) та масивних зразків *Ni* (4)

У зв'язку з тим, що R_n, ρ_n знаходяться в знаменнику, величина ТКО в плівках значно менше порівняно з масивними зразками, хоча і в тому, і в іншому випадку він монотонно зменшується в міру підвищення температури згідно з законом $\beta \sim T^{-1}$. Слід також мати на увазі, що в чистих металевих чи плівкових зразках ТКО завжди більше нуля. Але при одержанні плівки в незадовільних вакуумних умовах або коли вона електрично не суцільна, її ТКО виявляється від'ємним. З цим фактом не слід пов'язувати який-небудь фізичний ефект, крім технологічних умов або структурного стану плівки. Крім цього, необхідно врахувати те, що співвідношення (2.53) і (2.54) описують температурну залежність питомого опору неферромагнітних зразків у найзагальніших рисах. Тому вона не враховує особливостей, які мають місце в точках магнітних переходів (Θ_C, Θ_N - температура Кюрі та Нееля відповідно), а також при температурі Дебая.

Експериментальному дослідженню температурної залежності $\rho(T)$ та $\beta(T)$ присвячено незначну кількість робіт, хоча питання стає принциповим при конструюванні елементів мікросхем. Детальні дослідження температурних ефектів у плівках *Cr* (ОЦК-решітка), *Sc* і *Re* (ГЦП-решітка) та *Ni* і *Co* (ГЦК-решітка) наведені в роботах [25, 27]. Далі розглянемо найбільш характерні особливості цих ефектів.

Якщо порівняти залежності $\rho(T)$ і $\rho_0(T)$ для плівок ОЦК-металів, то в плівках з'являються особливості при $T \cong 2/3\Theta_{0D}$ і Θ_{0D} . В температурних інтервалах (150-420) K (*Mo*) і (80-470) K (*Cr*) залежність $\rho(T)$ спрямляється в координатах $\rho - T^{2/3}$, а при більш високих температурах стає лінійною (для плівок *Cr* при $T \geq 2/3\Theta_{0D}$, для *Mo* і *W* при $T \geq \Theta_{0D}$), як і в масивних зразках

(рис. 2.15). Для плівок *Re* залежність $\rho(T) \sim T^{2/3}$ спостерігається в інтервалі $80\text{--}470\text{ K}$ і стає лінійною, як і для плівок *Mo*, при $T > \Theta_{0D}$. Для плівок *Sc* при $T \leq 2\Theta_{0D} = 460\text{ K}$ $\rho \sim T^n$ ($n \approx 0,50\text{--}0,60$), а починаючи з 460 K стає лінійною. Підкреслимо, що залежність $\rho(T) \sim T^{2/3}$ є загальною для всіх плівок перехідних неферомагнітних металів. Вона відображає характер високотемпературної електрон-фононної взаємодії в тонких плівках і ні в якому разі її не слід пов'язувати з яким-небудь новим механізмом розсіювання електронів. Для плівок *Co* в температурному інтервалі $\Delta T \approx 650\text{--}200\text{ K}$ та *Ni* в інтервалах $\Delta T_1 \cong \Theta_{0D} - 470\text{ K}$ і $\Delta T_2 \cong 390\text{--}140\text{ K}$ спостерігається квадратична залежність, але кутові коефіцієнти цих залежностей у координатах $\rho - T^2$ для плівок і масивних зразків відрізняються. Ця залежність не пов'язана з розмірними ефектами, а є наслідком електрон-магнетонної взаємодії. Слід відмітити, що в плівках *Co* при $T < 200\text{ K}$ спостерігається кубічна від температури залежність питомого опору в повній відповідності до співвідношення (2.54).

Аналізуючи це питання, приходимо до висновку, що всі особливості температурної залежності питомого опору більш яскраво виявляють себе на залежності від температури β або похідної $\partial\rho/\partial T$.

42 Температурна залежність коефіцієнтів тензочутливості [19,22]*

Одним з найменш вивчених питань у фізиці тонких плівок є питання про температурну залежність коефіцієнтів тензочутливості. Виходячи з загальних міркувань зрозуміло, що вони повинні збільшуватися в міру підвищення температури. За нашими даними, одержаними на прикладі плівок хрому, ця залежність лінійна і ніяких особливостей в точках, про які мова

* Цей підрозділ підготовлений аспірантом С.І. Проценком

йшла у попередніх підрозділах, не спостерігається. Більш вивченим є питання про взаємний зв'язок термічних коефіцієнтів тензочутливості β_{γ_l} і β_{γ_t} та опору. Для одержання відповідного співвідношення необхідно скористатися означенням ТКТ

$$\beta_{\gamma_l} = \frac{1}{\gamma_l} \left(\frac{\partial \gamma_l}{\partial T} \right)_{\varepsilon}, \quad \beta_{\gamma_t} = \frac{1}{\gamma_t} \left(\frac{\partial \gamma_t}{\partial T} \right)_{\varepsilon} \quad (2.56)$$

та формулами (2.42) і (2.43). Взявши похідну за температурою, одержуємо

$$\begin{aligned} \beta_{\gamma_l} &= \frac{1}{\gamma_l} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} + 1 + 2\mu_f \right) = \frac{1}{\gamma_l} \left(-\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_l \partial T} \right), \\ \beta_{\gamma_t} &= \frac{1}{\gamma_t} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} - 1 - \mu_f \right) = \frac{1}{\gamma_t} \left(-\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_t \partial T} \right). \end{aligned}$$

Ці співвідношення перетворюються до вигляду

$$\begin{aligned} \beta_{\gamma_l} &= \frac{1}{\gamma_l} \left(-\beta \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial \rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_l \partial T} \right) = \\ &= \frac{\gamma_l - 1 - 2\mu_f}{\gamma_l} \left(-\beta + \frac{1}{\gamma_l - 1 - 2\mu_f} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_l \partial T} \right), \\ \beta_{\gamma_t} &= \frac{1}{\gamma_t} \left(-\beta \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_t} \frac{\partial \varepsilon_t}{\partial \rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_t \partial T} \right) = \\ &= \frac{\gamma_t + 1}{\gamma_t} \left(-\beta + \frac{1}{\gamma_t + 1} \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_t \partial T} \right). \end{aligned} \quad (2.57)$$

де величина $1/\rho \cdot (\partial\rho/\partial\varepsilon)_T$ подана як $\gamma_l - (2\mu_f + 1)$ та $\gamma_t + 1$ для поздовжньої та поперечної тензочутливості, а $d\mu_f/dT = 0$.

За умови, що γ_l і $\gamma_t \geq 10$, рівняння (2.57) спрощується до вигляду

$$\beta_{\gamma_l} \cong -\beta + \frac{1}{\rho\gamma_l} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial\varepsilon_l \partial T}, \quad \beta_{\gamma_t} \cong -\beta + \frac{1}{\rho\gamma_t} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial\varepsilon_t \partial T}, \quad (2.57')$$

що дозволяє легко визначити дуже важливу величину $\frac{\partial^2 \rho}{\partial\varepsilon \partial T}$, яка характеризує поведінку тензодатчика в умовах змінних температур та деформацій. Відмітимо, що формули (2.57) і (2.57') більш точні у порівнянні із співвідношенням 3. Мейксіна [19] $\beta_{\gamma} \approx -\beta$. Таблиця 2.7 дає уявлення про величини β_{γ} , β та $\frac{\partial^2 \rho}{\partial\varepsilon_l \partial T}$ для деяких плівок тугоплавких металів.

Таблиця 2.7 - Параметри тензочутливості для полікристалічних та аморфних плівок (T=300 K)

Плівка	$\beta \cdot 10^3, K^{-1}$	γ_l	$\beta_{\gamma_l} \cdot 10^3, K^{-1}$	$\frac{\partial^2 \rho}{\partial\varepsilon_l \partial T}, \frac{Om \cdot m}{K}$
Cr (полікр.)	0,70	2,0	6,0	$4,5 \cdot 10^{-9}$
Mo (полікр.)	-0,09	13,5	9,9	$11,4 \cdot 10^{-9}$
Mo (аморф.)	-0,20	36,6	10,6	$38,0 \cdot 10^{-8}$

Слід зазначити, що відповідні величини для поперечної тензочутливості лише незначно відрізняються від наведених у таблиці 2.7 значень.

Співвідношення (2.57) і (2.57') дозволяють також проаналізувати питання про температурну залежність γ_l і γ_t .

Спочатку розглянемо випадок металевої полікристалічної плівки, для якої $\beta > 0$ і $\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} > 0$. У цьому випадку β_{γ_i} буде більше нуля за умови

$$\frac{1}{\rho \gamma_i} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} > |\beta|,$$

яка, виходячи із даних таблиці 2.7, може мати місце при $\rho \sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Ом·м, тобто майже завжди.

У випадку аморфних, нанокристалічних або напівпровідникових плівок, для яких є характерною від'ємна величина β , $\beta_{\gamma_i} > 0$ за умови

$$\frac{1}{\rho \gamma_i} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} > |\beta| \text{ і } \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} > 0.$$

Поряд з цим, $\beta_{\gamma_i} < 0$ за умови $\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} < 0$.

У тому випадку, коли $\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} < 0$, $\beta_{\gamma_i} < 0$ лише за умови

$$\frac{1}{\rho \gamma_i} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} < |\beta|. \text{ Якщо буде мати місце обернена нерівність,}$$

тобто $\frac{1}{\rho \gamma_i} \cdot \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T} < |\beta|$, то β_{γ_i} буде мати додатну величину.

Із проведеного аналізу можна зробити висновок, що при збільшенні температури найбільш ймовірним є збільшення γ_i у металевій плівці і відповідно зменшення в аморфних, нанокристалічних та напівпровідникових плівках.

Завершуючи розгляд питань, пов'язаних із тензоефектом, підкреслимо таке.

На даний час тензочутливість вивчалася на прикладі тонких плівок: *Au, Pd, Pt, Co, Ni, Al, Sb, Te* [19]; *Cr, Mo, W, Co, Ni, Cr/Co, Ni/Co* [22-24] та деяких інших. Очевидно, що вони одержали б широке застосування як тензодатчики, якби мали стабільні та відтворювані параметри. Штучне старіння плівок у процесі термообробки дещо покращує властивості, але не вирішує проблеми. Стабільність тензоефекту зростає, якщо на плівку нанести тонкий шар окису кремнію або, навпаки, плівку конденсувати на шар Al_2O_3 , одержаний ВЧ катодним розпиленням. Хоча це також не вирішує проблему стабільності та відтворюваності результатів.

Розділ 6 ЗАСТОСУВАННЯ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК

Галузі застосування металевих плівок такі широкі та численні, що можна говорити про новий технологічний напрям - плівкове матеріалознавство. Це, перш за все, широке застосування в мікромініатюризації радіоелектронної апаратури: в циліндричних та дискових опорах для коаксіальних систем та плоских опорах для хвильових систем, болометрах та термоперетворювачах, чутливих тензодатчиках, застосування магнітних плівок у логічних та запам'ятовуючих пристроях, у плівковому приладобудуванні та багатьох інших технічних напрямках прикладного характеру. У виробництві тонкоплівкових елементів і схем застосовуються плівки товщиною від десятків нанометрів до декількох мікрометрів. Спільне виготовлення одночасно багатьох елементів (опори, конденсатори, індуктивності, контакти і т.п.) знижує їх собівартість, не потребуючи стадії монтажу елементів. Сучасний етап розвитку мікроелектроніки характеризується широким застосуванням інтегральних мікросхем (ІМС). Їх розробка та впровадження дозволило створити велику інтегральну схему (ВІС) з високим ступенем інтеграції та ускладнення функцій. На основі ВІС були розроблені ЕОМ, основним елементом яких став мікропроцесор.

Перші мікросхеми, створені в 70-х роках, займали декілька друкованих плат. Потім з'явилися надвеликі інтегральні схеми (НВІС), і мікроелектроніка одержала застосування не тільки в ЕОМ, але й в інших технічних пристроях.

Коротко охарактеризуємо шляхи впровадження металевих плівок у мікроелектроніку.

43 Резистори на основі металевих плівок [28, 29]

Вперше патент на використання тонкої металевої плівки як резистора одержав англієць Ф.Крюгер у 1919 р. З того часу вони успішно конкурують із масивними резисторами, які мають

розміри, менші за 130 мкм (лише прецизійні резистори з розмірами 130-260 мкм економічно вигідні порівняно з плівковими). Плівкові резистори можуть виготовлятися як в дискретному вигляді, так і в інтегральних схемах.

При виготовленні резисторів найбільш часто використовуються плівки, які мають поверхневий опір $R_{\square}=10-1000 \text{ Ом}$ (зауважимо, що $R_{\square}$ - це опір зразка, в якого довжина l дорівнює ширині a , і тому $R_{\square}=\rho/d$). Крім відповідного значення R , плівка повинна мати малий ТКО (менше 10^{-4} K^{-1}), а також бути досить стабільною. Будь-яка зміна опору в процесі роботи не повинна перевищувати допустиме значення. І, нарешті, технологія одержання резисторів повинна забезпечувати їх прийнятну ціну.

Узагальнюючи матеріал розділу 4, можна зазначити такі причини великого опору металевих плівок:

- розмірні ефекти Фукса-Зондгеймера та Маядаса-Шацкеса в електропровідності та ТКО (але при виготовленні резисторів рідко використовуються лише ці ефекти);
- плівка може мати домішки та дефекти кристалічної будови в значно більшій кількості порівняно з рівноважними, що обумовить низьке значення ТКО і високе значення опору (для порівняння зазначимо, що дислокації, вакансії, атоми проникнення, межа зерен та рівноважні домішки дають додатковий питомий опір: $0,1 \cdot 10^{-8}$; $0,5 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-8}$; $40 \cdot 10^{-8}$ та $180 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ відповідно);
- двофазні плівки (металокерамічна та типу "метал-діелектрик"), в яких провідна компонента розчиняється в діелектричному розчині;
- плівки з малою густиною (пористі) мають високий опір і малий ТКО, але їх необхідно захищати від швидкого окислення в зв'язку з тим, що вони мають велику площу поверхні;
- шаруваті плівки, в яких окремі шари мають різний за знаком ТКО; в результаті такого сполучення одержуються резистори з великим опором і низьким ТКО;

- нові кристалічні структури з низькою концентрацією носіїв електричного струму (широковідомий приклад такої структури β -Ta).

Для виготовлення резисторів застосовуються сплави, металеві системи - кермети та напівпровідники.

Найкращим сплавом вважається ніхром (80% Ni+20% Cr). Величина R таких плівок змінюється в межах 5-400 Ом/□, а ТКО - в межах $(-100-200) \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Здійснювалися спроби одержати плівки з більш питомим опором порівняно з ніхромом. З цією метою атоми Ni замінялися атомами Si, в результаті чого величина ТКО набувала значення $\pm 5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

У зв'язку з проблемою контролю складу сплаву завжди більш перспективними резисторами вважалися монометалеві. Але на даний час лише танталові плівки широко використовуються для виготовлення резисторів, оскільки їх електричні властивості кращі порівняно з плівками інших тугоплавких металів (Ti, Hf, Mo, W, Re, Cr та ін.). На рис. 2.16 наведені електрофізичні властивості танталових плівок залежно від умов конденсації.

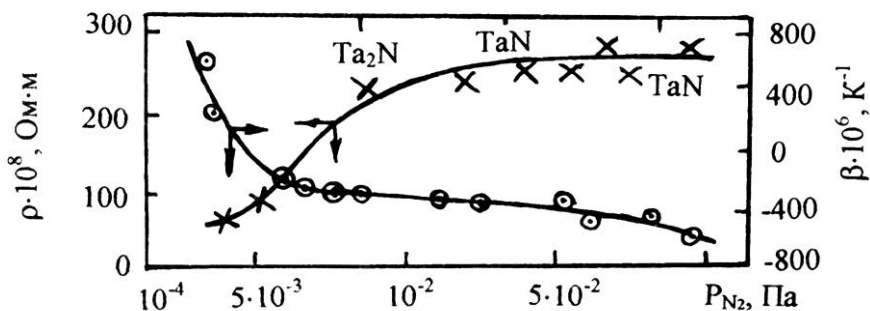


Рисунок 2.16 - Вплив азоту на питомий опір та ТКО танталових плівок

Із великої кількості комбінацій метал-діелектрик, вивчених у плівковому стані, найбільш успішних результатів досягнуто в

системі $Cr-SiO$. У цьому керметі питомий опір і ТКО залежно від концентрації SiO змінюються в межах $(80-6000) \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ та $(-800-100) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Були вивчені й інші кермети ($Cr-MgF$, $Au-SiO$, $Pt-TaO$, $Au-WO$, $Au-TaO$), але вони не забезпечують діапазону опорів і стабільності системи $Cr-SiO$.

44 Тонкоплівкові конденсатори [30]

Технологія тонкоплівкових ІС передбачає формування на діелектричних підкладках великої кількості резисторів, конденсаторів та з'єднань. У конденсаторах використовуються ті плівки, які мають хімічну і температурну стабільність. Найбільш широко використовуються діелектричні плівки для конденсаторів TaO (діелектрична стала $\epsilon=25$), Al_2O_3 (9), SiO (6), SiO_2 (4) та ін. На рисунку 2.17 показана схематична будова танталового конденсатора (основний тип).

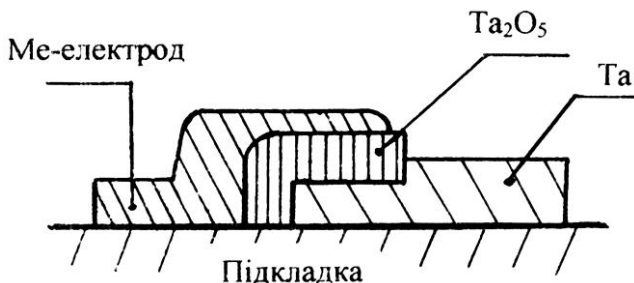


Рисунок 2.17 - Основний тип танталового конденсатора

В інших типах конденсаторів замість TaO можуть використовуватись Mn_2O_3 , MnO_2 , SiO . Як металевий електрод (верхньої обкладки) використовуються плівки Au , Pd , Sb , Gd , Fe , In , Al та ін. В їх комбінації з діелектричною плівкою Ta_2O_5 напруженість електричного поля пробою $E = U_{np}/d$ (U_{np} - напруга пробою конденсатора, d - товщина діелектрика) складає величину $(0,68-4,12) \cdot 10^8 \text{ В/м}$ при вимогах 10^7-10^9 В/м .

Дуже важливою характеристикою готового конденсатора є його стабільність при дії напруги, температури і вологості. Для з'ясування цього проводяться відповідні дослідження.

45 Надпровідні плівки і пристрої на їх основі [31]

У 1956 році Д.Бак запропонував пристрій кріотрон, який можна використовувати як обчислювальний елемент. Він складається з танталового надпровідного елемента (вентиль), який оточений соленоїдом із ніобієвої дротини. Танталовий провідник може бути виведений із стану надпровідності магнітним полем, яке утворюється за допомогою ніобієвого соленоїда. Аналіз показав, що вентиль можна виготовляти у вигляді тонкої плівки, і вже в 1959 році В.Ньюхауз та Й.Бремер сконструювали тонкоплівковий кріотрон. У ньому за соленоїд використовувалася плівка олова, яка ізолювалася від вентильної плівки прошарком *SiO*.

Якщо вентиль кріотрона міститься в середній точці переходу від надпровідного до нормального стану, то незначне збільшення керуючого струму може обумовлювати значну зміну струму або напруги через вентиль. Така багатоскладна система дозволяє підсилювати струм, який протікає через вентиль.

Деякі властивостей кріотрона дозволяють використовувати його як перемикальний або запам'ятовуючий і логічний пристрій.

Можна навести ще цілий ряд прикладів застосування надпровідних плівок для створення різних пристроїв. Один із них - болометр. Болометр на основі плівки олова на слюді має чутливість 10^{-12} Вт. Широке застосування мають комірки пам'яті на основі переходу Джозефсона.

46 Плівкові сенсори [33-35]

Датчики у широкому розумінні цього слова – це основні вузли електронної схеми для вимірювання неелектричних величин, які розміщуються безпосередньо біля об'єкта.

Техніка конструювання та застосування датчиків (її називають ще сенсорикою) розвинулась у самостійний напрямок вимірювальної техніки. Оскільки основні вимоги до датчика – мініатюрність, низька ціна, механічна міцність, то техніка їх виготовлення така сама, як і при виготовленні напівпровідникових інтегральних схем (тонко- і товстоплівкові технології виготовлення датчиків сумісні з мікроелектроникою).

Плівки Pt та Ni використовуються як датчики температури. Датчики тиску (барометри) виготовляються із пластини Si із витравленою мембраною, на яку наноситься тензорезистивний елемент методом імплантації або конденсації.

Плівкова система Ti/Si використовується як сенсор аміаку. На основі монофазних плівок $TiO_{0,2}$, $TiO_{0,5}$, $TiO_{0,7} - TiO_{1,3}$, $TiO_{1,4}$ реалізовані шаруваті МОН- та МОМ-структури.

Плівкова система $Au/SnO_2/Au$ у вигляді конденсатора використовується як датчик вологості на основі вимірювання ємності із сухим або вологим діелектриком SnO_2 . Плівки SnO_2 стають чутливими до вологості після відпалювання їх в атмосфері кисню або без відпалювання методом низькотемпературного формування газочутливого шару.

Принцип роботи датчика загазованості оксидом азоту базується на зміні коефіцієнта пропускання в результаті окислення плівкової системи $A^I Bi(Ge)C^{VI}$, де A^I - Li , K , Rb ; C^{VI} - S , Se .

Плівкова система $Pt/LaF_3/SiO_2/SiC$ успішно застосовується для реєстрації хлорофторовуглеців (фріонів).

Відомо, що низькорозмірні органічні матеріали знайшли успішне застосування в тензосенсориці, оскільки їх коефіцієнти тензочутливості мають величину 100-1000. Але суттєвим недоліком є те, що вони, як і напівпровідникові тензодатчики, мають надзвичайно низьку термічну стабільність.

У зв'язку з цим як високотемпературні тензодатчики більш ефективно використовувати багат шарові плівкові структури на основі *Cr*, *Ni* та інших металів. Коефіцієнт тензочутливості в останньому випадку має величину порядку 10. Такі плівкові тензодатчики знайшли застосування поряд із рпн-діодом як датчики переміщень.

47 Радіоізотопні прилади та інші застосування

Цілий ряд радіоізотопних приладів (мішені нейтронних генераторів, датчики вакууму, нейтралізатори статичної електрики, генератори уніполярних іонів), як основний елемент пристрою використовують 5-мікронну титанову, скандієву чи плівку іншого лужного хімічного елемента, яка насичена дейтерієм чи тритієм і здатна випромінювати електрони (β -частинки), іони (α -частинки), нейтрони. Останні випромінюються в нейтронних генераторах при опроміненні мішені (плівки) потоком високоенергетичних іонів. Плівки лужних елементів використовуються тому, що вони здатні сорбувати велику кількість атомів водню, дейтерію чи тритію (до 2 атомів водню на атом-сорбент), але це призводить до розтріскування плівки, відлущування її від підкладки, що, в свою чергу, веде до радіоактивного забруднення навколишнього середовища та опромінення персоналу. Для боротьби з цими явищами, збільшення адгезії плівки-сорбента було запропоновано напилювати її термоіонним методом, проте одержані термоіонні плівки були більш щільні і гірше сорбували ізопои водню, тому технологію плівки ускладнили: спочатку на підкладку напилявся високоадгезійний шар металу-сорбента з іонним бомбардуванням до товщини плівки близько 50 нм, а потім іонне бомбардування припинялося і напилялась термічна плівка (без іонізації) до товщини 5 мкм. Після цього плівка насичувалась потрібним ізотопом водню, але вона вже не відлущувалась, бо утримувалась високоадгезійним шаром. Розроблена така

технологія в науковому центрі “Інститут ядерних досліджень” НАН України.

У електротехніці, радіотехніці, електроніці при виготовленні контактів до високотемпературних надпровідників, діамантів, напівпровідників доводиться надійно присєднувати металевий провідник до діелектрика. Найпростіше це зробити застосовувавши плазмовий випарник з випаровуванням анода, який генерує прискорений компенсований потік іонів металу, що проникають углибину підкладки і забезпечують адгезію плівки, до якої присєднують дріт чи інший провідник.

Якщо такої можливості не існує, то можна взяти будь-який плазмовий випарник, над ним помістити діелектричну підкладку, яка по периферії плазмового потоку оточена металевим притискувачем під високим від’ємним потенціалом (3-10 кВ), і напилити тонку плівку. Як тільки її товщина досягне появи провідності вздовж плівки, остання набуде потенціалу притискувача і почне інтенсивно бомбардуватись іонами, які прострілюватимуть плівку і проникатимуть у діелектричну підкладку, формуючи високоадгезійний перехідний шар між плівкою і підкладкою та розпорошуючи плівку. Таким чином можна розпорошити всю плівку, але перехідний шар в підкладці залишиться, тому після цього потенціал притискувача знижують до мінус 100-200 В і знову напилюють термоіонну плівку, яка добре буде утримуватись на діелектрику. До такої плівки можна припаяти довільний провідник чи витравити з неї потрібну конфігурацію металу на діелектрику, що й вирішує кінцеве завдання металізації. Розроблена ця технологія в науковому центрі “Інститут ядерних досліджень” НАН України.

Більш складна термоіонна технологія формування багаточислових контактів до напівпровідникових приладів розроблена в державному науково-виробничому об’єднанні “Оріон” (м.Київ).

Відомо, що нітрид титану має золотистий блиск. Це широко використовується в декоративних покриттях художніх виробів, побутових виробів (склянки, ложки, виделки, ручки дверей),

захисних покриттях бань церков (зокрема на банях Михайлівського золотоверхого собору у Києві), протезування зубів і внутрішніх органів людини. Щоб протези зубів мали природний колір використовують варіації суміші покриття TiN (золоте), та TiO_2 (біле). Для антисептичності клапанів серця використовуються діамантові плівки, відомі радіаційно стійкі лазерні дзеркала, рентгеношаблоні та ін.

Список літератури

1. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты.- М.: Атомиздат, 1979. - 264 с.
2. Проценко И.Е. Тонкие металлические пленки в науке и технике.- Киев: Знание, 1988.- N12.-С.11-12.
3. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. - Москва: Мир, 1972. - 435 с.
4. Радушкевич Л.В. Курс термодинамики. -Москва: Просвещение, 1971. - С.32 - 198.
5. Біленко І.І. Фізичний словник. -Київ: Вища школа, 1979. -336 с.
6. Бублик А.И., Пинес Б.Я. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках // Доклады АН СССР. -1952. -Т.87.- С. 215 - 218.
7. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. - Харьков: ХГУ, 1961. -315 с.
8. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под редакцией Г.В. Самсонова. -Киев: Наук. думка, 1965. -87 с.
9. Гладких М.Т., Песін А.І., Проценко І.Ю., Чекарев М.А. Зміна параметра ґратки тонких плівок ванадію і хрому // УФЖ.- 1973. -Т.18, №2. - С. 208 - 212.
10. Горчаков В.И., Нагаев Э.Л., Чижи́к С.П. Сжимает ли давление Лапласа физические тела // ФТТ. -1988. - Т.30, Вып.4. - С. 1068 - 1075.
11. Майссел Л.И. Электрические свойства металлических пленок // Технология тонких пленок. /Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. - Москва: Сов. радио,1977.- Т.2.- С. 305 - 344.

12. Шермергор Т.Д. О кинетических процессах в неоднородных тонких пленках / К.Л. Чопра. Электрические явления в тонких пленках. - Москва: Мир, 1972. - С. 411 - 416.
13. Tellier C.R., Tosser A.J. Size effects in thin films. Ch.1.- A.-O.-N.Y.: ESPS, 1982.- 151 p.
14. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Шамония В.Г. Исследование электрических свойств тонких пленок хрома и скандия // УФЖ.- 1982.- Т. 27, №9.- С. 1343 - 1349.
15. Проценко И.Е. Расчет параметров электропереноса тонких поликристаллических пленок металлов // Изв. вузов. Физика.- 1988. - №6. - С.42 - 47.
16. Dimmich R. Electrical conductance and temperature coefficient of resistivity of double-layer films // Thin Solid Films. -1988. - V.158, №1. - P. 13-24.
17. Кузьменко А.І., Проценко І.Ю., Чорноус А.М. Апробація моделі Дімміха для електропровідності двошарових металевих плівок // Наукові праці Сумського державного педінституту. Серія. Фізика твердого тіла.- Суми: СДПІ, 1993. - С. 29 - 34.
18. Проценко И.Е., Смолин М.Д., Яременко А.В. и др. Температурная зависимость удельного сопротивления тонких пленок переходных d-металлов // УФЖ. 1988.-Т.33, №6.-С. 875 - 880.
19. Мейксин З.Г. Несплошные керметные пленки // Физика тонких пленок.- Москва: Мир,1978.- Т.7.- С. 106 - 179.
20. Tellier C.R., Tosser A.J. Size effects in thin films. Ch.2.- A.-O.-N.Y.: ESPS, 1982.- P. 251 -286.
21. Петренко С.В., Проценко И.Е., Смолин М.Д. Исследование тензочувствительности тонких пленок хрома и молибдена // Изв. вузов. Физика.- Томск, 1987. Рукопись депонирована 16.11.1987, №9128.- В 87.- 11 с.
22. Петренко С.В., Проценко И.Е., Шамония В.Г. Эффект тензочувствительности в дисперсных металлических пленках // Металлы.- 1989. - № 1. - С. 180-186.

23. Кузьменко А.И., Петренко С.В., Проценко И.Е. Эффект тензочувствительности в двухслойных пленках переходных металлов // ВАНТ. Серия. Ядерно-физические исследования.- 1994. - №2(10).- С. 87-89.
24. Проценко И.Е., Черноус А.Н. Тензочувствительность одно- и двухслойных пленок на основе хрома, никеля и кобальта // Металлофизика и новейшие технологии. - 1994.-Т.16, №12.- С.18-23.
25. Лобода В.Б., Проценко И.Е., Смолин М.Д., Яременко А.В. Исследование размерных и температурных эффектов в тонких пленках переходных металлов // УФЖ. - 1985. - Т.30, №5.- С.435-440.
26. Ермолаев А.М., Проценко И.Е. Электронная теория вещества.- Сумы: СГПИ, 1988.- 187 с.
27. Проценко И.Е., Смолин М.Д. Шамоня В.Г., Яременко А.В. Размерная и температурная зависимость электросопротивления пленок кобальта в области промежуточных температур // УФЖ.- 1984.-Т.26, №6.- С.920 - 925.
28. Технология толстых и тонких пленок / Под ред. А.Рейсмана, К.Роуза.- Москва: Мир, 1972.- 173 с.
29. Майсел Л.И. Тонкопленочные резисторы // Технология тонких пленок. /Под ред. Л.Майссела, Р. Глэнга.- Москва: Сов. радио, 1977.- Т.2.- С. 623 - 665.
30. Герштенберг Д. Тонкопленочные конденсаторы // Технология тонких пленок. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга.- Москва: Сов. радио, 1977.- Т.2.- С. 623-665.
31. Джойнсон Р.Э. Тонкие сверхпроводящие пленки и устройства на их основе // Технология тонких пленок. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга.- Москва: Сов. радио, 1977.- Т.2.- С.666-722.
32. Блех А., Селло Х., Грегор Л.В. Тонкие пленки в интегральных схемах // Технология тонких пленок. / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга.- Москва: Сов. радио, 1977.- Т.2.- С.724-753.
33. Виглеб Г. Датчики.- Москва: Мир, 1989.- 196 с.

34. Зыман З.З., Глушко В.И. Получение и структура пленок TiO_x ($1,3 \leq x \leq 1,6$) // Поверхность.- 1986.- №5.- С.110-113.
35. Иевлев В.М., Бугаков А.В., Трофимов В.И. Рост и субструктура конденсированных пленок.- Воронеж: ВГТУ, 2000.- 386с.