МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТЕФАНИКА»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Строганов Олег Вікторович

УДК 539.216; 546.3

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ПІДШАРІВ ГЕРМАНІЮ НА СТРУКТУРУ ТА ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ МІДІ, ЗОЛОТА ТА СРІБЛА

Спеціальність 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень.
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ О.В. Строганов

Науковий керівник: Стасюк Зиновій Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор

ЛЬВІВ – 2018

АНОТАЦІЯ

Строганов О. В. Вплив підшарів германію на структуру та явища перенесення заряду в тонких плівках міді, золота та срібла. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018. – ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2018.

В роботі викладено результати дослідження можливості приготування в умовах надвисокого вакууму дрібнокристалічних плівок золота, міді і срібла із бажаною структурою та передбачуваними електропровідністю і оптичними параметрами. Керування величиною середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках здійснено з сумісним використанням методики «замороженої конденсації» пари термічно випаруваного металу, сурфактантних підшарів ґерманію, які послаблюють явище коалесценції зародків кристалізації металевої фази, і температурної стабілізації свіжонанесеного шару металу при температурах близьких до межі першої температурної зони $T_1 \leq 0{,}3T_{\text{пл.}}$ моделі структурних зон Мовчана-Демчишина.

З результатів дослідження електричних властивостей плівок металів встановлено взаємозв'язки між особливостями структури плівок (середніми лінійними розмірами кристалітів) і порогом протікання струму в плівках d_{c}. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок пояснено в діапазонах товщин плівок, що відповідають режимам дифузного, квазібалістичного та балістичного перенесення заряду з допомогою виразів сучасних теорій розмірних явищ. Вибрано оптимальний варіант поєднання теорій для надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в діапазоні товщин, що відповідають металевому характеру провідності плівок. В результаті дослідження розмірних та спектральних залежностей коефіцієнтів відбивання, пропускання та поглинання плівок металів вивчено розмірні залежності оптичної перколяційної товщини плівок та динамічної електропровідності плівок.

У першому розділі роботи здійснено огляд публікацій, пов’язаних з проблематикою роботи, зроблено висновки щодо методик експериментального дослідження плівок та можливих теоретичних моделей, придатних для пояснення фізичних властивостей плівок золота, срібла та міді. Обговорено проблему використання підшарів субатомної товщини слабопровідних поверхневоактивних речовин (Ge, Si та інших) для зменшення впливу явища коалесценції на структуру плівок металів та розробки методик керування розмірами кристалітів у режимі «quench-prepared» (заморожено препарованих) плівок металів.

Аналіз сучасних модельних уявлень про перенесення заряду в електричносуцільних металевих плівках здійснено з метою вибору теорій, які найбільш придатні для опису електропровідності плівок золота, срібла та міді з врахуванням особливостей мікроструктури плівок.

З метою пояснення електропровідності електричносуцільних плівок в режимах квазікласичного ($\lambda \geq d$) та балістичного ($\lambda >> d$) перенесення заряду проаналізовано сукупність теоретичних робіт, присвячених квантовому перенесенню заряду та виясненню можливостей поєднання квантових підходів з квазікласичними задля надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок у широкому діапазоні товщин: від балістичного ($\lambda >> d$) до квазікласичного ($\lambda \geq d$).

Другий розділ дисертаційної роботи присвячений детальному опису методик препарування плівок металів, дослідження їхніх електричних та оптичних властивостей, аналізу методів обробки експериментальних результатів. Показано, що сукупність використаних у роботі експериментальних методик дозволяє отримати вичерпну інформацію, необхідну для розуміння і тлумачення особливостей фізичних явищ, які спостерігаються експериментально.

У третьому розділі роботи проаналізовано результати дослідження структури та електропровідності плівок Ag, Au та Cu, сформованих на чистій аморфній скляній підкладці та скляній підкладці, попередньо покритій підшаром ґерманію масовою товщиною $d_{\mathrm{Ge}} \leq 5$ нм, в залежності від температурного режиму препарування плівок.

Досліджено електричні властивості плівок металів як свіжонанесених на охолоджену до 78 К підкладку, так і плівок термостабілізованих за температур 300 К або 370 К протягом однієї години. Структуру плівок досліджено після термостабілізації при згаданих температурах.

Метою структурних досліджень було отримання інформації про відповідність параметрів кристалічної ґратки конденсату параметрам ґратки масивного металу та визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D, оскільки всі отримані плівки виявились дрібнокристалічними. Встановлено, що використання сурфактантних підшарів та різних температур термостабілізації дозволяють забезпечити формування дрібнокристалічних плівок металу з заданими середніми лінійними розмірами кристалітів D.

Результати електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень на просвіт показали, що плівки металів, сформовані за допомогою методики «замороженого препарування плівок», є однорідними полікристалічними шарами металів, у яких відсутні переважаюча орієнтація кристалітів, домішкові та нерівноважні фази і продукти реакції металів з ґерманієм та домішками з матеріалу підкладки.

Вивчення будови поверхні плівок металів з допомогою методик СТМ та АСМ показало, що при зменшенні розмірів зерна у плівках зменшується і середня амплітуда макроскопічних поверхневих неоднорідностей. Виявилось, що середня амплітуда таких неоднорідностей h близька до половини середніх лінійних розмірів зерна в плівці: $h \approx D/2$.

На основі результатів дослідження залежності провідності плівок від їхньої товщини показано, що зменшення розмірів кристалітів D дозволяє знизити товщину плівки d_c, вище якої реалізується чисто металевий характер провідності.

У четвертому розділі досліджено вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на статичну електропровідність плівок металів при реалізації квазікласичного, квазібалістичного та балістичного режимів перенесення заряду.

Використання теорії [126] для трактування експериментальних залежностей $\sigma(d)$ та $\sigma_{res}(d)$ плівок металів дозволило на основі параметрів, що характеризують

плівки металів у ділянці великих товщин, описати розмірну залежність провідності плівок у широкому діапазоні режимів перенесення заряду від балістичного ($\lambda >> d$) до квазібалістичного ($\lambda \sim d$) та класичного ($d \geq \lambda$) режимів перенесення заряду.

Для термостабілізованих плівок металів поряд з характеристиками поверхневого розсіювання отримано дані, які добре описують вплив міжзеренного розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в плівках. Використання теорії Тельє-Тосе-Пішар дозволило безпосередньо пов'язати параметри, що характеризують плівку з відповідними характеристиками масивного металу. Зокрема, результати застосування теорії Тельє-Тосе-Пішар для опису властивостей полікристалічних плівок металів підтверджують відомий з попередніх робіт факт незалежності від температури (діапазон температур (78 К – 300 К)) і розмірів зерна D (в межах досліджених величин D (8 нм – 32 нм)) ймовірності міжзеренного тунелювання носіїв струму.

У п'ятому розділі наведено результати експериментального дослідження спектрів пропускання та відбивання плівок металів різної товщини в діапазоні видимого та ближнього інфрачервоного випромінювання (350 – 2500 нм). При аналізі та обговоренні експериментальних даних отримано інформацію про перколяційні особливості плівок, а також на основі використання моделі вільних електронів пояснено особливості оптичного поглинання плівок, результатом якого є явище оптичної електропровідності плівок. Знайдено основні параметри оптичної провідності.

Ключові слова: ультратонкі плівки, поверхневоактивні речовини, кінетичні коефіцієнти, розмірні явища, поверхневе та зерномежове розсіювання носіїв струму, балістичне перенесення заряду, поріг протікання, оптичні параметри тонких плівок металів.

ANNOTATION

Stroganov O. V. Influence of Germanium underlayers on the structure and phenomena of charge transport in thin copper, gold and silver films. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for a candidate degree in physical and mathematical sciences, specialty 01.04.18 - Physics and Chemistry of the Surface. – Lviv National University named after Ivan Franko, Lviv, 2018. – DVNZ «Precarpathian National University named after Vasyl Stefanyk», Ivano-Frankivsk, 2018.

The preparation possibility of polycrystalline metal gold, copper and silver films with the desired structure, predicted electrical conductivity and optical parameters in ultrahigh vacuum was presented. The mean linear dimensions of the film crystallites sizes were made by simultaneous use of "quench condensation" method of thermally evaporated metal with surfactant germanium underlayers, under stabilization temperature at first temperature zone ($T_1 \leq 0{,}3T_{\text{m.}}$) of the reconstructed model of the Movchan-Demchishin structural zones.

The correlation between film structure (average linear dimensions of the crystallites) and percolation threshold d_{c} were experimentally established. The dimensional dependences of the kinetic coefficients of films in the film thickness ranges corresponding to the modes of diffuse, quasi-ballistic and ballistic charge transport with the help of expressions of modern theories of dimensional phenomena are explained. The optimal combination of theories for a reliable quantitative description of the dimensional dependences of kinetic coefficients in the range of thicknesses corresponding to the metallic conductivity of the films was selected.

Base on complex experimental investigation of size dependences of optical percolation film thickness, dynamic electrical film conductivity, spectral dependences of transmission, reflection and absorption coefficients were explained in the framework of percolation theory.

A review of publications related to the problems of work, conclusions about the methods of experimental study of films and possible theoretical models, suitable for explaining the physical properties of films of gold, silver and copper in the first

section of the work was conducted. The problem of using the atomic substructure thickness of low-conductivity surface-active substances (Ge, Si, etc.) to reduce the effect of the coalescence phenomenon on the structure of metal films and to develop methods for controlling the size of crystallites in quench-prepared metal films were discussed. To select theories that are most suitable for describe the films conductivity of gold, silver and copper, taking into account the microstructure features of films surface the analysis of modern model ideas about the charge transport in electrically metallic films were carried out. The set of theoretical works devoted to the quantum charge transport and the clarification of the possibilities of combining quantum approaches with quasiclassical ones for the reliable quantitative description of the dimensional dependences of kinetic coefficients of films in a wide range of thicknesses: from ballistic ($\lambda >> d$) to quasiclassical ($\lambda \geq d$) to explain the electrical conductivity of electrically continuous films in quasiclassical ($\lambda \geq d$) and ballistic ($\lambda >> d$) charge transfer modes were analyzed.

The second section of the dissertation is devoted to a detailed description of the techniques of the preparation of metal films, the study of their electrical and optical properties, analysis of methods for processing experimental results. The combination of experimental methods used in the work allows to obtain the comprehensive information necessary for understanding and interpreting the features of physical phenomena that are observed experimentally.

The results of the study of the structure and electrical conductivity of Ag, Au, and Cu films formed on a pure amorphous glass substrate and glass substrate pre-coated with a germanium underlayers with mass thickness $d_{Ge} \leq 5$ нм, depending on the temperature regime of the preparation of films were analyzed in the third section of the work.

Electrical properties of metal films as deposited on cooled to 78 K substrate, and films thermostable at temperatures of 300 K or 370 K for one hour was investigated. The structure of the films was investigated after thermal stabilization at the mentioned temperatures.

The purpose of structural investigations was to obtain information on the correspondence of parameters of a crystalline lattice of condensate with the

parameters of a solid metal lattice and to determine the mean linear dimensions of crystallites D, since all the films obtained were finely crystalline. The use of surfactant underlayers and different thermostabilization temperatures allow the formation of policristaline metal films with given average linear dimensions of crystallites *D*.

The results of electron microscopic and electron diffraction studies showed that metal films formed by the method of "quench condensation" are homogeneous polycrystalline layers of metals, in which there is no predominant orientation of crystallites, impurity and non-equilibrium phases, and products of reaction of metals with germanium and impurities from the material of the substrate.

The study of the structure of the surface of metal films using the techniques of STM and AFM showed that when the grain size were reduced in films, the average amplitude of macroscopic surface inhomogeneities was also reduced. It turned out that the average amplitude of such inhomogeneities *h* is close to half the mean linear grain size in the film: $h \approx D/2$.

Based on the results of the study of the dependence of the conductivity of the films on their thickness, it is shown that the reduction of the size of the crystallites *D* allows to reduce the thickness of the film d_c, above which pure metallic conductivity were realized.

Influence of surface and grain boundary dispersion of current carriers on the static electrical conductivity of metal films in the implementation of quasiclassical, quasi-ballistic and ballistic modes of charge transport was investigated in the fourth section of the work.

The theory [126] to interpret the experimental dependences of $\sigma(d)$ and σ_{res} $\sigma_{res}(d)$ of metal films on the basis of the parameters characterizing the films of metals in the area of large thicknesses allowed to describe the dimensional dependence of the conductivity of films in a wide range of charge transfer modes from the ballistic ($\lambda >> d$) to the quasi-ballistic ($\lambda \sim d$) and the classical ($d \geq \lambda$) charge transport modes.

For thermostabilized metal films, in addition to the surface scattering characteristics, data were obtained that well describe the effect of intergranular scattering of current carriers on charge transport in films. The application of Telée-

Tose-Pisar theory allowed to directly link the parameters characterizing the film with the corresponding characteristics of the massive metal. In particular, the results of the application of Telée-Tose-Pisar theory to describe the properties of polycrystalline metal films are confirmed by the fact that they are independent of temperature (temperature range (78 K - 300 K)) and grain size D (known within the studied values D (8 nm - 32 nm)) probability of intergranular tunneling of current carriers.

The experimental study of transmission and reflection spectra of films of metals of different thicknesses in the range of visible and near infrared radiation (350 - 2500 nm) was given in the fifth section of the work. Information on percolation features of films was analyzed and discussed out of optical absorption of films the result of which is the phenomenon of optical conductivity of films explained based on the free electrons model.

In order to establish a minimum thickness d_c in which the metal film becomes electrically uniform percolation theory was used. Out of the results of the size dependence of the films electrical resistance and the transmission coefficient of light of different wavelengths $T(\lambda)$ with the thickness of the films d were quantity calculated.

Key words: ultrathin metal films, surfactant underlayers, kinetic coefficients, size phenomena, surface and grain-boundary scattering of current carriers, ballistic charge transport, percolation threshold, optical parameters of thin metal films.

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Гаврилюх В. М., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на структуру плівок золота нанометрової товщини // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 13, № 3. С. 459–468.
2. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Пастирський Я. А., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на металізацію плівок срібла // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 15, № 1. С. 15–26.
3. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Перколяційний перехід

та оптичні властивості тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2017. Т. 39, № 6. С. 743–752.

4. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 39, № 9. С. 1173–1182.
5. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Леонов Д. С. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 5. С. 601–613.
6. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичну провідність тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 7. С. 931–953.

ЗМІСТ

Вступ 14

Розділ 1. Проблеми формування металевих плівок бажаної структури з передбачуваними електричними та оптичними властивостями 19

1.1 Ріст і формування плівок металів на поверхні діелектричних підкладок 19

1.2 Особливості формування суцільних шарів металу . . . 26

1.3 Явища перенесення заряду в електричносуцільних металевих плівках 29

1.3.1 Класичний та внутрішній розмірні ефекти. Модель плоскопаралельного шару 32

1.3.2 Квазібалістичне перенесення заряду в плівках металів . . 35

1.3.3 Балістичне перенесення заряду 38

Розділ 2. Методика експериментальних досліджень . . . 43

2.1 Конструкції експериментальних приладів 43

2.1.1 Надвисоковакуумна металева установка 44

2.1.2 Плівковий теормоопір 47

2.1.3 Монопольний мас-спектрометр МХ-7304 49

2.1.4 Відпаяні скляні прилади 50

2.2 Вакуумні умови проведення експериментів 51

2.3 Конструкції випаровувачів досліджуваних матеріалів . . . 54

2.4 Визначення товщини металевих плівок 56

2.5 Приготування об’єктів дослідження 60

2.6 Методика вимірювання електричних параметрів плівок . . . 62

2.7 Дослідження структури тонких плівок металів 62

2.8 AFM та СТМ дослідження 66

2.9 Дослідження оптичних властивостей плівок 70

Розділ 3. Структура плівок металів та особливості переходу від активаційного до металевого характеру електропровідності . . 73

3.1 Структура плівок металів 75
3.2 Виникнення металевого характеру електропровідності в плівках золота, міді і срібла 89
Розділ 4. Явища перенесення заряду в ультратонких плівках золота, міді і срібла 96
4.1 Поверхневе розсіювання струму. Класичний розмірний ефект . 98
4.1.1 Поверхневе розсіювання носіїв струму в свіжонанесених плівках металів (при T = 78 К). Модель однорідного плоскопаралельного шару 103
4.1.2 Розсіювання носіїв струму макроскопічними поверхневими неоднорідностями в свіжонанесених плівках металів . . . 111
4.2 Електропровідність термостабілізованих плівок металів . . 117
4.3 Внутрішній розмірний ефект в електропровідності плівок металів . 122
4.4 Балістичне перенесення заряду в плівках металів 125
Розділ 5. Оптичні властивості плівок срібла, золота та міді . . 134
5.1 Спектральні залежності плівок Au, Ag, Cu різної товщини . . 135
5.2 Оптична перколяція в тонких плівках Au, Ag, Cu 140
5.3 Оптичні константи плівок металів 147
Основні результати та висновки 151
Список використаних джерел 153
Додатки 169

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДВНЗ	– державний вищий навчальний заклад;
АСМ	– атомно-силовий мікроскоп (-ія);
СТМ	– сканувальний тунельний мікроскоп (-ія);
УСУ	– універсальна надвисоковакуумна установка;
ВУП	– вакуумний універсальний пост;
ЕОМ	– електронна обчислювальна машина.

ВСТУП

Актуальність теми. Ультратонкі плівки металів (товщина шару декілька нанометрів) у перспективі можуть використовуватись у пристроях мікро- та наноелектроніки в якості омічних провідників з високим ступенем прозорості для електромагнітного випромінювання видимої та інфрачервоної ділянок спектру. Тому для практичної реалізації згаданої проблеми необхідно володіти якнайширшою інформацією про електричні та оптичні властивості металоплівкових об’єктів та створити технології формування зразків із керованою структурою. Однією з ключових проблем сучасних тонкоплівкових технологій є розробка методів приготування тонких шарів матеріалів із бажаними структурою та фізичними параметрами.

Будова та властивості металевих плівок, сформованих на поверхні непровідної підкладки, визначаються процесами зародження та росту шару металу, а тому вивчення властивостей плівок дозволяє отримати надзвичайно цінну інформацію про механізми утворення конденсованого стану речовини, про зонну енергетичну структуру твердих тіл та їхньої поверхні, механізми перенесення заряду в приповерхневих ділянках твердого тіла, особливості природи адсорбційного зв’язку та інші фундаментальні явища у згаданих об’єктах.

Для практичного використання плівок у різних пристроях необхідно передбачити електричні та оптичні параметри плівок з відомою структурою, а також оптимально вибрати теоретичні моделі для врахування впливу поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на згадані фізичні величини, що характеризують плівку. Оскільки зміною товщини плівки та розмірами кристалітів у плівці можна керувати кінетичними коефіцієнтами, то стає можливим приготування плівкових об’єктів із бажаними для практичного використання структурою та кінетичними коефіцієнтами.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертація виконана на кафедрі фізичної та біомедичної електроніки в лабораторії фізичної електроніки НДЛ-12 Львівського національного університету імені Івана Франка за планом наукових держбюджетних тем: СБ-

125Ф «Квантові і класичні розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в нанорозмірних одно- та двошарових системах» (2013-2015, держреєстрація №0112U001290), СБ-18ФК «Структура та електронні явища перенесення заряду у двокомпонентних плівкових системах в режимі квантового та квазікласичного розмірного ефекту» (2015-2018, держреєстрація №0112U001290).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей змін електричних та оптичних властивостей ультратонких електричносуцільних плівок срібла, міді і золота з наперед заданою структурою в процесі зміни їхньої товщини з метою передбачення особливостей статичного та динамічного перенесення заряду в них на основі сучасних теоретичних моделей розмірних кінетичних явищ.

Для досягнення вказаної мети були вирішені такі **завдання**:

– удосконалення існуючих методик формування дрібнокристалічних плівок срібла, золота і міді з відомими відтворюваними лінійними розмірами кристалітів, електрофізичними та оптичними властивостями поряд з використанням сурфактантних підшарів ґерманію за рахунок температурних змін у режимі термостабілізації плівок

– реалізація керування розмірами кристалітів в них шляхом змін температурного режиму препарування та товщини підшару сурфактантної речовини – ґерманію на основі проведення детальних експериментальних досліджень структури та морфології поверхні плівок металів.

– встановлення меж застосовності сучасних теоретичних моделей кінетичних явищ в ультратонких плівках металів для пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів та прогнозування можливостей створення плівок із заданими будовою та електричними властивостями.

Об’єкти дослідження – розмірні та температурні ефекти в ультратонких дрібнокристалічних плівках срібла, золота і міді, сформованих на поверхні діелектричних підкладок (полірoване скло та поверхня скла, покрита шаром графіту або підшаром ґерманію масовою товщиною до 5 нм) в умовах надвисокого вакууму.

Предмет дослідження – розмірні зміни структури і морфології поверхні плівок металів, зміни порогу протікання струму в плівках при зміні товщини підшару ґерманію та температури препарування. Розмірні залежності електричних та оптичних властивостей плівок срібла, золота та міді.

Методи дослідження – металеві плівки формували з використанням методики замороженої конденсації шляхом повільного осадження (зі швидкістю конденсації 0,01-0,02 нм/с) пари термічно випаруваного металу на охолоджену до 78 К підкладку в умовах надвисокого вакууму. Структуру плівок вивчали з допомогою просвічувальних електронографії та електронної мікроскопії, а морфологію поверхні плівок – методами СТМ та АСМ. Електричні вимірювання полягали у вивченні розмірних залежностей провідності плівок. Оптичне пропускання та відбивання плівок в діапазоні довжин хвиль 300 нм – 2500 нм досліджували з використанням приладу Shimadzu UV-3600-VIS-NIR.

Наукова новизна отриманих результатів. Під час виконання дисертації вперше:

– апробовано методику приготування електричносуцільних плівок металів із заданими лінійними розмірами кристалітів з одночасним використанням сурфактантних підшарів ґерманію шляхом змін температури підкладки в межах першої температурної зони в рамках модифікованої моделі структурних зон конденсату;

– здійснено надійний кількісний опис впливу розмірного ефекту на оптичні параметри та статичну і динамічну провідність плівок срібла, міді і золота на основі сучасних теорій розмірних явищ;

– виявлено залежність коефіцієнта міжзеренного тунелювання носіїв струму при динамічній провідності від довжини хвилі поглинутого світла та лінійних розмірів кристалітів *D*.

Практичне значення отриманих результатів. Результати вивчення сумісного впливу сурфактантних підшарів ґерманію та температурних змін підкладки в процесі приготування плівок дозволяють удосконалити методики

формування плівок срібла, золота та міді із заданими будовою та фізичними параметрами. Отримані дані можуть бути використані в різних галузях науки і техніки, зокрема в сучасному матеріалознавстві, мікро- та наноелектроніці для виготовлення плівкових елементів із бажаною структурою та передбачуваними електричними та оптичними параметрами. Результати дисертації будуть використані при постановці нових лабораторних робіт до курсів «Тонкоплівкові технології в мікроелектроніці», «Фізика тонких плівок» та «Фізика розмірних явищ», які читають студентам факультету електроніки та комп'ютерних технологій ЛНУ імені Івана Франка.

Особистий внесок здобувача полягає в самостійному пошуку, систематизації та аналізі літературних джерел за темою дисертації, розробці нових та вдосконаленні існуючих методик експериментальних досліджень, безпосередній участі у препаруванні плівок та проведенні досліджень їхньої структури, електричних та оптичних властивостей, обробці експериментальних даних та їхній теоретичній інтерпретації, а також написанні та підготовці матеріалів до друку.

У спільних публікаціях, в яких викладено основні результати дисертаційної роботи, внесок дисертанта полягає у здійсненні монтажу експериментальних приладів [152, 172, 173, 178, 179, 181-183, 185, 186, 188] у приготуванні плівок та дослідженні їхньої структури [173, 178, 185, 186, 188], вимірюванні електричних параметрів плівок та здійсненні розрахунку параметрів перенесення заряду в плівках [181-183, 185, 188], участі у поясненні отриманих результатів та написанні статей [152, 173, 178, 179, 181, 183, 186].

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації висвітлено та обговорено на наукових конференціях та семінарах: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", 2014, 2017, 2018, Львів, Україна; XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV), 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine; XX-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 2015, Lviv, Ukraine; а також на щорічних звітних наукових конференціях факультету електроніки та

комп’ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових праць, з них 6 статей у реферованих виданнях та 5 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел з 188 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 170 сторінок, 88 рисунків та 4 таблиці.

РОЗДІЛ 1
ПРОБЛЕМИ ФОРМУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК БАЖАНОЇ СТРУКТУРИ З ПЕРЕДБАЧУВАНИМИ ЕЛЕКТРИЧНИМИ ТА ОПТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Основним завданням роботи є удосконалення відомих та створення нових методик приготування ультратонких електричносуцільних металевих плівок з бажаною будовою та передбачуваними електричними властивостями (зокрема, кінетичними коефіцієнтами). Тому розглянемо дану проблему з точки зору розгляду особливостей формування тонкого шару металу в процесі конденсації пари термічно випаруваного металу та аналізу явищ перенесення заряду в зразках обмежених розмірів. Використання термічного випаровування металу при приготуванні плівок зумовлене необхідністю забезпечення в умовах надвисокого вакууму надзвичайно чистих зразків металу, а також можливістю надійного керування швидкістю конденсації пари шляхом зміни температури випарника металу.

Детальний аналіз явищ перенесення заряду в зразках обмежених розмірів необхідний для врахування всіх відмінностей процесів релаксації носіїв струму в зразку обмеженої товщини від подібних процесів у масивному зразку. На основі літературних даних буде зроблено висновок про необхідність вивчення окремих явищ у процесі виконання роботи.

1.1. Ріст і формування плівок металів на поверхні діелектричних підкладок.

На основі проведеного аналізу процесів, пов’язаних з приготуванням плівок даного плану, буде зроблено висновок про сукупність проблем технологічного характеру, які необхідно вирішити для забезпечення формування плівок металів із бажаною структурою.

У початковій стадії росту плівки на поверхні діелектричної підкладки відбувається адсорбція атомів з подальшим утворенням зародків, що складаються з розділених між собою груп атомів металу. При цьому плівка набуває острівцевої будови. Густина острівців на поверхні підкладки зростає із

збільшенням масової товщини плівки, а величина проміжків між острівцями зменшується. Завдяки явищу коалесценції зародків кристалізації утворюються великі агрегати (кластери), які при подальшому збільшенні маси шару до деякої критичної товщини d_c формують канали металевого характеру перенесення заряду. Проаналізуємо даний процес на основі результатів дослідження росту плівки вісмуту [1]. Зміни структури плівки вісмуту в процесі збільшення товщини проілюстровано на рис. 1.1, на якому показано результати електронно-мікроскопічного дослідження структури плівок Bi різної масової товщини. Зауважимо, що процес зміни структури плівок супроводжується неперервною зміною електричних та інших фізичних властивостей системи.

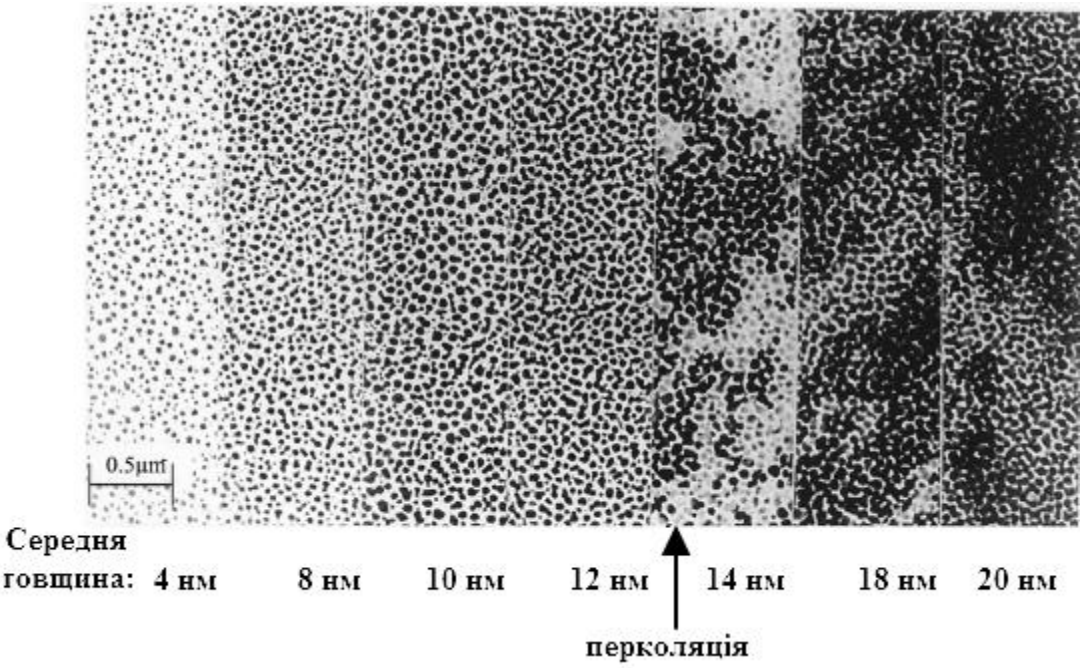


Рис. 1.1. Електронна мікроскопія на просвіт, формування (зародкоутворення, ріст зародків, коалесценція, канали, порожнини, однорідна плівка) плівок вісмуту (Bi) різної товщини.

Металевий шар на поверхні підкладки формується підпорядковано до сукупності особливостей процесів, що характеризують утворення плівки (властивості матеріалу підкладки та металу, швидкість конденсації пари металу, температура підкладки в процесі конденсації) і реалізується в закономірностях одного з трьох механізмів росту плівки [2]:

1. Острівцевий ріст (режим Фольмера-Вебера, рис. 1.2а). Острівці конденсату формуються безпосередньо на поверхні підкладки через зародження невеликих кластерів металу. Цей режим росту близький випадкам, коли взаємодія атомів конденсату між собою сильніша, ніж з підкладкою, що характерно для багатьох систем, зокрема при конденсації пари металу на поверхню діелектриків.

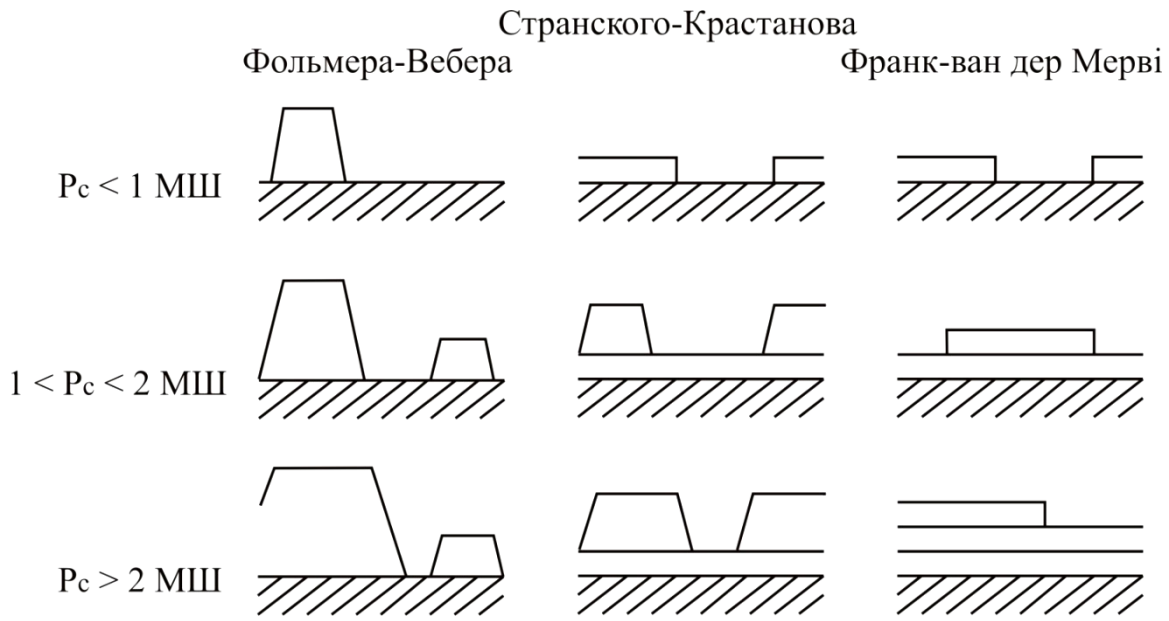


Рис. 1.2. Схематичне зображення трьох режимів росту кристалітів: (а) острівців режим або режим Фольмера-Вебера, (б) шар плюс острівці або режим Странского-Крастанова, (в) шар за шаром або режим Франк-ван дер Мерві.

2. Пошаровий ріст (режим Франк-ван дер Мерві, рис. 1.2в). На противагу попередньому механізму росту плівки, у цьому режимі взаємодія атомів металу з підкладкою сильніша, ніж між собою. Формування суцільного шару здійснюється під час конденсації на поверхню підкладки перших атомів металу. Пізніше поверхня підкладки покривається другим шаром конденсованих атомів, зв’язок із поверхнею якого є слабшим, на відміну від першого моношару. Внаслідок заповнення наступних шарів конденсату зв’язки з поверхнею зменшуються до величин, що характерні масивним зразкам конденсованого матеріалу. У цьому випадку механізм пошарового росту зберігається для початкової фази формування товстої плівки. Цей режим

формування плівок має місце в системах «метал-метал», а також при утворенні напівпровідникових конденсатів на поверхні напівпровідників чи металів.

3. Змішаний режим росту (режим Странского-Крастанова, рис. 1.2б) є проміжним між розглянутими вище режимами. Подальший ріст плівки шар за шаром на основі раніше сформованих моношарів стає енергетично невигідним, внаслідок чого структура плівки на поверхні «проміжного шару» є острівцевою. Проміжний режим формування здебільшого розповсюджений в системах «метал-метал» і «метал-напівпровідник».

У процесі формування тривимірної плівки збільшуються розміри острівців до моменту стику один з одним, що допомагає утворенню неперервної мережі. Процес коалесценції є досить вагомим при утворенні суцільних металевих покрить із наперед заданими фізичними властивостями. Внаслідок дотику двох твердих кристалітів ймовірна поява міжзеренної межі, що дозволяє острівцям залишатись окремими кристалітами. У випадку злиття цих острівців утвориться вільний острівець конденсованої фази більшого розміру. Реалізація кожного з представлених варіантів задається температурними режимами та залежить від природи об’єктів. Сказане можна проілюструвати даними робіт Палатника Л. С. із співробітниками [3, 4] та Мовчана Б. А. і Демчишина А. В. [5], у яких вивчено вплив температури підкладки та теплових властивостей досліджуваних металів на процеси формування плівок металів. Узагальнення отриманих даних здійснено в роботі [5], в якій сформульована концепція моделі трьох температурних зон формування структури плівок матеріалів.

Зміни структури плівки від ізольованих острівців до неперервної макроскопічної сітки описують у рамках перколяційної теорії (percolation threshold) шляхом введення поняття товщини перколяційного порогу d_c. Процес коалесценції острівців при товщині плівки $d = d_c$ призводить до утворення на поверхні підкладки першого суцільного каналу провідності, внаслідок чого спостерігаються різкі зміни властивостей плівки, зокрема, стрімко зростає електропровідність системи (перехід від активаційних механізмів провідності,

які мають місце в гранульованій плівці, до металевого характеру провідності суцільного шару металу).

Аналізуючи вплив температурних режимів формування плівкових моношарів на можливість керування структурою плівки конденсату, можна виділити основні температурні режими, які включають в себе співвідношення між температурою топлення T_m конденсату та температурою конденсації T_s на поверхні підкладки:

1. Затікання. Частина поверхні підкладки геометрично закривається шорсткостями, що зумовлені наростанням шару атомів конденсації. У цьому режимі молекулярні пучки конденсату падають прямолінійно на поверхню від джерела випаровування, тому при низьких температурах T_s цей процес є переважаючим.

2. Поверхнева дифузія. Адсорбовані атоми пари рухаються по поверхні підкладки, зокрема, по міжфазних межах. Процес проявляється у діапазоні середніх температур підкладки T_s.

3. Об’ємна дифузія, що обумовлена рухливістю молекул в об’ємі зерен, спостерігається при високих температурах T_s.

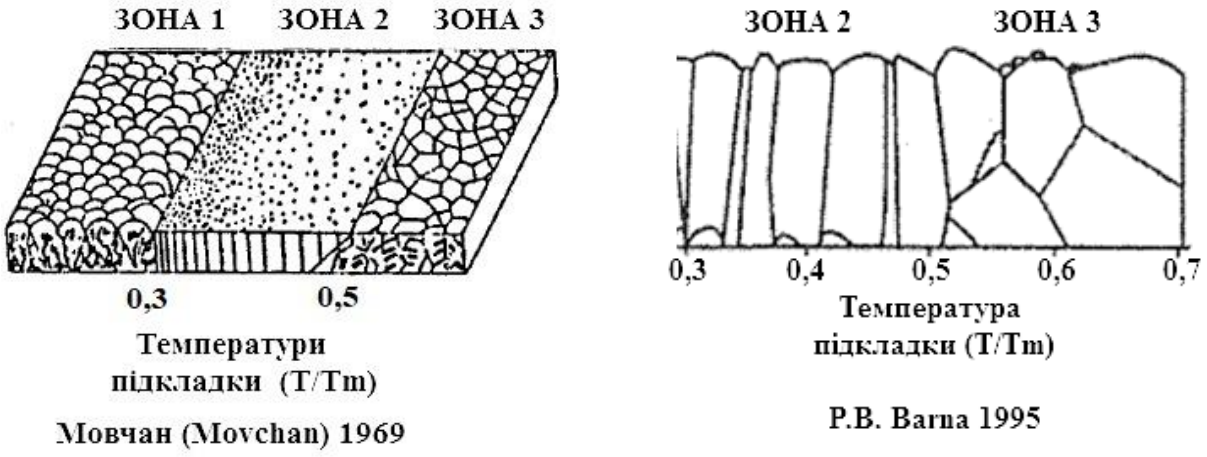
4. Перекристалізація – процес фазового переходу з цілковитою зміною форми та орієнтації кристаліта. Має місце при великих товщинах плівки та високих температурах T_s.

Енергія активації дифузії більшості речовин залежить від температури топлення металу T_m. Тому співвідношення між T_s і T_m передбачає домінування одного із згаданих чотирьох процесів. У такому випадку необхідно виділити три принципово різні температурні діапазони, які визначають формування реальної структури конденсату на поверхні підкладки в залежності від T_s [5]:

1. Перша температурна зона $T_s < 0{,}3T_m$, характерними для якої є низька поверхнева рухливість атомів і прилипання адатомів до місця падіння на підкладку, в результаті чого утворюється пориста дрібнокристалічна плівка конденсованої речовини (зона 1) (рис. 1.3).

2. Друга температурна зона $0{,}3T_m < T_s < 0{,}5T_m$ – енергія активації поверхневої дифузії становить (0,1 - 0,3) еВ. Спостерігається колоноподібний ріст плівок конденсату (зона 2) (рис. 1.3а та рис. 1.3б).

3. Третя температурна зона $T_s > 0{,}5T_m$ – виникає об'ємна дифузія з енергією активації більшою за 0,3 еВ, металева плівка складається з кристалітів великого розміру (зона 3) (рис. 1.3).



а) б)

Рис. 1.3. Температурні зони формування конденсату плівки.

Розглянуті гомологічні моделі структурних зон є важливими для формування плівок із заданою структурою та електрофізичними властивостями.

Уточнення підходу, запропонованого Мовчаном Б. А. і Демчишиним А. В. [5], здійснено в численних роботах. Зокрема, Торнтон [6] встановив існування додаткової температурної зони *T* поміж зонами 1 та 2, яка характеризується плавною зміною структури кристалітів. У цій зоні при збільшенні температури підкладки виникає явище поверхневої дифузії, що призводить до переміщення адатомів по поверхні підкладки та пояснює колоноподібний ріст плівки конденсату. У роботі [7] запропоновано явище «локальної (гранульованої) епітаксії», що передбачає ріст свіжонанесених зерен із збільшенням товщини плівки у зоні *T*. У цьому випадку атоми при конденсації завдяки високій рухливості займають вільну ділянку решітки на поверхні зерна, що свідчить про важливу роль перших адатомів у формуванні кінцевої структури кристалітів плівки. Помітне збільшення розміру зерна із

збільшенням температури в зонах *T* і 2 пояснюється за допомогою процесу поверхневої перекристалізації [5]. Передбачити морфологію зерна, подібну до деяких з експериментальних, вдалось завдяки внутрішньо послідовним моделям [8], заснованих на основі варіацій зерна, зокрема при поверхневій дифузії та ефективній конденсації.

На сьогодні опис росту плівок металів на поверхні діелектрика здебільшого здійснюється на основі моделі Ґроновера [9] (рис. 1.4), доповненій висновками роботи [10], в яких виділено роль домішок у конденсованій плівці, що призводить до зміни термодинаміки росту плівки та сприяє формуванню дрібнозернистих структур.

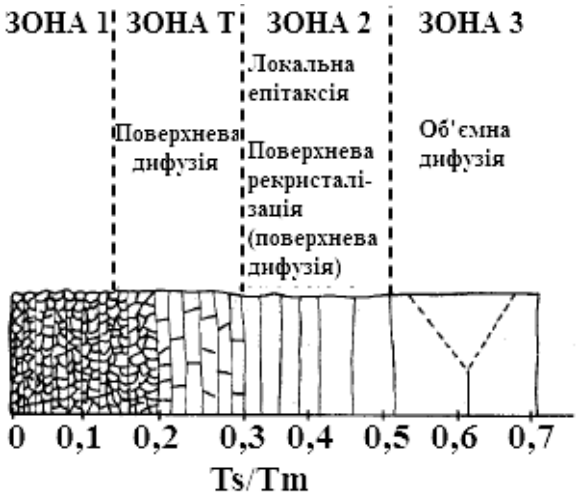


Рис. 1.4. Структурні зони згідно Ґровенора (Grovenor).

Із підвищенням температури підкладки при наявності домішок коалесценція кристалітів призупиняється, причому структура плівки залишається полікристалічною. За аналогічних температур у чистих плівках металів, на противагу домішковим, існує тенденція формування майже монокристалічних орієнтованих плівок.

Проаналізована інформація призводить до висновку, що пошаровий ріст плівки забезпечується конденсацією матеріалу на підкладках, температура T_s яких не перевищує 0,15 T_m. Оскільки це сприяє створенню суцільних металевих плівок якнайменших товщин, на практиці використовують методику «замороженої конденсації» (quench condenced), яка полягає у конденсації пари

термічно випаруваного металу з малими швидкостями (не більшими за 0,1 нм/с) на охолоджені до низьких температур ($T_s \leq 78$ К) підкладки. Основи цієї методики було закладено в роботах Зурмана [11], а в подальшому методика отримала широке використання і розвиток у багатьох дослідженнях, зокрема в [12-16]. Зменшення швидкості конденсації до малих величин дозволяє підвищити величину T_s для отримання пошарового росту плівки (цей висновок випливає з даних [5]).

Додатковий метод пошарового росту плівки забезпечується використанням підшарів поверхневоактивних речовин, які протидіють коалесценції зародків кристалізації металу. У такий спосіб активовані поверхні дозволяють формувати металеві плівки з розміром зерна меншим, ніж у плівках, утворених за аналогічних умов на чистих поверхнях діелектриків [17-21].

1.2. Особливості формування суцільних шарів металу.

Ріст металевих плівок на аморфних підкладках розпочинається з формування електрично не з’єднаних між собою острівців. Електропровідність такого шару має активаційний характер і змінюється в залежності від товщини плівки за законом Гаусса з максимумом в околі критичної товщини d_c. Механізми провідності в несуцільних металевих плівках на діелектричних підкладках були предметом низки публікацій, зокрема, пояснені в оглядовій статті Моріса та Коті [22].

На рис. 1.5 проілюстрована залежність провідності плівок нікелю [23] від товщини. Ріст тривимірних острівців починається із завершенням процесу формування першого двомірного шару (рис. 1.5а). Електропровідність дисперсних плівок характеризується від’ємним температурним коефіцієнтом опору, а її величина набагато порядків менша за електропровідність масивних зразків (рис. 1.5б, область А). У процесі переходу плівки від дисперсної до електричносуцільної (перехід діелектрик–метал) різко змінюються властивості плівки, а саме, стрімко зростає електрична провідність [24] (рис. 1.5б, область В). Ефективна товщина, при якій провідність починає зростати,

залежить не лише від досліджуваного матеріалу, але і від типу підкладки та її температури [25]. Для електричносуцільного зразка в області С на рис. 1.5б характерна зміна провідності при зміні товщини плівки. Згідно з перколяційною теорією [26], що дозволяє пояснити різкі зміни властивостей плівки, провідність двовимірної системи у перехідній ділянці пропорційна до $(p\text{-}p_c)^{-\gamma}$, де p — ймовірність того, що провідний вузол на діелектричній підкладці є зайнятим, а p_c — середнє значення p, при якому виникає перше нескінченно довге провідне волокно (нескінченний кластер).

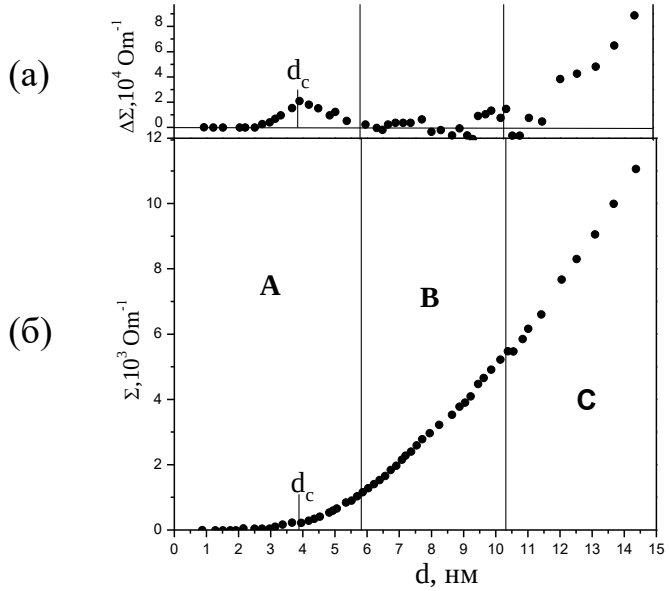


Рис. 1.5. Залежність провідності Σ плівок нікелю від товщини. ($\Delta\Sigma=\Sigma-\Sigma_м$, $\Sigma_м$ – провідність металевого характеру).

У роботі Палеського та ін. [27] на основі технології кварцового мікрозважування визначено товщину плівки d, пропорційну до p в широкому діапазоні товщин. Звідси

$$(p - p_c) \sim (d - d_c), \tag{1.1}$$

де d_c – критична товщина, що відповідає критичному значенню p_c (percolation threshold). У такий спосіб, згідно теорії перколяції, можна виразити провідність σ металевої плівки поблизу переходу метал–діелектрик:

$$\sigma \sim (d - d_c)^{-\gamma}, \tag{1.2}$$

тут γ – критичний показник провідності (питомого опору), який вказує на режим росту плівки (2D – ріст за Франк ван дер Мерві або 3D – ріст за Фольмер-Вебером).

Поява провідності з точки зору перколяційної теорії детально розглянута в роботах Лобба і Франка [28] для двовимірних систем та Кіркпатріка [29] для тривимірних системах. Травені і Марков [30] теоретично розрахували розподіл критичної провідності у різних вимірах. Перехід метал-діелектрик в 2D перколяційних системах, у яких γ залежить лише від розмірності системи, вивчали Дубсон і Гарланд [31]. Вони визначили показник критичної експоненти для моделі перколяції на вузлах, який дорівнює $\gamma = 1{,}29 \pm 0{,}03$, і для моделі континіумної перколяції — $\gamma = 1{,}34 \pm 0{,}07$. Для тривимірної перколяційної системи у випадку моделі перколяції на зв'язках $\gamma = 1{,}6 \pm 0{,}1$ та у випадку моделі на вузлах $\gamma = 1{,}5 \pm 0{,}2$ [29]. Моделювання Монте – Карло [32] дали значення критичної експоненти, що стосується провідності у двовимірних системах, $\gamma = 1{,}1 \pm 0{,}05$, але пізніше розрахована величина становила $\gamma = 1{,}297 \pm 0{,}005$ [33]. В результаті експериментальних досліджень деяких моделей, зокрема вимірюванні на анізотропних мережах, згенерованих фотолітографічним методом [34], отримано критичну експоненту, рівну 1,3, що підтверджує теоретичні передбачення. Мендельсон і Каріоріс [35] дослідили анізотропне двовимірне середовище, дірки в якому були зроблені випадковим чином, і встановили, що γ може набувати значень в межах 1,1-1,6.

У роботах Хана та ін. [36, 37] теоретично передбачено універсальність критичної експоненти провідності γ для випадку 2D перколяційних систем. Вони сконструювали анізотропну 2D систему, яка складалась з випадково розділених діелектричних еліпсоїдів на тонкій алюмінієвій плівці, та з'ясували, що величина критичної експоненти у анізотропному та ізотропному середовищах є однакова і, як було передбачено Лоббом [38], не залежить від детальної мікроструктури системи.

Найбільш чутливим методом для експериментального дослідження перколяційних систем є метод прямого вимірювання опору, що широко застосовувався для тонких плівок срібла [39], оксиду індію [40], платини [25],

сурми [41], нікелю [23], хрому [42] і вісмуту [43]. Під час визначення критичної експоненти провідності основною проблемою є знаходження у перехідній області діелектрик-метал критичної частки покритої поверхні x_c. Ці критичні величини визначались методом найменших квадратів для прямих вимірювань опору [23, 42]. Октавіо та інші [39, 44] шляхом конденсації пари металу за температури зрідженого азоту отримали плівки срібла та визначили критичну експоненту $\gamma = 1{,}33 \pm 0{,}04$ і $\gamma = 1{,}33 \pm 0{,}05$ відповідно, що для дуже тонких плівок хрому [42] становить $\gamma = 1{,}34 \pm 0{,}11$. Результати досліджень, здійснених в [39, 42, 44], експериментально підтверджують універсальність критичної експоненти та добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями [36, 37].

Отже, експериментальні залежності опору плівок від товщини дозволяють з високою точністю ($\pm$ 0,1 нм) встановити критичну масову товщину плівки d_c та показник критичної експоненти γ. У реальних плівках, згідно даних [16, 45], при товщинах шару $d \approx (1{,}5 - 2{,}0)d_c$ проявляється абсолютно домінуючий металевий характер провідності.

1.3. Явища перенесення заряду в електричносуцільних металевих плівках.

Відмінність кінетичних коефіцієнтів металевої плівки від кінетичних коефіцієнтів масивного зразка зумовлена існуванням додаткових механізмів релаксації носіїв струму в плівці. Найбільш відповідною моделлю для опису властивостей ізотропного одновалентного металу з єдиною зоною провідності є модель вільних електронів Друде-Зоммерфельда, в рамках якої і проаналізуємо вплив механізмів додаткового розсіювання на явища перенесення заряду в плівках. Звернімо увагу, що співвідношення для електропровідності багатовалентних металів виглядатиме складніше.

Унаслідок розсіювання електронів провідності на фононах та дефектах кристалічної ґратки виникає електричний опір металу. Тому питомий опір макроскопічного металевого зразка виражається як сума двох незалежних доданків (правило Маттісена):

$$\rho = \rho_0 + \rho_T, \qquad (1.3)$$

де ρ_T – частина питомого опору зразка, залежна від температури і обумовлена негармонійними коливаннями кристалічної ґратки, та ρ_0 – незалежний від температури залишковий опір, отриманий як сума внесків розсіювання на всіх статичних недосконалостях ґратки.

Для реальних плівок характерною є поява додаткового доданка $\rho_S = \rho_S(d)$ у виразі (1.3), що обумовлено обмеженням розмірів зразка в одному з трьох напрямків із зменшенням товщини d до величин, сумірних середньому вільному пробігу носіїв струму у зразку даного ступеня досконалості λ ($d \geq \lambda$) (класичний розмірний ефект). Унаслідок цього суттєво збільшується внесок поверхневого розсіювання носіїв струму у порівнянні з аналогічним внеском у масивному зразку.

У випадку полікристалічної плівки, коли середні лінійні розміри кристалітів D сумірні λ, спостерігається явище тунелювання електронів провідності з одного кристаліта в інший з ймовірністю, меншою за 1. Тому у плівках існує додатковий опір $\rho_Z(D)$, обумовлений цим видом розсіювання (внутрішній розмірний ефект).

Отже, в рамках представлених геометричних обмежень, питомий опір плівки ρ в може бути записаний у вигляді:

$$\rho = \rho_0 + \rho_T + \rho_S(d) + \rho_Z(D) \qquad (1.4)$$

Проте згадані вище міркування не дозволяють пояснити появу сукупності нових явищ у тонких суцільних плівках при $d << \lambda$. Зокрема, абсолютно переважаючим стає поверхневе розсіювання, внаслідок чого в зразку реалізується балістичне перенесення заряду. У цьому випадку порушується правило Маттісена, оскільки нехтується величина внеску об’ємного розсіювання. У плівках з товщиною d, сумірною фермівській довжині хвилі де-Бройля, існує ймовірність дискретизації електронного спектру металу і перехід до квантового характеру перенесення заряду.

У такий спосіб перехід від дифузного (об’ємного) характеру розсіювання носіїв струму ($d >> \lambda$) до квазібалістичного ($d \sim \lambda$), а пізніше до балістичного ($d << \lambda$) перенесення заряду у зразку обмеженої товщини d довжиною $\lambda > d$ можна представити у вигляді трьох режимів рухливості носіїв струму [46, 47].

У залежності від товщини полікристалічних металевих плівок змінюється характер перенесення заряду в об’ємі металевого зразка, що детально проаналізовано в роботі [48] (рис. 1.6).



Рис. 1.6. Характер перенесення заряду в плівках металу.

Для плівок з товщиною, більшою за 100 нм, характерним є виключно об’ємне дифузне розсіювання носіїв струму. У міру зменшення товщини шару металу, додатково до об’ємного дифузного розсіювання, спостерігаються класичний та внутрішній розмірні ефекти, при цьому має місце квазікласичне перенесення заряду. У випадку плівок, товщина яких сумірна середній довжині вільного пробігу носіїв струму, реалізується квазібалістичне перенесення заряду. Для полікристалічних плівок металів при температурах, вищих за 78 К, це товщини від 15 нм. При товщинах суцільних плівок, менших за 5-7 нм, проявляється квантово-балістичне перенесення заряду.

Зауважимо, що діапазон товщин шару металу для згаданих режимів перенесення заряду заданий досить наближено, оскільки довжина вільного пробігу носіїв заряду λ для плівок відповідних товщин d залежить від ступеня досконалості зразка та від температури.

У рамках моделі вільних електронів Друде-Зоммерфельда розглянемо основні теоретичні моделі перенесення заряду в тонких металевих плівках.

1.3.1. Класичний та внутрішній розмірні ефекти. Модель плоскопаралельного шару.

Уперше вплив поверхневого розсіювання носіїв на перенесення заряду в ультратонких металевих плівках було враховано Фуксом [49] в теоретичній моделі однорідного (гомогенного) плоскопаралельного шару. Ця послідовна теорія базується на розв'язку кінетичного рівняння Больцмана для моделі вільних електронів, причому поверхневі неоднорідності трактували як точкові дефекти атомного масштабу.

У теорії Фукса-Зондгеймера залежність питомого опору плівки від її товщини для зразків, структура яких не залежить від товщини плівки d, задається двома наближеними виразами, придатними для порівняння з експериментом:

$$\rho(d) = \rho_\infty\left(1+\frac{3}{8}\frac{\lambda(1-p)}{d}\right) \text{ при } d > \lambda \tag{1.5}$$

та

$$\rho(d) = \frac{4}{3}\rho_\infty\frac{1-p}{1+p}\ \frac{\lambda}{d\log(\lambda/d)} \text{ при } d << \lambda, \tag{1.6}$$

де ρ_∞ – питомий опір плівки безмежної товщини ($d \to \infty$), структура якої ідентична структурі плівки довільної товщини d; λ – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівці даного ступеня досконалості та p – коефіцієнт дзеркальності відбивання носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки ($0 \le p \le 1$). Величина p є сталою і незалежною від d. У випадку дзеркального відбивання електронів від поверхні плівки ($p = 1$) розмірний ефект не проявляється. В реальних плівках поверхня досить шорстка і електрон в результаті зіткнення з поверхнею повністю втрачає свій імпульс ($p = 0$) у напрямку дії прикладеного зовнішнього електричного поля, тоді спостерігається дифузне розсіювання носіїв струму. Подібно було отримано вирази для температурного коефіцієнта опору β [50], постійної Холла R та термоелектрорушійної сили [50-53].

Протягом десятків років модель однорідного плоскопаралельного шару використовувалась для пояснення розмірних залежностей кінетичних

коефіцієнтів плівок, хоча вона є дуже спрощеною і має низку недоліків [50]. Подальший розвиток модельних уявлень, зокрема у роботах [54-60], полягав у спробі подолати окремі недоліки, які зокрема стосуються коефіцієнта дзеркального відбивання p. Займан [54] пояснив, що величина p не може бути сталою, оскільки результат розсіювання електронної хмари залежить від кута падіння електрона на поверхню, внаслідок чого усереднена величина p повинна бути функцією товщини плівки d. Лукас [55, 56] запропонував два незалежні коефіцієнти поверхневого розсіювання p та q, оскільки умови поверхневого розсіювання поверхнею, яка є у контакті з вакуумом, відрізняються від умов розсіювання поверхнею плівки, прилеглої до підкладки. У роботах [61-65] підтверджено наявність залежності коефіцієнта дзеркальності поверхневого розсіювання від співвідношення між довжиною хвилі де-Бройля електрона і параметрами неоднорідностей поверхні.

Сумарне розсіювання електронів у плівці задається внесками поверхні і межами кристалітів, оскільки найчастіше лінійні розміри кристалітів у реальних плівках сумірні з середнім вільним пробігом електронів λ. Унаслідок чого на питомий опір плівки впливає зерномежове розсіювання. В роботі [66] показані експериментальні результати дослідження розсіювання електронів провідності на границях зерен у полікристалічних плівках міді, молібдену та заліза. Встановлено, що залежність питомого опору від концентрації границь зерен є лінійною функцією. Перша модель зерномежового розсіювання в плівках металів була створена Майадасом і Шацкесом [67, 68]. Згідно з цією моделлю, зерна мають тенденцію до росту у вигляді колон з середнім діаметром D, що відповідає товщині плівки, та з межами між ними, перпендикулярними до зовнішніх паралельних площин, які обмежують плівку (рис. 1.2а). Вважається, що розсіювання електронів у плівці відбувається лише на межах, перпендикулярних до вектора електричного поля $\vec{E}$, одночасно з ізотропним об’ємним розсіюванням та незалежно від нього. Вплив зерномежового розсіювання на перенесення заряду описується з допомогою структурного параметра α, що пов'язує геометричні розміри зерен і ефективність розсіювальної дії їхніх меж:

$$\alpha = \lambda_0 r/D(1 - r), \qquad (1.7)$$

де D – середній діаметр зерна, r – параметр міжзернового розсіювання ($0 \le r \le 1$), що залежить від типу границь та наявності домішок в них, λ_0 – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному монокристалі. Співвідношення між питомим опором масивного монокристала ρ_0 і питомим опором полікристалічного зразка безмежної товщини ρ_∞ записується у вигляді:

$$\rho_0/\rho_\infty = f(\alpha) = 1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1+1/\alpha). \qquad (1.8)$$

Графік функції $f(\alpha)$, що характеризує зерномежове розсіювання, подано на рис. 1.7в.

Безпосереднє порівняння експериментальних результатів з виразами теоретичної моделі [67, 68] досить складне, а тому в низці робіт було виведено наближені вирази, зручні для даної процедури [69-73 та ін.]. Подальший розвиток моделі зерномежового розсіювання електронів в плівках детально описано в роботах Тельє-Тосе-Пішар (Т-Т-П) та Варкуша [74-77]. Тельє, Тосе і Пішар ввели модель ефективної довжини вільного пробігу носіїв струму в плівці [72]. У цій моделі виходили з того, що середня довжина вільного пробігу електрона в плівці λ пов'язана з середньою довжиною вільного пробігу електрона в масивному монокристалі λ_0 простим співвідношенням: $\lambda = \lambda_0 f(\alpha)$, де $f(\alpha)$ – зерномежова функція Майадаса-Шацкеса.

У роботах [78-81] Тельє, Тосе і Пішар врахували вплив реальної структури плівки і розрахували параметри електроперенесення в полікристалічних плівках, припустивши, що кристаліти ростуть у вигляді кубів, які щільно прилягають один до одного (рис. 1.7б). У цьому випадку модель гранули являє собою три геометрично направлені потенціали, розділені середніми міжплощинними віддалями, рівними розміру гранули. Для полікристалічних плівок Тельє, Тосе і Пішар [82-84] отримали вирази:

$$\rho_\infty/\rho_0 \approx 1 + 3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \qquad (1.9)$$

$$\beta_0/\beta_\infty \approx 1 + 3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \qquad (1.10)$$

тут: t – імовірність міжзеренного тунелювання, ρ_0 та β_0 кінетичні коефіцієнти, що характеризують масивний монокристал металу. В роботах Тельє, Тосе і

Пішар зроблено важливий висновок про відсутність температурної [80] та енергетичної залежності [81] коефіцієнта зерномежового розсіювання у плівках металів.

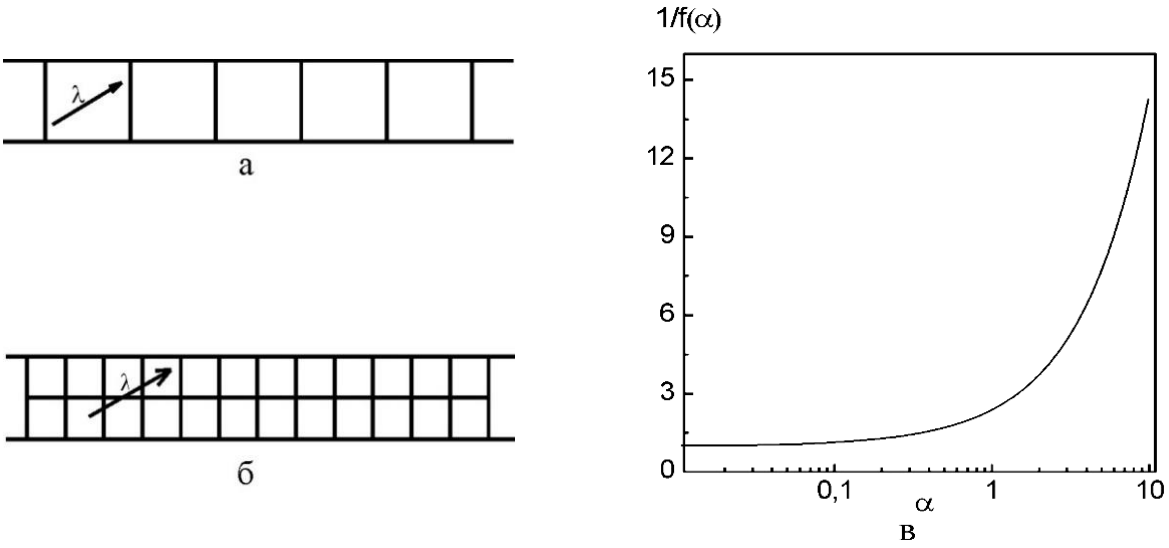


Рис. 1.7. Модель плоскопаралельної плівки: (а) моноблочна по товщині плівка; (б) дрібнокристалічна плівка та (в) графік зерномежової функції $f(\alpha)$.

Вирази моделей Майадаса-Шацкеса та Тельє-Тосе-Пішар вдало застосовуються для розрахунку параметрів перенесення заряду в плівках різних матеріалів [85-87], однак, як зазначається в [47], використання цих моделей не можливе у випадку плівок малих товщин ($d \leq 10$ нм). Це пов'язано з наявністю на поверхні макроскопічних неоднорідностей, сумірних товщині плівки, які суттєво впливають на перенесення заряду у реальній полікристалічній плівці.

1.3.2. Квазібалістичне перенесення заряду в плівках металів.

На поверхні реальної полікристалічної плівки спостерігаються неоднорідності макроскопічних розмірів, оскільки плівка утворюється з хаотично орієнтованих кристалітів, що зумовлює появу поверхневих відхилень від плоскопаралельного шару, амплітуда яких приблизно вдвічі менша за розміри кристалітів D.

Уперше вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на перенесення заряду у плівках було розглянуто в роботі [86], у якій вважається, що макроскопічні неоднорідності розподілені у напрямку протікання струму, а

їх параметри описуються гармонійною функцією з середньою амплітудою $h < d$ (рис. 1.8). Тоді товщину плівки $d(x)$ в напрямку протікання струму x можна записати у вигляді:

$$d(x) = \bar{d} + h\sin(2\pi x/L), \tag{1.11}$$

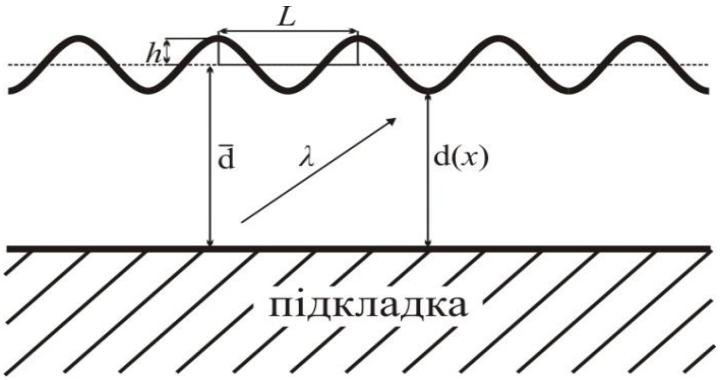


Рис. 1.8. Модель плівки металу Намба [88].

де $\bar{d}$ – середня товщина плівки; h – середня амплітуда відхилення $d(x)$ від $\bar{d}$, L – період повторюваності макроскопічних неоднорідностей товщини у напрямку протікання струму.

Наближений вираз для $\rho(\bar{d})$ при $\bar{d} > h$ можна записати у вигляді:

$$\rho(\bar{d}) = \rho_\infty\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}}\left[1+\frac{3\lambda(1-p)}{8d}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1}\right], \tag{1.12}$$

Вираз (1.12) добре описує експериментальні результати, принаймні, у початковій фазі відхилення $\rho(\bar{d})$ від ходу, передбаченого виразом (1.5). Зауважимо, що модель Намба дозволяє оцінити середню амплітуду поверхневих неоднорідностей [89-91].

Альтернативною моделлю опису розмірних залежностей питомого опору достатньо тонких плівок, товщина яких незначно перевищує перколяційну товщину d_c, була модель Віссмана [92, 93]. Автор вважав, що повний опір плівки металу є результатом накладання внесків трьох механізмів розсіювання електронів (на об'ємних дефектах зразка, на межах кристалітів та поверхневими

неоднорідностями). Плівка складається з моноблоків із стінками, перпендикулярними до поверхні підкладки (рис. 1.9).

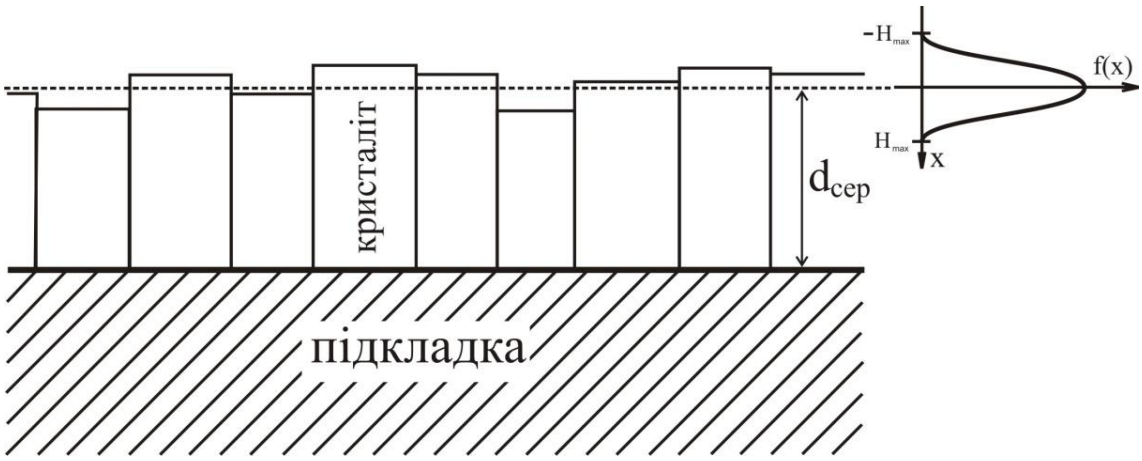


Рис. 1.9. Модель плівки металу згідно припущення Віссмана.

Метою моделі Віссмана було представлення нових можливостей з урахуванням впливу неоднорідностей на опір плівки, які усувають недоліки теорії Фукса-Зондгеймера. Модель базується на припущенні про симетричний розподіл середніх лінійних розмірів кристалітів плівки в околі середнього значення товщини плівки.

За припущенням Віссмана, середня товщина кристалітів розподілена за законом Гауса із амплітудою відхилення H від середньої товщини $\bar{d}$. Усереднене значення питомого опору плівки товщиною $d = \bar{d}$ розраховують з допомогою співвідношення, одержаного за умови $H << d$ та $p = 0$:

$$\rho(d,H) = \rho_\infty \left[1 + \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}\left\{ 1 + \frac{H^2}{d^2} + \frac{H^4}{d^4} + \ldots \right\} \right] \qquad (1.13)$$

При виконанні умови $H << d$ доданками H^4/d^4 та вищого порядку можна знехтувати, а тому питомий опір плівки можна записати у вигляді:

$$\rho(d,H) = \frac{C\rho_\infty H^2}{d^3} \qquad (1.14)$$

Величина H, яка описує максимальне відхилення поверхневої неоднорідності від середньої товщини плівки, в моделі Намба пов’язана з

величиною h (середня амплітуда поверхневих неоднорідностей). Тому наближено можна вважати, що $h \approx 0{,}707H$.

Зауважимо, що для плівок великих товщин ($d >> \lambda$, та $d >> H$) вирази (1.12) та (1.13) трансформуються у вираз (1.6) моделі Фукса-Зондгеймера.

Для реального опису впливу поверхневих неоднорідностей та гранулярної будови плівок на явища перенесення заряду створено модель полікристалічного шару неоднорідної товщини [94-97]. Вважається, що у процесі формування полікристалічної плівки кристаліти розміщуються випадковим чином в шарі неоднорідного перерізу. В рамках цієї моделі внески розсіювання в об’ємі матеріалу плівки, зерномежового розсіювання (описуються теоріями внутрішнього розмірного ефекту Майадаса-Шацкеса та Тельє-Тосе-Пішара) та поверхневого розсіювання (описується з допомогою моделі Намба) є адитивними. Амплітуда поверхневих макроскопічних неоднорідностей співмірна з середнім радіусом зерна. В результаті розрахунків отримано вирази для опису експериментальних даних розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів [94-96]. Результати модельних розрахунків, виконаних в [94-97], було узагальнено та проаналізовано в [98].

Для всіх наведених вище класичних геометричних теоретичних моделей, що пояснюють розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів, справедливе правило Маттісена, тобто всі розглянуті механізми релаксації носіїв адитивні. Використання цих моделей у дуже тонких металах плівках можливе лише при відсутності впливу обмеження розмірів на електронний енергетичний спектр матеріалу зразка.

1.3.3. Балістичне перенесення заряду.

У процесі перенесення заряду в реальних ультратонких плівках ($d < \lambda$) металу внесок поверхневого розсіювання носіїв струму значно перевищує об'ємне (домішкове) розсіювання, внаслідок чого спостерігається відхилення від правила Матіссена. У цьому випадку проявляється квазікласичне (без квантування енергетичного спектру електронного газу) або квазібалістичне (квантовий розмірний ефект) перенесення заряду. Реалізація квантового

розмірного ефекту у плівках можлива, коли товщина плівки d сумірна довжині хвилі де-Бройля λ_D електрона провідності на рівні Фермі. В результаті квантування компоненти квазіімпульса електрона, перпендикулярної зовнішнім поверхням плівки, проявляються осциляції термодинамічних та кінетичних характеристик плівки при зміні товщини плівки з періодом, рівним половині довжини хвилі де-Бройля. Осциляції зумовлені інтерференцією падаючих та відбитих поверхнею електронних хвиль.

Сандомирський у роботах [99] та [100] передбачив існування змін в явищах перенесення у процесі розмірного квантування і запропонував теорію квантових розмірних кінетичних ефектів у плівках напівпровідникових матеріалів [101]. Розвиток ідеї та дослідження впливу розмірного квантування на роботу виходу металевих зразків помітні в низці робіт, зокрема в [102, 103]. В [104] показано, що в нормальній плівці із зменшенням товщини плівки знижується рівень хімічного потенціалу.

Експериментальні дослідження впливу квантового розмірного ефекту на кінетичні явища в плівках металів вперше представлені у роботах Фішера і Гофмана [105, 106]. Автори дослідили розмірні залежності питомого опору плівок платини товщиною (3 - 300) нм.

Ялуховський і Бауер [107-109] виявили вплив розмірного квантування на перенесення заряду в епітаксіальних плівках свинцю та золота. Роботи [110, 111] присвячені вивченню впливу розмірного квантування на електропровідність та ефект Холла епітаксіальних плівок свинцю. Осциляційні залежності від товщини d опору плівок Ag, In, Ga, нанесених на відпалені плівки золота і срібла товщиною $d_0 = 20$ нм, показано в [112]. Подібні результати отримано в [113] для плівок срібла. Вплив квантового розмірного ефекту для ковзаючих електронів на електропровідність плівок важкоплавких металів досліджено в роботі [114]. Результати згаданих експериментальних робіт розглядаються в нижче проаналізованих роботах.

Теорії квантового перенесення заряду в металевих плівках виходять із сприйняття надійності класичних виразів для розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів, отриманих на основі розв'язку кінетичного рівняння

Больцмана для плівок відносно великих товщин, принаймні (для $d > \lambda$), однак вносять у даний підхід коректні квантові поправки в оператор розсіювання. З цією метою у Гамільтоніан для електронів вводять ще один доданок, що вважається збуренням до Гамільтоніана. Такий підхід дозволяє здійснювати розрахунки в рамках теорії збурень в наближенні малих шорсткостей. Це стосується моделей TJT[115, 116], TA[117], FC[118, 119], SHW[120] та mSHW[121]. В результаті до неперервного енергетичного спектру вільного електрона додається дискретний член, залежний від товщини шару d. Основним недоліком цих квантових підходів є цілковите нехтування внеском об'ємного розсіювання носіїв струму, що унеможливлює опис перенесення заряду в ділянках товщин плівки, для яких проявляються одночасно поверхнева і об'ємна релаксації носіїв заряду. За таких умов правило Матіссена про адитивність механізмів розсіювання носіїв для згаданих теорій не виконується, оскільки відсутній взаємозв'язок між величинами, що характеризують ультратонку ($\lambda >> d$) та відносно товсту ($\lambda \approx d$) плівки металу.

На основі експериментальних даних встановлено ймовірність суттєвих відхилень величин питомої провідності σ, зокрема, в умовах балістичного перенесення заряду залежність σ від товщини плівки є сильнішою, ніж у випадку класичного розмірного ефекту [107, 122, 123]. У такий спосіб величина σ_{res}, яка описує "залишкову провідність", обумовлену лише поверхневим розсіюванням носіїв струму ($\sigma_{res} = 1/\rho_{res} = 1/(\rho(d) - \rho_\infty)$, де ρ_{res} – залишковий питомий опір, ρ_∞ – питомий опір плівки безмежної товщини, $\rho(d)$ – питомий опір плівки металу товщиною d), може бути представлена степеневою залежністю від d: $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ (тут $2{,}1 \leq \alpha \leq 6$), на відміну від лінійної залежності $\sigma_{res} \sim d$ у випадку класичного розмірного ефекту. Зауважимо, що величина α для плівок довільного металу залежить від розмірів кристалітів у зразку [124].

Унаслідок існування проблеми відповідності будови реальної плівки модельному уявленню, в роботі [125] у рамках моделі Больцмана розвинуто одномірну модель провідності ультратонких плівок металів у режимі балістичного перенесення заряду. Особливістю цієї моделі є врахування впливу

поверхневих неоднорідностей на енергетичний спектр електронів як на поверхні плівки, так і об'ємі шару. Вираз, отриманий в [125], має вигляд:

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_0} = \frac{n(d)\tau_{\bar{kn}}(d)}{n_0\tau_0} \tag{1.15}$$

де $\sigma_0 = n_0 e^2 \tau_0 / m^*$ – Друде провідність зразка, m^* – ефективна маса носіїв струму, $n(d)$ – концентрація носіїв струму в плівці товщиною d.

Вираз (1.15) дозволяє описати розмірні залежності питомої провідності в широкому досліджуваному діапазоні товщин від балістичного до дифузного режимів перенесення заряду на основі сумісного використання результатів розрахунку параметрів перенесення заряду в межах дифузного перенесення згідно моделі [94-98] та виразів теорії [125], а також оцінити амплітуду поверхневих неоднорідностей, величина якої добре узгоджується з значеннями, отриманими за допомогою прямих структурних досліджень [126].

У цьому розділі проаналізовано проблеми формування ультратонких суцільних плівок металів і встановлено, що на основі даних про існування температурних зон формування плівок металів та інформації про вплив поверхневоактивних підшарів на структуру конденсатів металів можна передбачити можливість керування середніми лінійними розмірами кристалітів D з допомогою змін величин температури термостабілізації в T-зоні та масової товщини підшару поверхневоактивної речовини.

Проаналізовано сучасні теоретичні моделі явищ перенесення заряду в ультратонких металевих плівках у широкому діапазоні товщин і встановлено межі та критерії застосовності розглянутих моделей для опису результатів експериментальних досліджень.

Виявлено, що характер провідності металевого шару в рамках перколяційної теорії змінюється від активаційного до омічного за універсальним степеневим законом. Використання перколяційної моделі для опису кінетичних коефіцієнтів дозволяє встановити товщину, при якій плівка стає електричносуцільною.

Показано, що у тонких металевих плівках товщиною d > 8-10 нм розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів реалізуються як сума внесків поверхневого, зерномежового та об’ємного механізмів розсіювання заряду і описуються з допомогою квазікласичних модельних уявлень.

Встановлено, що в області товщин плівок, менших за довжину вільного пробігу електрона ($d < \lambda$), переважає поверхневе розсіювання носіїв струму, і найбільш придатними для опису явищ перенесення в зразках обмежених розмірів є сучасні квантово-механічні підходи.

У наступних розділах у рамках квазікласичних та квантових моделей проаналізовано розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів та здійснено оцінку параметрів заряду в досліджуваних плівках з метою передбачення їхніх електричних властивостей.

Література до розділу

1 – 126.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.

Дослідження проводили з використанням відомих апробованих експериментальних методик, частково доповнених та вдосконалених у процесі виконання роботи. Це забезпечило отримання достовірних експериментальних даних щодо впливу поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в металевих плівках з керованою структурою. Використані експериментальні методики модифіковано з метою вивчення впливу попередньо нанесеного на діелектричну підкладку сурфактантного підшару ґерманію та режиму термостабілізації плівки на структуру, електричні та оптичні властивості плівок. В результаті були створені умови для приготування ультратонких плівок металів з наперед заданими структурою та прогнозованими електричними і оптичними властивостями. Надійний кількісний опис розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок досягнуто завдяки використанню сучасних теоретичних уявлень про механізми релаксації носіїв струму в плівках металів нанометрової товщини.

2.1. Конструкції експериментальних приладів.

Дослідження, в основному, здійснювались за умов динамічного надвисокого вакууму у вдосконаленій цільнометалевій вакуумній системі на базі надвисоковакуумного пристрою УСУ-4 з неперервною безмасляною відкачкою при тиску залишкових компонентів газів, не вищому за 10^{-7} - 10^{-8} Па. Частину експериментів проведено за умов статичного надвисокого вакууму у відпаяних експериментальних скляних приладах. Використання цих методів одержання надвисокого вакууму дозволило виявити та порівняти опосередкований вплив особливостей вакуумного середовища на процес виготовлення зразків та результати дослідження їхніх параметрів. Відомо, що граничний вакуум – це найнижчий тиск залишкових газів у приладі, який забезпечується рівновагою між газовиділенням деталей внутрішніх поверхонь приладу та швидкістю відкачки вакуумними насосами. Надвисокий вакуум у металевій установці забезпечується високою швидкістю відкачки

магніторозрядним насосом, а у скляних приладах, у яких відкачка газів достатньо слабка, — надзвичайно високим ступенем знегаження деталей. Також в об'ємі металевого приладу спостерігається міграція окремих компонентів хімічно активних газів (окислів вуглецю, водню, кисню, водяної пари, тощо), які можуть забруднювати досліджувані металеві плівки. Згідно з висновками експериментальних досліджень щодо впливу дифузії домішок з підкладки на структуру та властивості плівок [127] у роботі реалізовано плівки високої чистоти.

Для виготовлення плівок металів використовувалась вдосконалена методика, запропонована Зурманом [11], яка дозволяє отримати однорідні, полікристалічні металеві зразки різної товщини. Пара металу, отримана шляхом його термічного випаровування, з невеликою швидкістю (< 0,01 нм/с) в умовах надвисокого вакууму ($P < 10^{-7}$ Па) конденсується на поверхні чистої чи попередньо покритої підшаром сурфактанту аморфної скляної підкладки, охолодженої до температури зрідженого азоту 78 К. Стабілізація структури, електричних та оптичних властивостей плівки досягаються з допомогою низькотемпературного відпалу плівки.

2.1.1. Надвисоковакуумна металева установка.

Дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ плівок металів проведено у металевому приладі, змонтованому на базі надвисоковакуумної установки УСУ-4. Ця установка призначена для виконання електрофізичних експериментів в умовах безмасляного вакууму при тисках залишкових газів у межах від $2{,}67 \cdot 10^{-6}$ Па до $2 \cdot 10^{-8}$ Па.

Функціональна схема установки показана на рис. 2.1. Надвисокий вакуум (~ 10^{-7} Па) у робочому об'ємі (рис. 2.1, поз. 1) досягається шляхом використання системи безмасляної відкачки. Ця методика включає застосування трьох різновидів насосів: цеолітовий, магніторозрядний, сублімаційний. Попереднє розрідження до тиску ~10^{-2} Па здійснюється за допомогою цеолітових сорбційних насосів типу ЦВН 1-2 (поз. 6), контроль тиску під час даної операції реалізується термопарним перетворювачем ПМТ-2

у комплекті з приладом ВИТ-2. Після запуску магніторозрядного насоса (починаючи з 10^{-2} Па) НМД-0,25 (поз. 4) із швидкістю відкачки 250 л/с, робочу

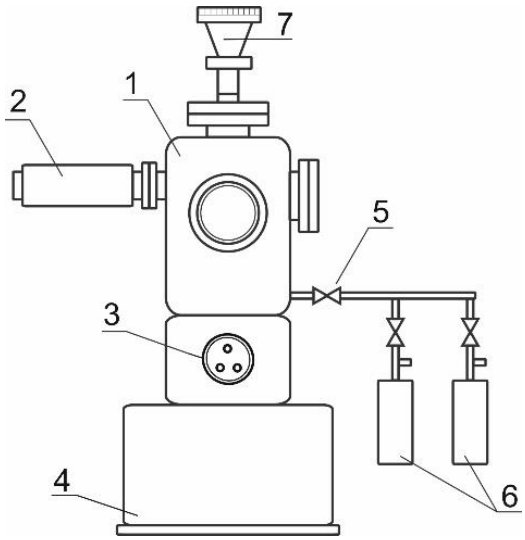
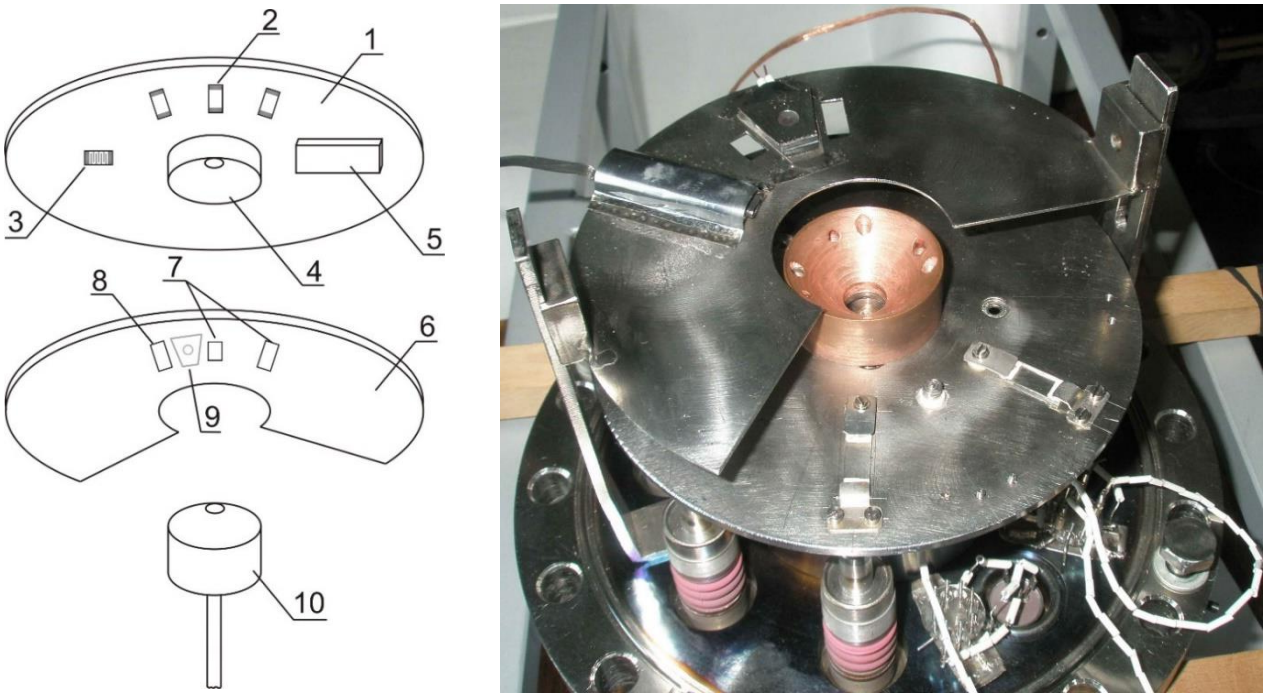


Рис. 2.1. Схематичне зображення експериментального комплексу на базі надвисоковакуумної установки УСУ-4.

камеру від'єднують від цеолітових насосів за допомогою ручного вакуумного вентиля (поз. 5). Цей насос разом із робочою камерою та мас-спектрометром (поз. 2) являє собою надвисоковакуумну частину системи з можливістю прогріву (до 200° С), що дозволяє проводити десорбцію газу з її стінок. Сублімаційний насос (поз. 3) вмикається після досягнення в камері вакууму 10^{-7} Па і здатний створити в ній розрідження ~10^{-8} Па. Позиціонування підкладок здійснювалось за допомогою маніпулятор-гоніометра (поз. 7).

У робочій камері на рухомому предметному столику (рис. 2.2, поз. 1) закріплені три скляні плоскопаралельні підкладки (поз. 2) із попередньо нанесеними срібними контактами [128, 129]. В процесі відкачки приладу проводили знегаження скляних підкладок шляхом тривалого прогріву (протягом 30-40 годин) при температурі 400 °С. Напилення плівок відбувалось у два етапи, а саме ─ послідовного нанесення сурфактантного та досліджуваного матеріалу. Для цього використовувалась нерухома маска (поз. 6) наступним чином: потрібна підкладка позиціонується за допомогою гоніометра напроти відповідного отвору у масці (поз. 7), менший отвір

призначений для нанесення сурфактанту, більший – для осадження досліджуваного металу. Система керування температурою столика складається



а) *б*)

Рис. 2.2. Схематичне зображення конструкції предметного столика із заслінкою (а) та його реальний вигляд (б).

із мідного стакана (поз. 4), що має конічне заглиблення і жорстко з’єднаний із столиком, та суцільної мідної втулки (поз. 10) із конічним опуклим торцем, що має можливість поступально рухатися (вгору-вниз) за допомогою спеціального зовнішнього важеля. До неї підводиться охолодження через гнучку товсту мідну шину, яка з’єднується із азотною пасткою всередині установки. Підйомом вручну важеля, мідна втулка (поз. 10) щільно з’єднується із стаканом (поз. 4) на столику і тому забезпечує добру передачу холоду до останнього. Товщину плівок визначали за методикою [130, 131] за зсувом резонансної частоти п’єзокварцового резонатора, розміщеного на нерухомій масці (поз. 9). Над отвором (поз. 8) змонтована нагрівна пічка (на схемі не показана), яка дозволяє відпалювати вже нанесені плівки. Вимірювання температури підкладки проводили за допомогою градуйованого плівкового давача температури (поз. 3). Для знегаження та швидкого прогріву столика від

температури зрідженого азоту до кімнатної та вищих температур використовувалась загальна пічка (поз. 5).

Для дослідження електричних властивостей металевих плівок використовували спеціальне кріплення підкладки до предметного столика, яке схематично показане на рис. 2.3. Скляну плоскопаралельну підкладку (рис. 2.3, поз. 2), на яку попередньо нанесено срібні контакти (поз. 3), притискають до рухомого столика (поз 1) через важільні контактні вузли (поз. 4). Ці ж вузли, окрім механічного утримування підкладки, додатково відіграють роль омічних контактів – до них за допомогою гвинтового з'єднання (поз. 5 – гвинти, 6 –шайби, 8 – гайки) приєднані мідні провідники з керамічною ізоляцією (поз. 9), які виводяться назовні установки через герметичні ізольовані електроди до вимірювальної схеми.

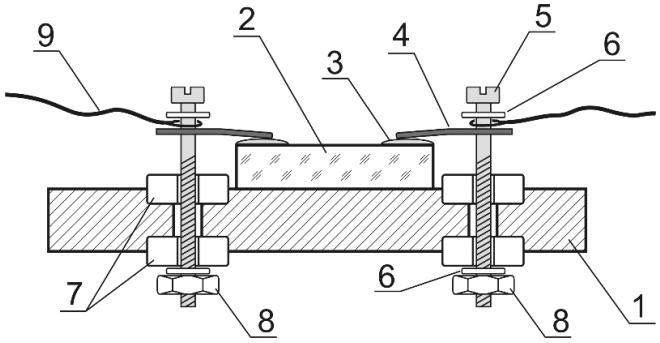


Рис. 2.3. Схематичне зображення конструкції кріплення підкладки до предметного столика.

Сумарний опір такої вимірної ланки не перевищував 1,0 Ом. Для запобігання електричного контакту між столиком та плівкою фіксуючі гвинти ізольовані від столика спеціальними керамічними шайбами (поз. 7).

2.1.2. Плівковий термоопір.

Для вимірювання температури підкладок застосовано плівковий нікелевий термоопір, виготовлений за власною розробленою методикою. Особливості конструкції цього термоопору є переважаючими серед інших давачів і характеризуються геометрією, при якій розміри та матеріал підкладки

давача тотожні з розмірами, геометрією та матеріалом підкладки, на яку напилюється досліджуваний метал. Це забезпечує однакову теплопередачу між системою "столик – плівка" та системою "столик – давач", що значно підвищує точність вимірювання температури підкладки.

Основне завдання у процесі виготовлення термоопору полягало у напилені плівки нікелю (рис. 2.4, поз. 1) на підкладку із попередньо нанесеними срібними контактами (поз. 2) до заданої товщини (необхідного опору плівки).

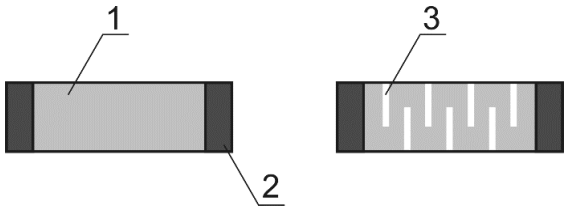


Рис. 2.4. Схематичне зображення конструкції нікелевого термоопору.

Після цього шляхом видалення окремих ділянок плівки одержували задану конфігурацію плівкового меандру (рис. 2.4, поз. 3) з метою збільшення загального опору даної плівки. У подальшому цю плівку відпалювали у муфельній печі, що призводило до безповоротної зміни структури даного давача-терморезистора і стабілізації значення його опору.

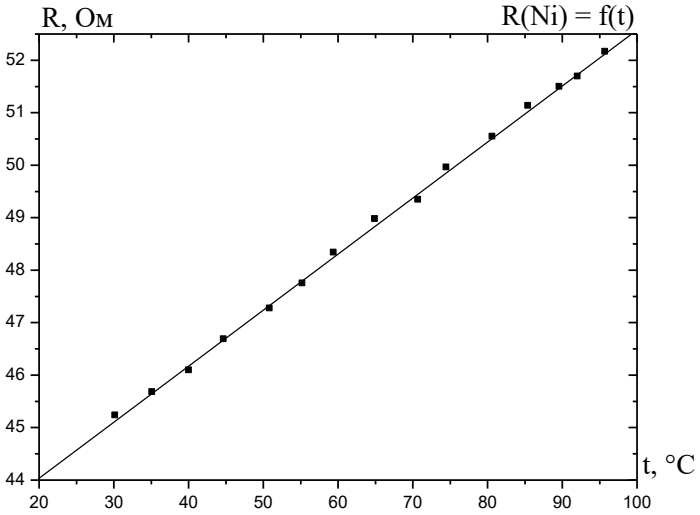


Рис. 2.5. Градуювальна крива нікелевого термоопору.

Опір давача-терморезистора змінюється при зміні температури строго у відповідності із температурною характеристикою (див. рис. 2.5) і у такий спосіб інформує про температуру середовища, в якому знаходиться давач.

2.1.3. Монопольний мас-спектрометр МХ-7304.

Інформацію про склад залишкових газів у робочому об'ємі після відкачки до тиску 10^{-7} Па та під час виготовлення плівок отримували за допомогою монопольного мас-спектрометра типу МХ-7304 у діапазоні мас М = 3-140.

Принцип дії мас-спектрометра МХ-7304 [132] динамічного типу полягає у іонізації газів, наявних в об'ємі, у джерелі іонів – молекули потрапляють під бомбардування електронами та іонізуються. Сфокусований у джерелі потік іонів потрапляє у поле аналізатора мас. Поле створюється системою електродів, яка складається із заземленого кутового електроду і циліндричного стержня, що встановлений всередині кутового електроду на ізоляторах. При подачі на стержень відносно кутового електрода змінної напруги $u = U + V\cos\omega t$ у просторі між електродами виникає електричне поле, потенціал якого у Декартовій системі координат *x* та *y* наближено описується виразом $\Phi(x, y) = (U + V\cos\omega t)\frac{x^2 - y^2}{r_0^2}$. У такому електричному полі на траєкторію іонів, що рухаються вздовж осі *z*, накладені високочастотні коливання із змінною амплітудою. У такий спосіб форма траєкторії в площині *yz* є досить складною та набуває вигляду половини синусоїди з періодом, який залежить від маси іонів. Розгортка за масою здійснюється зміною амплітуди високочастотної напруги *V* при постійному відношенні постійної складової напруги до амплітуди високочастотної напруги *U*/*V* для всього діапазону мас. При певних параметрах через аналізатор можуть пройти іони лише однієї маси, амплітуда коливань іонів інших мас при цьому збільшується і вони втрачають заряд на стержні. Масу іонів, що проходять крізь аналізатор, визначають за співвідношенням:

$$M = \frac{0.098V}{qr_0^2 f_0^2}, \qquad (2.1)$$

де: M – масове число; V – амплітуда змінної напруги; q – безрозмірна стала залежна від співвідношення U/V; r_0 – найкоротша віддаль від стрижня до верхівки кутового електрода аналізатора (радіус поля), см; f – частота змінної напруги, МГц.

2.1.4. Відпаяні скляні прилади.

Дослідження кінетичних коефіцієнтів плівок (ρ – питомий опір, β – температурний коефіцієнт опору) плівок металів здійснювалось в спеціальному відпаяному експериментальному приладі-лампі, виготовленому з молібденового скла, конструкція якого схематично показана на рис. 2.6. В якості підкладок для плівок використовували скляні та кварцові плоскопаралельні полірovані пластинки (рис. 2.6, поз. 6) прямокутної форми розміром 4 мм × 20 мм та товщиною 1,0 – 1,5 мм. Для забезпечення надійного омічного контакту з досліджуваною плівкою використовували систему платинова дротина – платинова (або срібна) паста. Платинову дротину діаметром 0,2 мм попередньо впаювали у торець скляної пластинки з метою її механічної фіксації на поверхні підкладки з наступним нанесенням на спай срібної пасти. Використання малогабаритного сорбційного титанового насоса (рис. 2.6, поз. 5) дозволило здійснити завершальну стадію отримання надвисокого вакууму в експериментальному скляному приладі після відпайки від вакуумної відкачної установки. Насос виготовлено у вигляді спеціального скляного відростка з випаровувачем титану. Титановий зразок розігрівали електронним пучком, створеним шляхом прикладання високої напруги (U = 600 В) між розжареним вольфрамовим катодом та випаровувачем титану. Швидкість розпилення титану регулювали шляхом зміни величини струму розжарення вольфрамового катода. Задля підвищення ефективності відкачки корпус насоса занурювали в посудину Дюара із зрідженим азотом. Ця процедура дала змогу у процесі експерименту підтримувати в скляному приладі статичний тиск залишкових газів на рівні $P < 10^{-7}$ Па. До окремих скляних експериментальних приладів під’єднували омегатронний мас-спектрометр

РМО-4С, який дозволяв здійснювати контроль складу залишкових газів у діапазоні масових чисел 2-84 [133].

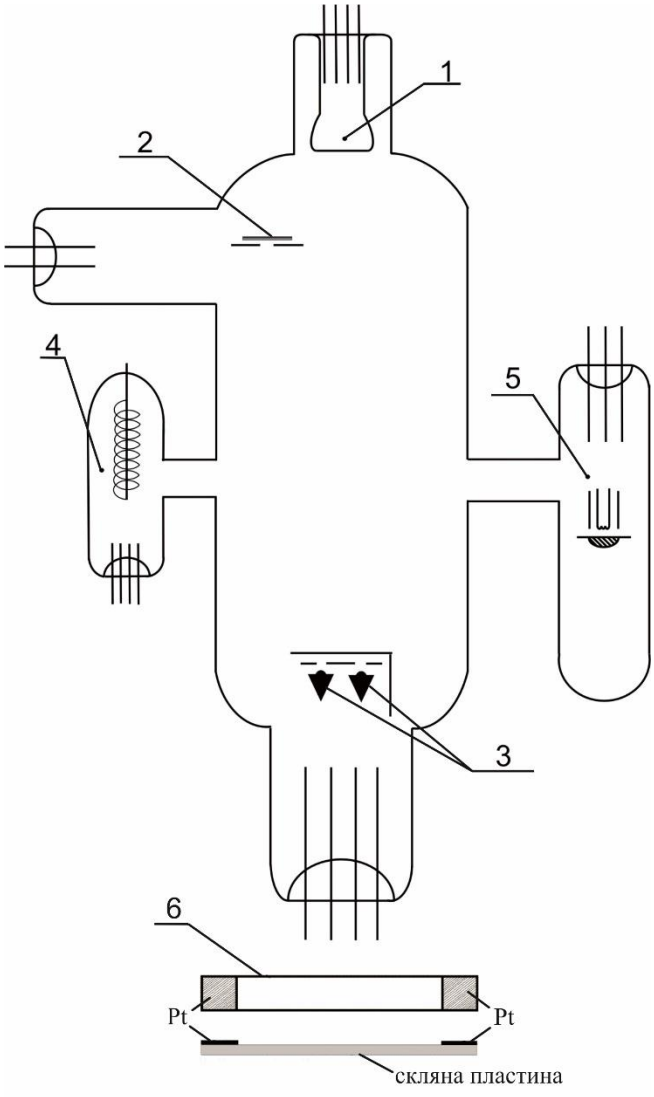


Рис. 2.6. Схема експериментального приладу для дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок металів: 1 – підкладкотримач, 2 - п’єзокварцовий резонатор, 3 – випаровувачі, 4 – іонізаційний манометр, 5 – сорбційний титановий насос, 6 – підкладка.

2.2. Вакуумні умови проведення експериментів.

Процес отримання вакууму у скляних експериментальних лампах відбувався з використанням спеціальних вакуумних відкачних постів. Система відкачки складалась з послідовно з’єднаних форвакуумного насоса (2НВР-5ДМ або ВН- 461), дифузійного паромасляного високовакуумного насоса (ЦВЛ-100),

азотної пастки (для запобігання потрапляння пари робочого масла з насосів у скляний прилад) та експериментального приладу. При необхідності зупинити процес відкачки – скляний прилад герметизували за допомогою високовакуумного олов'яного затвора, який утримував тиск залишкових газів у скляному приладі на межі ~ 10^{-5} Па.

Відкачку приладів проводили за методикою, що передбачає почерговий прогрів при температурі T = 400-450^{0}C скла в печі та термічне знегажування металевих частин приладу шляхом пропускання через них електричного струму. Нитки катодів і випаровувачі прогрівали протягом 30-40 годин при температурах не нижчих за робочі. Сумарний час прогріву скляних частин приладу складав 40- 45 год. За допомогою цієї методики спостерігається мінімальне газовиділення деталей в процесі їхньої роботи у відпаяному скляному приладі. Перед відпаюванням приладу від відкачної установки необхідно спершу розпилити титан на стінки іонно-гетерного насоса та Ba-Ti гетера. Тиск залишкових газів у щойно виготовленій лампі був не гіршим за $P < 10^{-6}$ Па. Наступний етап підготовки до експерименту виконували у приладах, відпаяних від вакуумного поста, на спеціальному тренувальному стенді. Робочі вузли, розміщені в об'ємі скляного приладу, тренували у робочих режимах. Для покращення вакуумних умов в об'ємі приладу всі тренування проходили з одночасною роботою титанового іонно-гетерного насоса. Внаслідок підготовчих тренувань у скляному приладі – лампі отримували тиск залишкових газів на рівні $P \sim 10^{-7}$-10^{-8} Па.

Процес відкачки металевої надвисоковакуумної установки УСУ-4, як зазначалося у п. 2.1.1, проводили за допомогою двох цеолітових насосів та основного магніторозрядного насоса, а для покращення розрідження в системі додатково використовували потужний титановий сорбційний насос. Сукупність даних операцій при тривалому процесі відкачки та прогріві системи дала змогу одержати розрідження ~ 10^{-7} Па.

Типовий мас-спектр залишкових газів у металевій установці представлений на рис. 2.8. Розшифровка масових чисел здійснювалась за результатами, наведеними у роботі [134]. У випадку тиску $P \sim 10^{-7}$ Па в

надвисоковакуумній установці були присутні гелій (масове число $M = 4$), аргон ($M = 40$ і $M = 20$) і в незначній кількості легкі вуглеводні ($M = 16, 15, 14, 13, 12$).

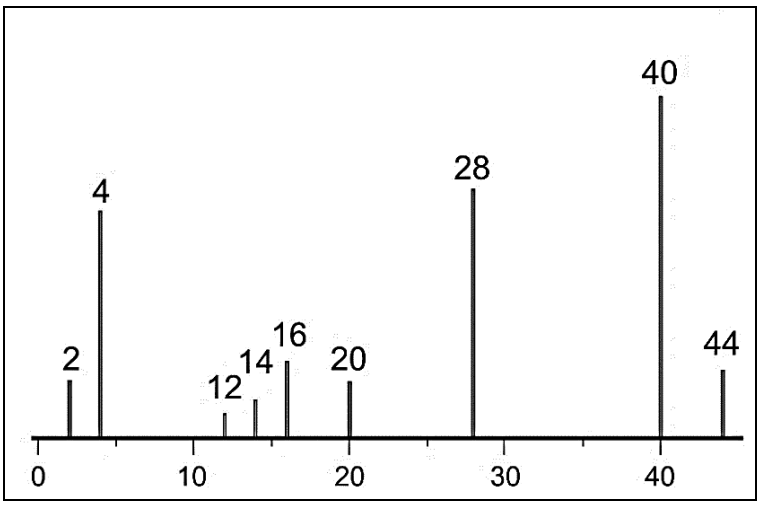


Рис. 2.8. Гістограма типового мас-спектру залишкових газів в металевій установці.

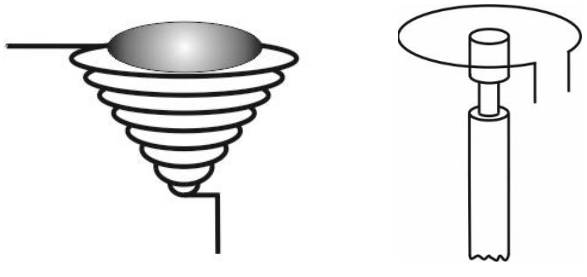
У металевій системі в міру прогріву та відкачки вакуумної камери відбувається зменшення кисневмісних та вуглецево-містких сполук на порядок (CH_4, N, CO, H_2O CH_2, C_2H_2, CO_2, N_2, C_2H_4, CF та ін.), а решта частин сполук зникає (C, CH, O_2, NO, C_2H_6, ^{40}Ar, C_3H_6, і високомолекулярні сполуки також). Тоді мас-спектр якісно співпадає із спектром залишкових газів, який є наслідком роботи магніторозрядного насоса [135].

У мас-спектрі залишкових газів у скляних експериментальних приладах відсутні атоми і молекули агресивних компонентів залишкових газів (зокрема, кисню, хлору, водяної пари). Основною компонентою залишкових газів у приладі є гелій. В цих приладах завдяки використанню дифузійних насосів суттєво нижчий тиск аргону (масові числа 40 та 20). Тиск легких вуглеводнів (12, 13, 14, 15, 16) є на рівні фону. Якісно спектр залишкових газів у скляному приладі подібний до показаного на рис. 2.8 з врахуванням наведених вище зауважень.

2.3. Конструкції випаровувачів досліджуваних матеріалів.

Для нанесення металевих плівок випаровувачі металу розміщували у металевій установці на відстані 20 см від підкладок. За такої відстані випаровувач–підкладка розігрітий випарник речовини з лінійними розмірами не більшими за 3-4 мм можна вважати точковим джерелом пари металу. Також у процесі відкачки та знегаження приладу здійснювали прогрів випаровувачів за близьких до робочих температур (загальна тривалість процесу становила біля 30-40 годин). Цей прогрів випаровучів призначений для видалення сорбованих газів та легкоплавких домішок з поверхні алундованих кошиків. Така система оснащена рухомою заслінкою, яка запобігає потраплянню пари металу на підкладку в процесі знегаження та тренування випаровувачів. Керування заслінкою здійснюється спеціальним шарнірним вакуумним вводом, вмонтованим у фланець, на якому також закріплюється кронштейн – тримач випаровувачів.

В залежності від властивостей досліджуваного матеріалу (температура випаровування або сублімації, хімічна взаємодія досліджуваний матеріал-випаровувач та ін.), використовувались випаровувачі різних конструкцій, зображених на рис. 2.9. Матеріали: мідь, золото, срібло та ґерманій випаровували з конусоподібних вольфрамових кошиків (рис. 2.9а), покритих алундом. Тиглі виготовлено з вольфрамового дроту діаметром ∅ = 0,33 мм, при цьому дріт намотували на стальний конусоподібний керн та прогрівали при температурі 1000-1200°С в полум’ї газового пальника для рекристалізації вольфраму з метою стабілізації його геометричної форми.



а) *б)*

Рис. 2.9. Схематичне зображення конструкцій випаровувачів.

Для забезпечення стабільної геометрії тиглів, уникнення короткого замикання між витками вольфрамового конуса в процесі їхньої експлуатації та запобіганню взаємодії досліджуваного металу з вольфрамовою дротиною, вольфрамові тиглі багаторазово покривали тонким шаром алундової пасти (Al_2O_3 + $Al(NO_3)_3$ + біндер) з подальшим просушуванням та відпалом у ВУП - 5М.

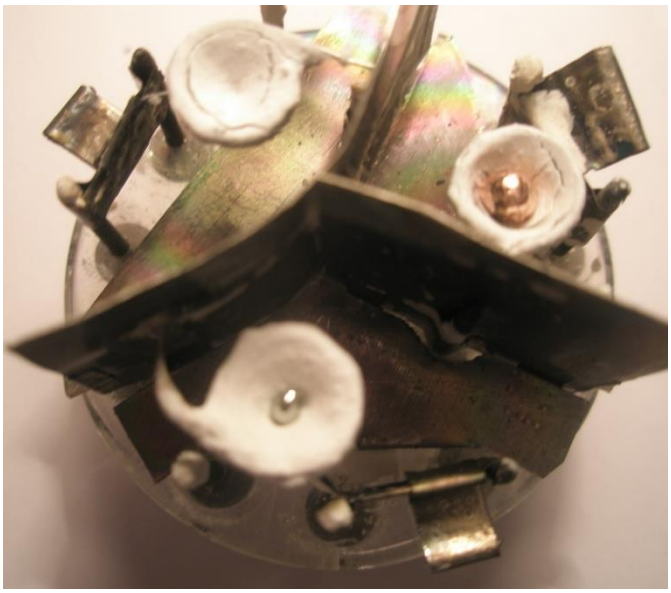


Рис. 2.10. Зовнішній вигляд конструкції випаровувача.

Відпалений вольфрамовий тигель монтували на танталові траверси та повторно прогрівали під ковпаком для усунення додаткових механічних напружень у вакуумній установці (ВУП-5М) шляхом пропусканням через тигель електричного струму (температура ~1000°С). У готовий випаровувач поміщали шматок досліджуваного матеріалу, який після розплавляння надійно фіксувався на його стінках у вигляді кульки. Ця методика препарування випаровувачів дозволила виготовити надійні джерела досліджуваних металів, які при даній геометрії систем можуть вважатись точковими.

Величинами температури, а, відповідно, і величиною швидкості випаровування металів, керували за допомогою плавної зміни потужності розігріву випаровувача. Для цього використовували регульовані стабілізовані

джерела напруги (струмів) ТЕС-15, СНП-40 та УИП-1. Потужність розігріву випаровувачів не перевищувала 50 Вт.

Для випаровування вуглецю при виготовлені вугільних підшарів, необхідних для дослідження структури металевих плівок, використовували випаровувач, зображений на рис. 2.9б, у якому розігрів вуглецевого зразка здійснювали з допомогою електронного бомбардування швидкими електронами з енергією ~1000 еВ. Величину електронного струму в колі кільцевий вольфрамовий катод – вуглецевий анод задавали шляхом зміни температури термокатода.

2.4. Визначення товщини металевих плівок.

Товщину плівок у процесі нанесення досліджуваного матеріалу визначали методом «кварцового резонатора», який вирізняється серед інших простотою проведення необхідних вимірів [130, 131, 136]. До того ж цей метод дає змогу контролювати товщину та швидкість нарощування безпосередньо в процесі формування плівки. Для виміру товщини в потоці пари речовини, що розпилюється, розміщали п’єзокварцові пластини з власною частотою f_0 ~ 10 МГц.

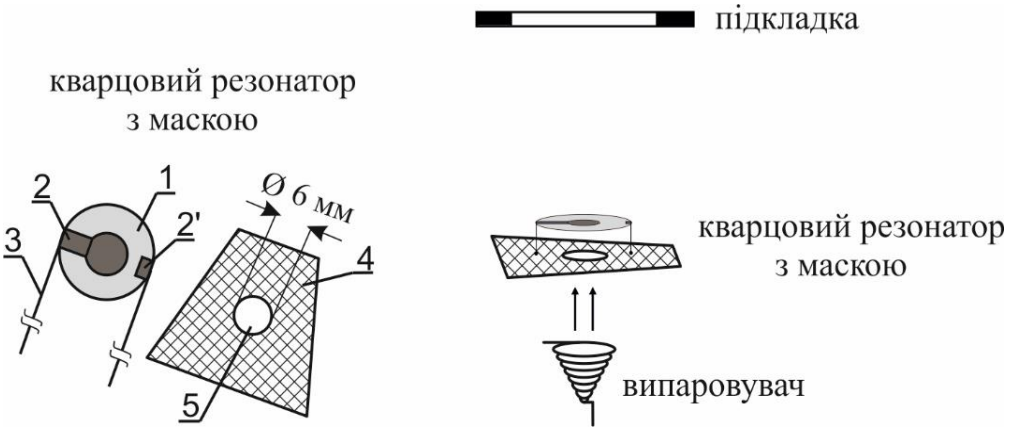


Рис. 2.11. Схематичне зображення кварцового резонатора з маскою, де:
1 – кристал кварцу, 2, 2` – срібні контакти, 3 – провідники, 4 – маска, 5 – отвір.

Відомо, що власна частота коливань плоскопаралельної кварцової пластинки *f* обернено пропорційна її товщині та визначається за формулою:

$$f = \frac{n}{2t}\sqrt{\left(\frac{c}{\delta}\right)}, \tag{2.2}$$

де: n – номер обертону (n = 1, 3, 5, ..);

t – товщина пластинки;

c – постійна пружної деформації зсуву;

δ – густина кварцу.

У випадку основної частоти (n = 1) вираз (2.2) набуває вигляду:

$$f = \frac{N}{t}, \tag{2.3}$$

тут $N = 1670$ кГц/мм для АТ-зрізу і $N = 2500$ кГц/мм для ВТ-зрізу кварцу відповідно [131]. Нанесення на п'єзокварцову пластинку іншого матеріалу з густиною $\delta_м$ призводить до зсуву його частоти коливань на Δf внаслідок зміни маси пластинки і її товщини на Δt:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\delta_M}{\delta}\frac{\Delta t}{t}. \tag{2.4}$$

З виразу (2.4) випливає, що залежність Δf від товщини нанесеної плівки $d = \Delta t$ лінійна: $\Delta f = k \cdot d$, тут k залежить від густини напиленого матеріалу. Згідно [128, 137] ця лінійність зберігається при $\Delta f \leq 0{,}1f$. Для експериментального застосування п'єзокварцовий резонатор попередньо градуюють (найчастіше по сріблу). Для цього відому наважку срібла (m_{Ag} = 20-40 мг) розпилюють сферично-симетрично у вакуумі, а в потоці атомів срібла на деякій відстані r перебуває кварцовий резонатор. У процесі градуювання визначають зсув власної частоти резонатора, зумовлений плівкою срібла, що потрапила на поверхню кварца. У такий спосіб отримують градуювальну криву: залежність величини зсуву частоти вібратора від масової товщини нанесеної плівки срібла, при цьому вважають, що густина плівки срібла не залежить від її товщини [137]. Для прикладу, на рис. 2.12 зображено залежність, отриману для кварцу АТ-зрізу, власна частота якого $f_0 = 10$ МГц, а чутливість по сріблу становить $C = 228$ Гц/нм.

Пристрій для вимірювання товщини плівок металів, використаний у роботі, показаний на рис. 2.11. З рисунка видно, що частина поверхні кристала

кварцу закрита маскою з метою запобігання виникненню провідності між контактами резонатора 2 і 2` в процесі конденсації плівки металу.

Під час монтування експериментального приладу пластину кварцу розміщали ближче до випаровувала, у порівнянні з підкладкою, на яку наносять плівку. Завдяки такому розташуванню кварцу досягається більша чутливість вимірної схеми [137].

Вважаємо випарник точковим джерелом і товщину плівки розраховуємо за допомогою наступного виразу:

$$d = \frac{\Delta f}{C}\frac{\delta_{Ag}}{\delta_M}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2, \qquad (2.5)$$

тут δ_{Ag} – густина срібла, $\delta_{\text{м}}$ – густина досліджуваного металу, C – чутливість кварцу по сріблу, r_1 – відстань від випаровувача до кварца, r_2 – відстань від випаровувача до підкладки. Зсув власної частоти коливань кварцу реєструють за схемою, зображеною на рис. 2.13, яка у випадку стабілізації температури кварцу дає можливість надійно фіксувати зсув частоти з похибкою, не більшою за 1-2 Гц, та забезпечує чутливість при визначенні товщини плівок не гіршу за Δd = 0,1-0,2 нм.

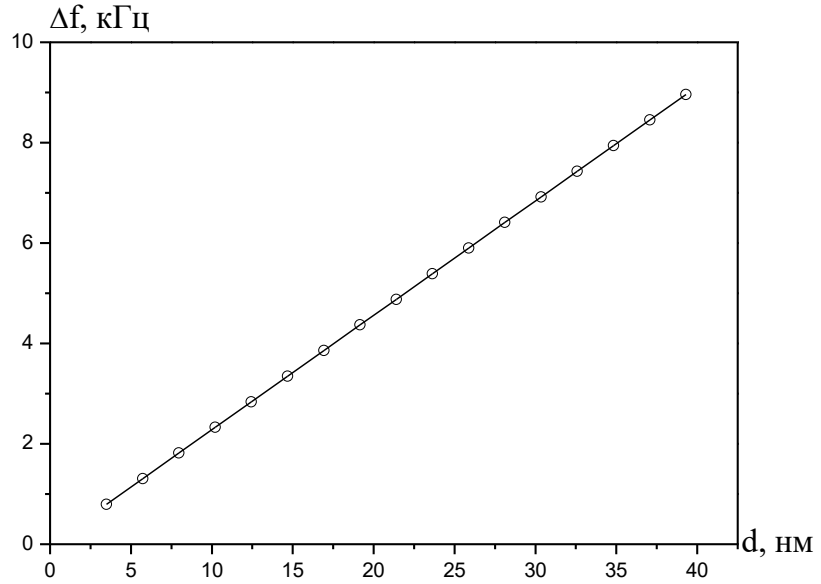


Рис. 2.12. Градуювальна крива п’єзокварцового резонатора.

У якості схеми генератора використовується аналог класичного генератора Колпітца [138] (ємнісна трьохточка), у якому LC – контур замінений кварцовим резонатором. Збудження кварцового резонатора у цій схемі відбувається на частоті основного механічного резонансу кристалу. Емітерний повторювач (виконаний на транзисторі VT2) призначений для узгодження опорів генератора та навантаження та виключення впливу опору навантаження на каскад генерації.

Для запобігання наводок схема генератора екранувалася металевим екраном, з'єднання кварцового резонатора ZQ1 із схемою відбувалося екранованими провідниками якнайменшої довжини. Вимірювання частоти генерації схеми здійснювали частотоміром Ч3-35.

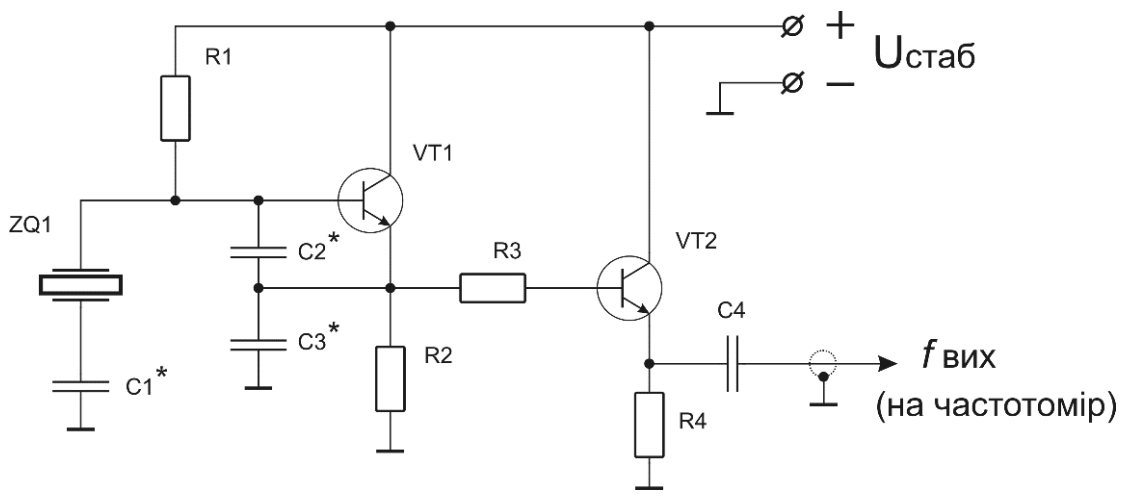


Рис. 2.13. Принципова електрична схема кварцового генератора.

При дослідженні впливу сурфактантних підшарів ґерманію на структуру та електропровідність тонких плівок металів з'явилась потреба збільшити чутливість визначення товщини плівок (до 0,02 нм). Унаслідок цього використано методику нанесення матеріалу із дуже низькими швидкостями, а визначення товщини плівки здійснено за часом конденсації пари ґерманію. Попередньо здійснено градуювання випаровувачів металів за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового резонатора. Рівномірний потік напилення (порядок 0,005 нм/сек) забезпечувався стабільною температурою випаровувачів.

2.5. Приготування об’єктів дослідження.

У процесі нанесення плівок досліджуваних матеріалів після довготривалого тренування випаровувачів та інших деталей вакуумної установки тиск залишкових газів не перевищував за 2×10^{-7} Па, що забезпечувало достатньо високу чистоту отриманих зразків, а охолодження підкладок до температури зрідженого азоту запобігало утворенню великих кристалітів, при цьому швидкість конденсації пари металу не перевищувала 0,01-0,02 нм/с.

У роботі досліджувались як свіжонанесені, так і термостабілізовані плівки. Для одержання достовірної інформації про властивості плівок важливо під час вимірювання забезпечити стабільність їхніх електрофізичних параметрів.

Часова стабільність опору свіжонанесених плівок металів зберігалась впродовж тривалого часу (зменшення опору не перевищувало 3-5 % протягом 5-6 годин спостереження).

При дослідженні електричних властивостей свіжонанесених плівок вимірювання необхідно проводити з використанням низькоенергетичного режиму, оскільки електричний струм, який протікає через плівку у процесі вимірювання, може здійснювати її відпал. Тому під час досліджень електрофізичних властивостей свіжонанесених плівок, зазвичай, використовували схему почергової комутації різних плівок задля уникнення тривалого протікання струму від вимірювального приладу через плівку.

З літератури [9] відомо, що термостабілізація повинна відбуватись без утворення кристалічних зростків. Згідно [5], бажаним режимом термостабілізації є повільний прогрів при температурах не вищих за $0{,}3T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавлення). Для міді і золота ця температура не перевищує 300 К. Для плівок золота при $T \sim 400$ К спостерігається швидка перебудова, яка пов’язана із злиттям кристалітів. Процес подібної перебудови у діапазоні нижчих температурах дещо сповільнений, внаслідок чого у процесі термостабілізації плівок стан системи залежить від часу прогріву і є не завжди достатньо контрольованим. Термостабілізація плівок золота і міді, досліджених

у роботі, здійснювалась при $T = 300$ К та $T = 370$ К, а плівок срібла при $T = 300$ К. Використання таких режимів термостабілізації проводилося згідно з даними робіт [12, 13], у яких дослідження поверхні плівок Au in sity методом STM показало, що нагрів плівки від $T_1 = 78$ К до $T_2 = 300$ К не призводить до змін розмірів і форми поверхні кристалітів. Під час відпалу опір плівок необоротно зменшувався протягом перших 15-20 хвилин, а потім стабілізувався. Плівки різної товщини отримували шляхом послідовного додаткового допилення матеріалу, попередньо зафіксувавши зсув резонансної частоти кварцового резонатора.

Для трансмісійних електронно-мікроскопічного та електронографічного досліджень плівки наносили на плоскопаралельні сколені пластини монокристалів хлористого натрію (товщина пластин 0,3-0,5 мм). Ця методика використовується у випадку дослідження структури плівок з масовою товщиною, більшою за 20-25 нм, оскільки при товщинах, менших 15-20 нм, спостерігається механічне руйнування зразків під час розчинення у воді підкладки NaCl.

У процесі підготовки до електронно-мікроскопічного дослідження з метою розрахунку ступеня заповненості підкладки плівкою металу та її структури в області товщин, менших за 10-15 нм, необхідно використовувати додаткові аморфні підшари, що запобігають руйнуванню плівки металу.

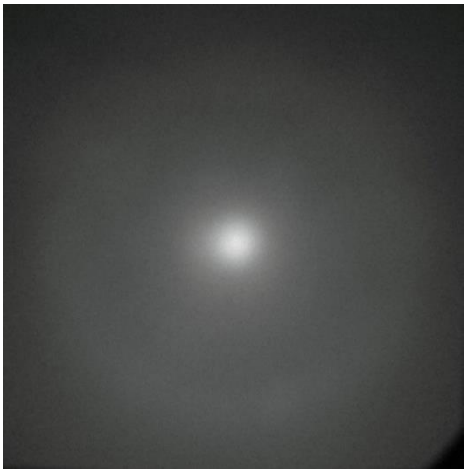


Рис. 2.14. Електронограма аморфних шарів вуглецю.

В якості таких аморфних підшарів використовували повністю прозорий для електронного пучка підшар вуглецю товщиною 20-25 нм (рис. 2.14), який запобігав руйнуванню плівки металу при розчиненні монокристалічної підкладки NaCl.

Плівки, нанесені на поверхню свіжосколеного монокристалу NaCl, виймали з приладу і знімали з підкладки шляхом розчинення хлористого натрію в дистильованій воді. Вільний від підкладки шар металу або вуглецю, покритий плівкою металу, підхоплювали на мідну сітку і проводили дослідження в електронографі або в електронному мікроскопі на просвіт.

2.6. Методика вимірювання електричних параметрів плівок.

Для вимірювання опору плівок використовували двозондову або чотирьохзондову схемами, причому дослідження проводили при дискретному та неперервному напиленні металу. Під час неперервного напилення металу відбувався безпосередній запис інформації у пам’ять комп’ютера за допомогою приладу Brymen BM-850 по інтерфейсу Optical RS232.

Застосування комутатора дало змогу одночасно виміряти електропровідності декількох зразків (опір системи, коли прецизійні реле знаходяться в закритому стані, $R > 10^8$ Ом). З використанням цієї методики досліджено вплив підшару сурфактанту різної товщини на провідність металевих плівок на початкових стадіях їх зародження. Мінімальна швидкість запису даних у випадку комутації трьох плівок становила 0,4 Гц і обмежувалась часом спрацювання реле. Максимальне значення частоти запису даних 10 Гц. Експериментально встановлено оптимальну частоту комутації зразків, яка становить 1 Гц.

2.7. Дослідження структури тонких плівок металів.

Результати дослідження структури плівок необхідні для обґрунтування доцільності застосування тієї чи іншої теоретичної моделі для опису їхніх електричних властивостей. Тому дослідження структури плівок металів проводилось за допомогою електронографа ЭГ-100М і електронних

мікроскопів УЕМВ-100К та ПЕМ100-01. З метою отримання мікрофотографій плівок досліджувані зразки виготовляли шляхом нанесення металів і сурфактантних підшарів на кристал хлористого натрію, попередньо покритий вуглецевою плівкою товщиною 20-25 нм, яка є прозорою для електронного пучка в електронному мікроскопі. З результатів електронномікроскопічних та електронографічних досліджень отримано інформацію про параметри кристалічної ґратки конденсата та розміри зерна в площині, паралельній підкладці. Підтверджено однорідність та суцільність шару металу даної масової товщини.

Електронограми плівок металів проаналізовано на основі еталонних зразків. Постійну приладу C визначали за допомогою еталонного зразка – нікелевої фольги з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електронограм полягала у вимірюванні діаметрів кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, розрахунку міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметрів ґратки (a_{hkl}) з точністю, не гіршою ніж 0.001 нм, за допомогою відомих співвідношень для кристалів з кубічною ґраткою [139-141]:

$$d_{hkl} = \frac{D^0_{hkl} d^0_{hkl}}{D_{hkl}} \tag{2.6}$$

$$a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\,, \tag{2.7}$$

де d^0_{hkl} – міжплощинні відстані для плівки еталона, D_{hkl} і D^0_{hkl} – діаметри дифракційних кілець невідомого та еталонного зразків, h, k, l – індекси Міллера. При інтерпретації результатів розшифрування електронограм використовували відомі табличні дані [140] про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків. При цьому порівнювали структурний тип конденсату з будовою кристалічної ґратки масивного металу.

Методи, описані в [139-144], дали змогу визначити середні лінійні розміри кристалітів. Аналіз даних з електронного мікроскопа при збільшеннях в 50000-100000 разів дозволив надійно оцінити середні лінійні розміри кристалітів у плівках невеликої товщини (порядку одного моношару).

Визначення середніх розмірів кристалітів здійснювали шляхом підрахунку їхньої кількості з використанням прямої та непрямої методик.

Пряма методика полягає у підрахунку відносної кількості частинок в залежності від їх лінійних розмірів серед загальної кількості частинок. З допомогою лінійних шаблонів вздовж певних напрямків здійснювався підрахунок, в результаті якого отримували залежності відсоткової кількості $\Delta n/n$ % кристалітів певних розмірів від їхніх діаметрів D, тобто розраховували середню площу підкладки, що закривається кристалітом. Обробка мікрофотографій плівок відбувалась з допомогою спеціальних програмних пакетів *Image-Pro Plus*, де за контрастними границями проводили підрахунок кількості кристалітів на ділянці плівки відомої площі. На основі порівняння типових залежностей $\Delta S/S = \Delta S/S(D)$ для плівок міді та золота, наведених на рис. 2.15, здійснено оцінку середніх лінійних розмірів кристалітів D в площині плівки, паралельній до підкладки.

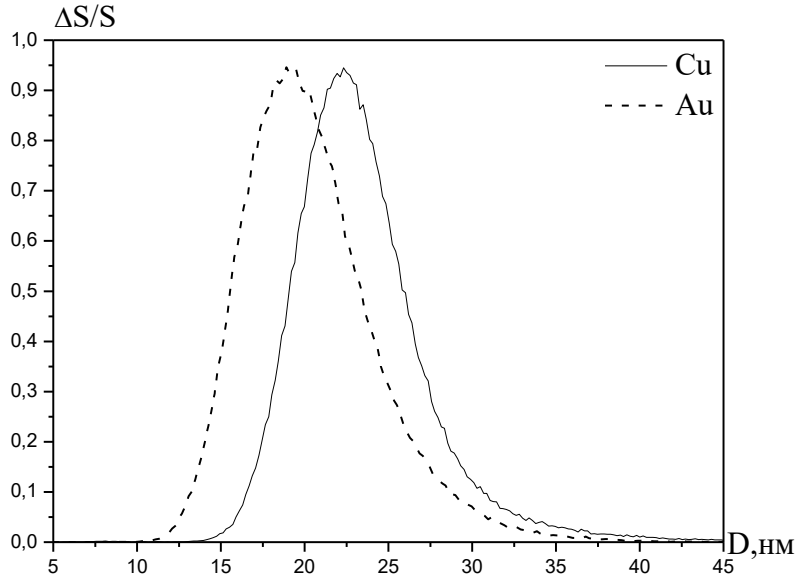


Рис. 2.15. Залежності часток площі підкладки, зайнятої кристалітами даних розмірів ($\Delta S/S$, %), від лінійних розмірів зерен D розраховані для плівок Cu та Au, осаджених на скло при T = 78 К та відпалених при T = 370 К.

Зауважимо, що описану методику доцільніше використовувати для острівцевих плівок, оскільки плівка великої товщини зазвичай складається з декількох

шарів кристалітів, які на мікрофотографії зливаються в один кристал. У такому випадку краще користуватись непрямими методами визначення розмірів кристалітів. Одним з таких є метод мікродифракційних картин, отриманих від областей суцільної плівки, обмежених селекторними діафрагмами [40]. Також аналіз мікродифракційних картин є інформативним щодо середніх лінійних розмірів кристалітів. Оцінити розміри областей поперечного розсіювання можна з допомогою вивчення розподілу інтенсивності вздовж окремих кільцевих рефлексів або шляхом підрахунку кількості плям на кільцевих рефлексах. У першому випадку ширина та форма кільцевих рефлексів обумовлена впливом геометричних та фізичних факторів.

Однак для визначення розмірів кристалітів необхідно виміряти істинну ширину дифракційного рефлексу b, виключивши при цьому вплив геометричного фактору. З цією метою роблять знімок еталонного зразка. Якщо

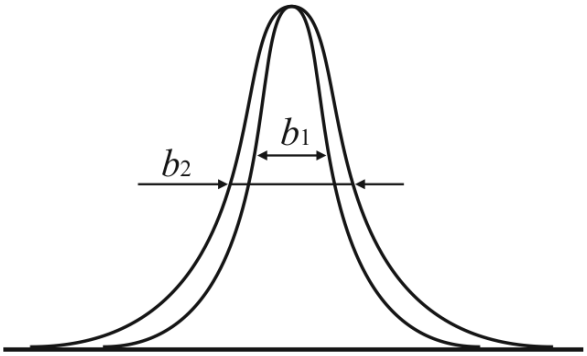


Рис. 2.16. Визначення півширин b_1 та b_2 профілів дифракційних рефлексів.

розширення дифракційного рефлексу від полікристалічної плівки зумовлене лише розмірами кристалітів, то усереднений лінійний розмір кристаліта можна знайти з наступного співвідношення:

$$D = \frac{l}{b\cos\varphi}, \tag{2.8}$$

де l – довжина електронної хвилі, b – півширина дифракційного рефлексу, φ кут між напрямом поширення дифрагованих променів і нормаллю до площини мікрофотографії.

Прокалібрувавши дане співвідношення по еталону отримаємо:

$$D_x = D_{em}\frac{b_{em}}{b_x}, \tag{2.9}$$

де b_{em} та D_{em} – півширина дифракційного рефлексу та середній лінійний розмір кристаліта еталонного зразка.

В іншому випадку кількість рефлексів N_{hkl} на кільці *hkl* залежить від середнього об'єму кристаліта V_0 , що відбиває пучок електронів, його площі S та товщини ділянки δ, яка формує мікродифракційну картину, і визначається наступним чином:

$$N_{hkl} = \frac{\gamma PS\delta}{2V_0}, \tag{2.10}$$

де δ – кут мікродифракції, P – фактор повторюваності площини *hkl*. Для утворення мікродифракційної картини було використано діафрагму діаметром 20 мкм, що дало змогу отримати дифракційні картини від ділянок з лінійними розмірами порядку декількох мікрометрів.

2.8. АСМ та СТМ дослідження.

З метою дослідження топології поверхні за допомогою АСМ та СТМ плівки металів виготовлялись за методикою, використаною при дослідженнях електрофізичних властивостей.

Морфологія поверхні плівок металів нанометрової товщини досліджувались на атомно-силовому мікроскопі Solver P47 PRO (НТ-МДТ, Росія) у лабораторії атомно-силової мікроскопії науково-навчального центру “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка. Дослідження проводили в контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою розгортки 0,5-2 Гц.

Принцип роботи СТМа базується на явищі тунелювання електронів через вузький потенційний бар’єр між голкою та плівкою (рис. 2.17) у зовнішньому електричному полі. Відстань між голкою та поверхнею плівки становить декілька ангстрем. При цьому утворюється тунельно-прозорий потенційний бар’єр, величина якого визначається, в основному, значеннями роботи виходу електронів з матеріалу голки φ_p та плівки φ_s. У такому випадку бар’єр

вважається прямокутним з висотою, яка рівна середній роботі виходу матеріалів:

$$\varphi=1/2(\varphi_{p+}\ \varphi_s).$$

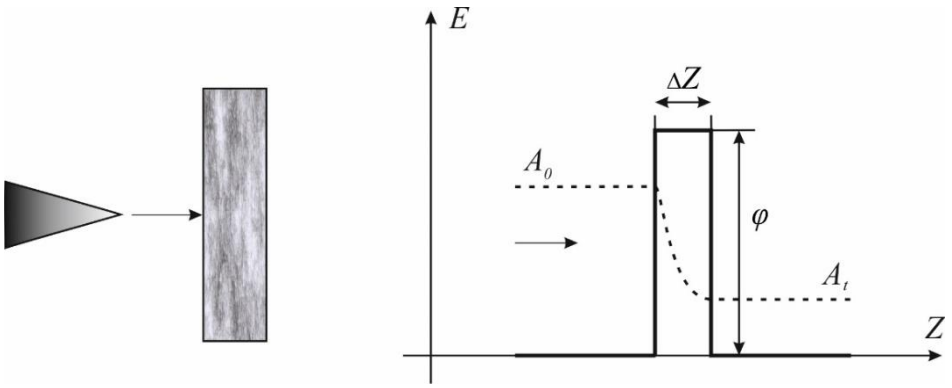


Рис. 2.17. Схема тунелювання електронів через потенціальний бар'єр у тунельному мікроскопі.

Морфологія поверхні досліджуваної плівки у СТМ формується двома режимами. У режимі постійного тунельного струму голка, переміщуючись вздовж поверхні, здійснює растрове сканування і змінює напругу на *Z*-електроді п'єзоелемента в колі зворотнього зв'язку, записуючи в пам'ять комп'ютера у вигляді функції $Z=f(x, y)$, та обробляє і виводить на екран морфологію поверхні плівки за допомогою відповідного програмного забезпечення.

Для дослідження атомарно гладких поверхонь використовується режим постійної висоти $Z = \text{const}$. У цьому випадку голка переміщується над поверхнею плівки на відстані декількох ангстрем, при цьому зміну тунельного струму реєструє як СТМ зображення поверхні. Особливостями такого режиму є висока швидкість сканування та висока частота отримання СТМ зображення.

Роздільна здатність СТМ визначається експоненційною залежністю тунельного струму від відстані від голки до поверхні плівки. Голка виготовляється таким чином, що на її кінчику знаходиться або одиночний виступаючий атом, або невеликий кластер атомів, який локалізує його на розмірах набагато менших, ніж характерний радіус кривизни вістря. Атом, який

виступає над поверхнею голки, знаходиться ближче до поверхні плівки на відстань, рівну величині періоду кристалічної ґратки. Оскільки залежність тунельного струму від відстані експоненційна, то струм переважно протікає між поверхнею плівки і виступаючим атомом на кінчику голки. Працюючи в режимі сталої відстані (d = const) або сталого потенціалу (φ = const), керуючий сигнал повністю відтворює профіль поверхні під час сканування.

Дослідження морфології поверхні металевих плівок нанометрової товщини методом СТМ дали змогу оцінити середні лінійні розміри кристалітів D. Результати оцінки середніх лінійних розмірів кристалітів D, здійснені з СТМ досліджень, та аналіз мікрофотографій добре узгоджуються між собою.

Тривимірне зображення топографічних поверхонь твердих тіл отримували шляхом використання АСМ, яке, у порівнянні з растровою електронною мікроскопією, володіє більшою рельєфною чутливістю, що дозволяє візуалізувати морфологію плівки нанометрової товщини. Усі зображення

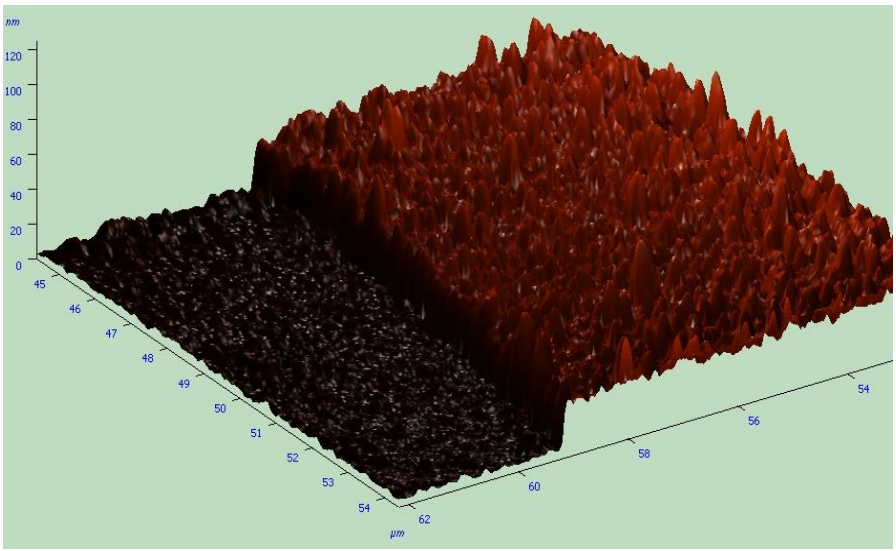


Рис. 2.18. 3D зображення поверхні плівки срібла (масовою товщиною d = 25 нм), осадженої на чисте скло.

поверхні одержувались за кімнатних умов. Ці дослідження здійснювались як при постійній висоті, так і при постійній силі взаємодії голка-плівка у контактному (рівень сил ~ 10^{-9} Н) режимі. Результати АСМ досліджень дали

змогу співставити масову товщину з геометричними розмірами металевих плівок. Для цього на зразку робиться подряпина, котра б не пошкодила поверхню підкладки, але б зняла плівку, пізніше, за допомогою програмного забезпечення ImageAnalysis (НТ-МДТ, Росія) та Gwyddion Free вимірюється відстань від поверхні підкладки до поверхні досліджуваної плівки. Для прикладу, на рис. 2.18 показано 3D – зображення подряпини, отримане в атомно-силовому мікроскопі.

Як видно з рис. 2.18, обидві області характеризуються деякою неоднорідністю. В такому випадку пряме вимірювання товщини навіть на обробленому зображенні є неможливим, тому для оцінки товщини використовують гістограму по висоті (рис. 2.19).

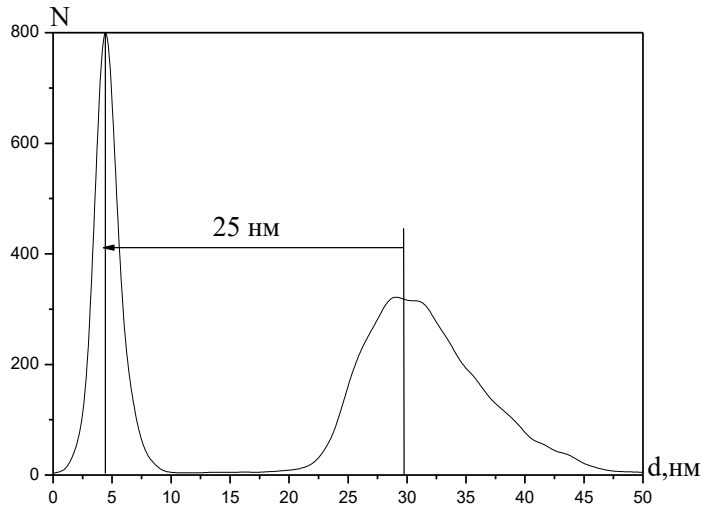


Рис. 2.19. Гістограма розподілу по висоті точок зображення на межі переходу плівка-підкладка.

В такій гістограмі по осі *x* відкладається висота *h*, а по осі *y* – кількість точок АСМ зображення, що знаходяться на даному зрізі. В такий спосіб отримується гістограма з двома максимумами, кожен з яких відповідає своїй області: лівий – підкладці, правий – плівці. Відстань між положеннями цих максимумів є шукана геометрична товщина плівки металу на підкладці. При порівнянні товщини плівки, отриманої методом п’єзокварцевого резонатора, та геометричних розмірів, отриманих за допомогою АСМ, похибка становила ~5%.

2.9. Дослідження оптичних властивостей плівок.

Спектри пропускання та відбивання вимірювалися на двопроменевому спектрофотометрі Shimadzu UV-3600 (рис. 2.20) у видимій та ближній інфрачервоній області довжин хвиль в діапазоні 300 нм $\leq \lambda \leq$ 2500 нм з кроком 0,2 нм та спектральною шириною щілини 2,0 нм. Джерелом світла служила галогенна лампа, а детектором – фотопомножувач (до 840 нм) та діод на основі InGaAs (840 нм-3000 нм). Спектри відбивання досліджували при близькому до нормального кута падіння електромагнітного випромінювання $\alpha = 8^{o}$. Технологія отримання плівок металів передбачає конденсацію пари термічно випаруваного металу з малими швидкостями (не більшими за 0,1 нм/с) на охолоджені до низьких температур ($T_s \leq 78$ К) чисті підкладки або на підкладки, попередньо покриті підшаром ґерманію різної товщини до 0,5 нм, з метою формування кристалітів плівки металу заданих розмірів (технологія «quench condenced»). Вважається, що вплив підшарів ґерманію на оптичні властивості нехтовно малий. Підшари поврехневоактивних речовин протидіють коалесценції зародків кристалізації металу, змінюють структуру (розмір кристалітів D) і режим росту плівки металу, тим самим визначають умови її взаємодії з електромагнітними хвилями.



Рис. 2.20. Зовнішній вигляд спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

Програмне забезпечення UVProbe для UV-3600 включає опції для спектрального аналізу, кількісного аналізу, кінетики і генератора звіту. За

допомогою даного приладу отримано спектральні залежності ультратонких плівок досліджуваних металів товщиною 1 - 25 нанометрів.

Плівки металів були осаджені на очищені підкладки товщиною 1 мм, які виготовлені з оптичного скла. Спектри пропускання $T_{sub}(\lambda_\omega)$ та відбивання $R_{sub}(\lambda_\omega)$ такої підкладки наведено на рис. 2.21.

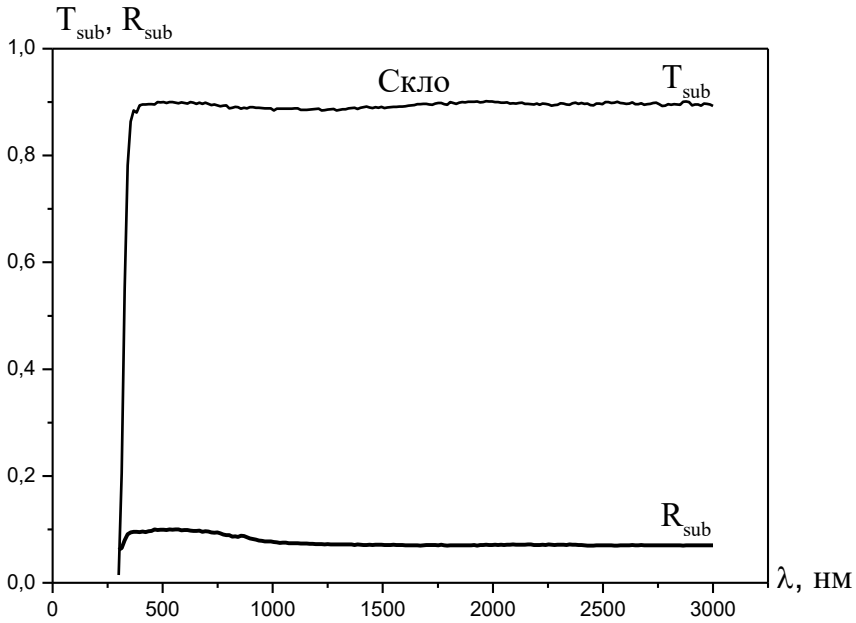


Рис. 2.21. Спектри пропускання та відбивання скляної підкладки товщиною 1 мм.

У цьому розділі розроблено методики нанесення тонких плівок Cu, Au, Ag в умовах надвисокого вакууму із контролем їхньої товщини у металевій вакуумній установці. За допомогою цих методик отримано достовірні та відтворювані експериментальні результати. Методики трансмісійних електронної мікроскопії та електронографії, АСМ та СТМ дослідження дали змогу здійснити надійний контроль структури та геометричної товщини досліджуваних зразків плівок металів.

Виготовлено експериментальне обладнання для дослідження температурних залежностей опору та металевих плівок в температурному діапазоні 78-370 К.

Сконструйовано експериментальну схему комутації для дослідження розмірних залежностей питомого опору металевих плівок при неперервному

нанесенні металу, що дало змогу дослідити закономірності переносу заряду в тонких металевих плівках. Точність визначення кінетичних коефіцієнтів (питомий опір ~2-3 %) забезпечила надійне співставлення отриманих експериментальних даних з результатами розрахунків, здійснених на основі відповідних теоретичних моделей.

Література до розділу

5, 9, 11 – 13, 40, 127 – 144.

РОЗДІЛ 3
СТРУКТУРА ПЛІВОК МЕТАЛІВ ТА ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕХОДУ ВІД АКТИВАЦІЙНОГО ДО МЕТАЛЕВОГО ХАРАКТЕРУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ.

В оглядовій частині роботи відзначалось, що метою роботи є розробка методик приготування електричносуцільних плівок золота, міді та срібла якнайменшої товщини із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів та вивчення електричних і оптичних властивостей цих плівок. Керування розмірами кристалітів у конденсаті пари металу передбачалось здійснювати за допомогою попереднього нанесення на діелектричну підкладку поверхнево-активного підшару ґерманію відповідної масової товщини та змінами температури підкладки в процесі часової стабілізації будови плівок. У роботі вивчено структуру та фізичні властивості плівок металів у межах першої температурної зони ($T < 0{,}3T_{пл}$) моделі структурних зон Мовчана Б. та Демчишина А. [5] формування однорідних плівок металів.

Всі досліджувані плівки металів були сформовані шляхом конденсації пари металу в режимі «замороженої конденсації» (quench condensed). Ця методика приготування базується на методі Зурмана [11], що полягає в дуже повільній конденсації (швидкість конденсації $< 0{,}01$ нм/с) пари металу на охолоджену до температури зрідженого азоту 78 К підкладку. Використання згаданої методики дозволяє звести до мінімуму процеси переміщення атомів металу по поверхні підкладки після дотику атома з підкладкою. Приготовані таким методом плівки золота і міді зберігали початкову величину опору протягом тривалого часу (зменшення опору протягом 5-6 годин спостереження не перевищує 3-5%). Стабільність свіжонанесених плівок срібла при $T = 78$ К суттєво менша. Зокрема, згадане зменшення опору плівок Ag спостерігалось протягом однієї години.

Стабілізацію структури плівок звичайно проводили при кімнатній температурі (273 К – 300 К), а в окремих випадках при $T = 370$ К. Структурні дослідження плівок металів проводили методами електронної мікроскопії та електронографії на просвіт, сканувальних тунельної (СТМ) і атомно-силової

мікроскопії (АСМ) після виносу плівок з вакуумних систем на атмосферне повітря при кімнатній температурі. Тому пряма інформація про будову свіжонанесених плівок відсутня і в подальшому обмежимось лише певними міркуваннями на основі літературних даних та порівняннями з властивостями відпалених при 300 К та при 370 К плівок. Сказане особливо важливе у зв'язку з окремими уточненнями моделі [5], здійсненими в подальших дослідженнях [6, 9, 145-147]. Зокрема, в [9] відзначено, що у високотемпературній ділянці першої зони варто виділити, так звану, *T*-зону, у якій за рахунок поверхневої дифузії атомів у процесі нанесення плівки можлива перебудова кристалітів у напрямку зростання їхньої величини. Останній висновок необхідно врахувати при трактуванні результатів досліджень особливо тонких металевих плівок, для яких вплив поверхневих процесів дуже важливий, на відміну від сукупності явищ, які мають місце в товстих плівках [5, 6]. Згідно [9], *T*-зона припадає на діапазон температур (0,2-0,3)$T_{пл}$. Інформація про можливі межі температурних зон, досліджених металів, подана в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Межі температурних зон золота, міді і срібла

Метал	Температура плавлення, $T_{пл}$, К	Межа першої зони ([5]), *T*, К	Нижня межа *T*-зони, *T*, К
Au	1338 [148]	401,4	267,6
Cu	1356 [148]	406,8	271,2
Ag	1233,9 [149]	370,2	246,8

З таблиці видно, що початок *T*-зони для міді і золота близький до температури плавлення льоду, а для срібла *T* суттєво нижча. Тому, в першу чергу, для плівок срібла слід очікувати можливих змін розмірів кристалітів при їхньому нагріванні до кімнатної температури.

При стабілізації плівок усіх трьох досліджених металів за температури біля 370 К варто очікувати можливого зростання лінійних розмірів кристалітів, оскільки ця температура близька до верхньої межі першої зони T_1 [5].

Зауважимо, що наведене обговорення впливу явищ поверхневої дифузії на структуру плівок стосувалося процесу нанесення плівки, коли атоми металу, які падають на підкладку, мали деяку енергію, а тому підвищена температура підкладки сприяла поверхневим переміщенням таких атомів. У випадку плівок, сформованих методом «замороженої конденсації» на підкладці, охолодженій до 78 К, вплив нагрівання підкладки не може суттєво змінити рухливість поверхневих атомів металу, які вже зафіксовані на поверхні. Тому варто очікувати, що початкові температури T–зони для готових плівок зсунуться в область вищих температур. До подібного висновку спонукає і аналіз результатів дослідження структури плівок, відомих з літератури. Зокрема, в роботі [92] показано, що помітні зміни розмірів зерна в готових плівках золота спостерігаються при температурах, дещо вищих за 400 К. В [92] також показано, що подібні процеси в плівках срібла розпочинаються при кімнатній температурі. При нижчих температурах процеси перебудови плівок сповільнені, а тому для отримання стабільних при даній температурі плівок металу достатньо готові плівки відпалити протягом деякого фіксованого часу при вищій на декілька десятків градусів температурі. Тому плівки досліджених металів, відпалені при 300 К протягом однієї доби та при 370 К протягом однієї години, виявились стабільними при $T = 300$ К. Для плівок золота та міді, для яких температура T_1 вища за 400 К, можна вважати, що при відпалі цих плівок за температури $T = 300$ К середні лінійні розміри кристалітів залишаються стабільними і в діапазоні температур 78 К – 300 К незмінними. Такий висновок підтверджується даними робіт Екінці [12, 13], у яких на основі досліджень поверхні плівок Au методом СТМ показано, що в діапазоні температур 78 К – 300 К відсутні зміни розмірів і форми поверхні кристалітів.

3.1. Структура плівок металів.

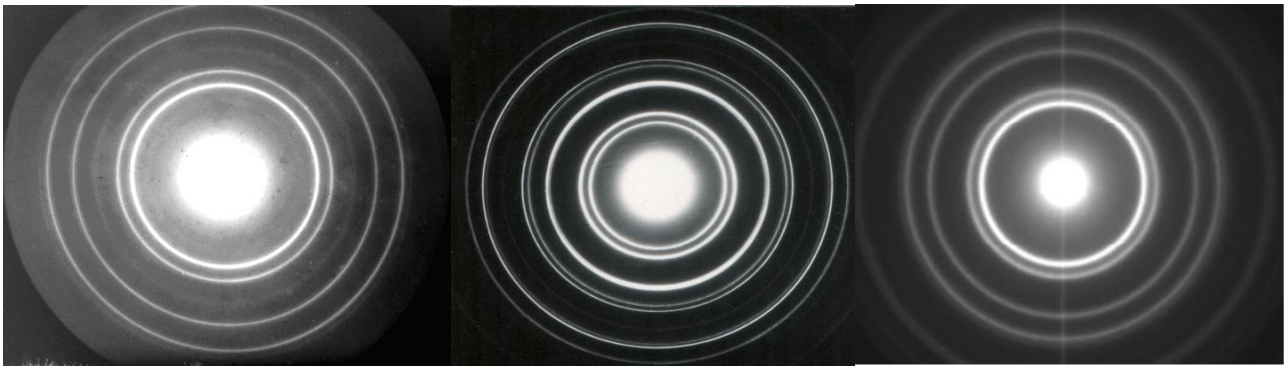
Електронно-мікроскопічне та електронографічне дослідження плівок металів на просвіт дозволили отримати інформацію про відповідність параметрів кристалічної ґратки конденсатів параметрам кристалічної ґратки масивних металів, перевірити суцільність і однорідність плівок, визначити

середні лінійні розміри кристалітів *D* у плівках різних товщин у площині, паралельній підкладці. До того ж у результаті даних досліджень отримана інформація, на основі якої можна стверджувати про відсутність домішкових та нерівноважних фаз у плівках, а також про відсутність у плівках переважної орієнтації кристалітів, яка могла викликати анізотропію електричних чи оптичних властивостей плівок. Методики електронної мікроскопії та електронографії використано для дослідження будови плівок металів як на ізотропних підкладках (плівки вуглецю, нанесені на поверхню сколів кристалу хлористого натрію), так і на плівках хлористого натрію, отриманих осадженням з малою швидкістю термічновипарюваного NaCl на охолоджену до 78 К скляну підкладку. Для електронографічного дослідження шари металів також формували на поверхні термічнознегажених сколів кристалу хлористого натрію (чистих або покритих плівкою вуглецю).

З результатів електронографічного дослідження структури плівок, сформованих на різних підкладках, зокрема і за присутності на поверхні підкладки підшару ґерманієвого сурфактанта, виявлено, шо кристалічна ґратка конденсатів була аналогічною до кристалічної ґратки масивних металів. У всіх випадках чітко формувався конденсат з кубічною гранецентрованою ґраткою, параметри якої у межах точності експерименту дорівнювали параметрам ґратки масивного металу. Усі плівки були дрібнозернистими шарами металу без переважаючої орієнтації. Сказане найбільш наочно підтверджують електронограми плівок всіх трьох металів, сформованих на охолоджених до 78 К сколах кристалу хлористого натрію і термостабілізованих прогрівом протягом однієї години при T = 370 К (рис. 3.1). Вибір для ілюстрації підкладок зі сколеного кристалу NaCl обумовлений тим, що саме на таких підкладках достатньо легко формуються текстуровані плівки металів з кубічною гранецентрованою ґраткою [150, 151], а наведений рисунок підтверджує відсутність текстури у плівках.

Основним висновком з даних, отриманих при електронно-мікроскопічних дослідженнях, є можливість стверджувати, що плівки металів, сформовані з використанням описаних в другому розділі методик препарування плівок, є

дрібнокристалічними шарами металу. Середні лінійні розміри зерна в термостабілізованих плівках залежать від товщини підшару ґерманію, попередньо нанесеного на поверхню аморфної підкладки, та від температури стабілізації.



(а) (б) (в)

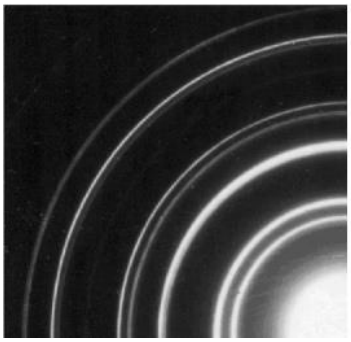
Au	параметр ґратки
	a = 4,0781 Å

Рис. 3.1. Електронограми плівок міді (а), золота (б) та срібла (в) товщиною 20 нм, осаджених на поверхню кристалу хлористого натрію охолоджену до 78 К. Плівки термостабілізовані при T = 370 К.

Керування середніми розмірами кристалітів успішно реалізувалось зміною масової товщини підшару ґерманію. Сказане можна проілюструвати мікрофотографіями, наведеними на рис. 3.2.

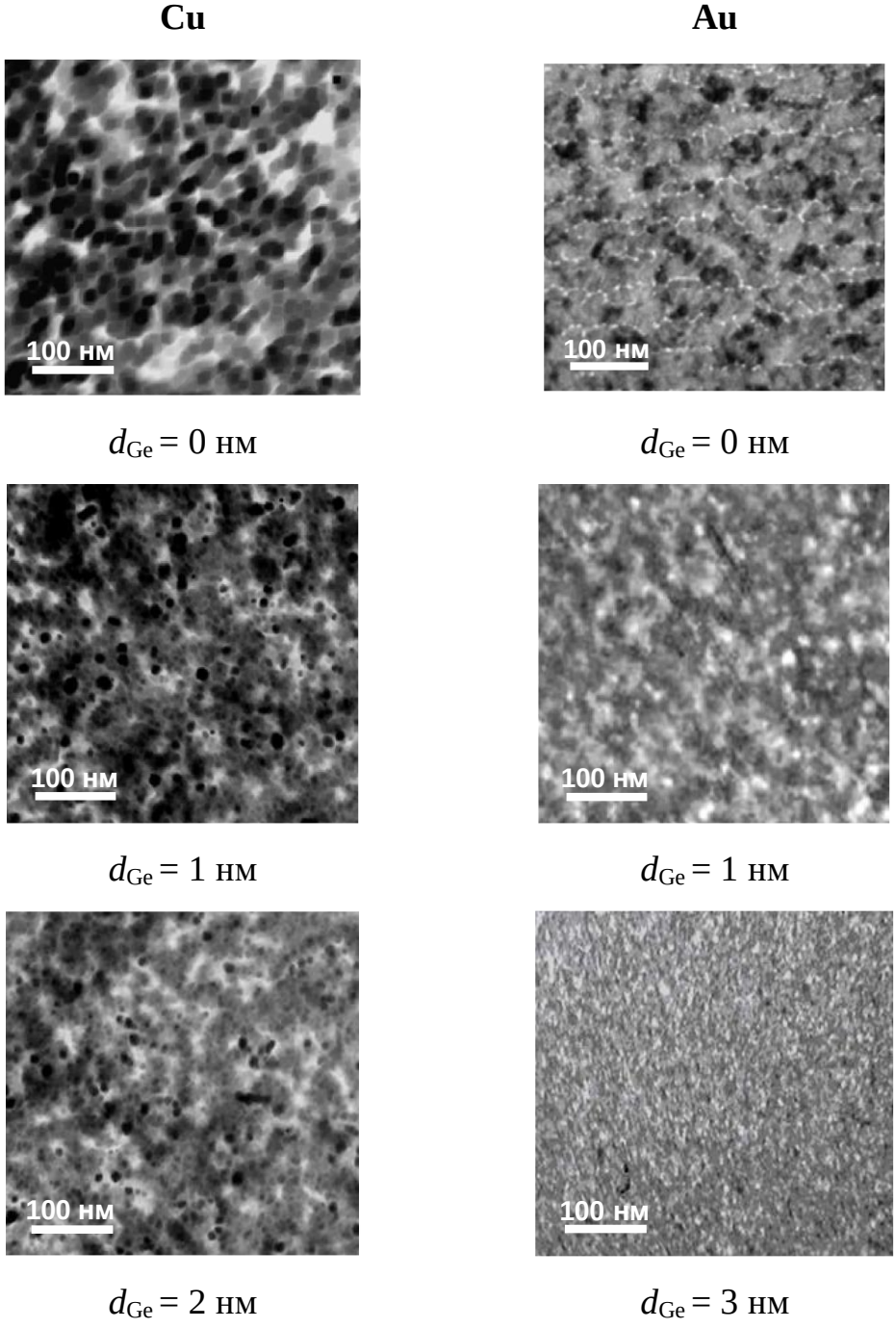


Рис. 3.2. Мікроструктура плівок міді товщиною d_{Cu} = 35 нм та золота товщиною d_{Au} = 20 нм, осаджених при T = 78 К на сурфактантні підшари ґерманію різної масової товщини та термостабілізованих при 370 К.

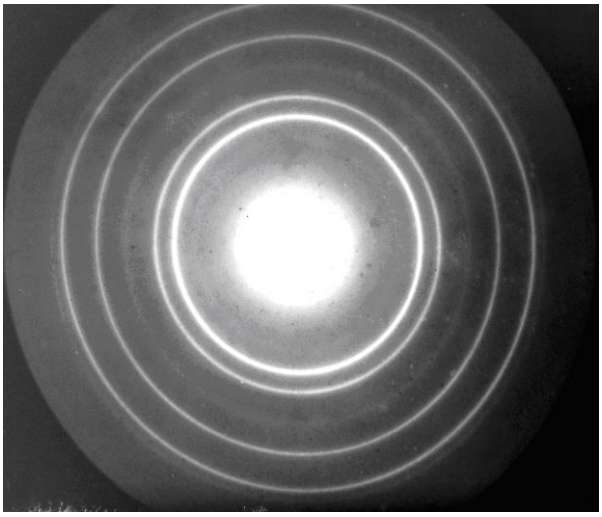
На рисунку показані приклади результатів дослідження структури суцільних плівок міді і золота відносно великих товщин, сформованих при T = 78 К на чистій поверхні плівок вуглецю і на поверхні плівок вуглецю, попередньо покритих підшарами ґерманію різних масових товщин та термостабілізованих за температури T = 370 К протягом однієї години.

З наведених рисунків візуально видно, що розміри кристалітів у плівках металів, сформованих на чистій аморфній підкладці, суттєво більші за лінійні розміри кристалітів у плівках, приготованих на поверхні вуглецевих підкладок, попередньо покритих підшарами ґерманію.

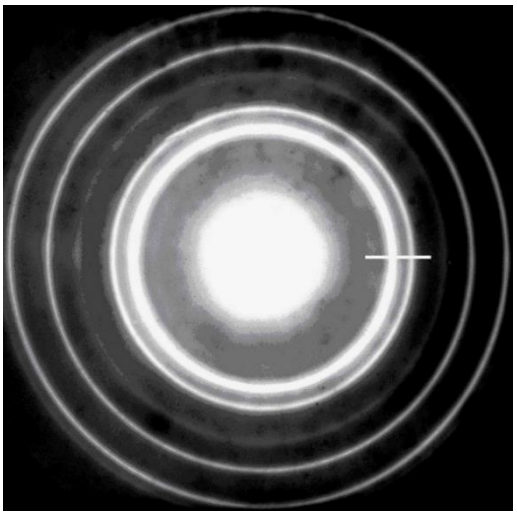
Оцінку лінійних розмірів кристалітів D у площині, паралельній підкладці, здійснено на основі аналізу результатів електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень. Зокрема, з рис. 3.1 видно, що на електронограмах плівок рефлекси мають вигляд суцільних однорідних колових ліній. Це свідчить про дрібнокристалічну неорієнтовану структуру досліджуваних об’єктів. Зауважимо, що ширина дифракційних ліній залежить від лінійних розмірів кристалітів D. У методичному розділі роботи відзначено, що в міру зменшення лінійних розмірів кристалітів півширина ліній на електронограмах плівок повинна збільшуватись. Усереднений лінійний розмір кристаліта D у цьому випадку можна знайти за співвідношенням:

$$D = \frac{l}{b\cos\varphi}, \tag{2.8}$$

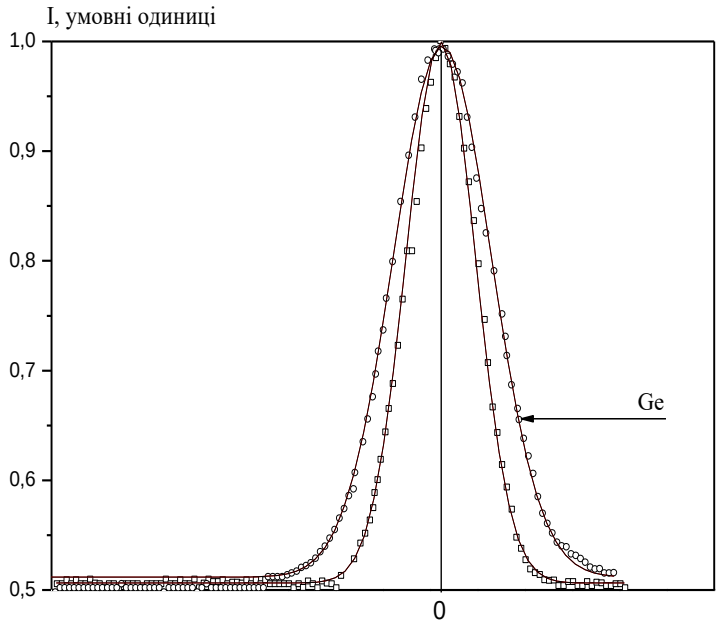
де l – довжина електронної хвилі, що відповідає енергії електрона в пучку, b – півширина дифракційного рефлекса, φ – кут між нормаллю до площини мікрофотографії і напрямком поширення дифрагованого променя. Співвідношення (2.8) можна використовувати тільки за умови, що розширення дифракційного рефлекса від полікристалічної плівки обумовлене лише зміною розмірів кристалітів. Сказане можна проілюструвати за допомогою рис. 3.3, на якому показані електронограми плівок міді товщиною d = 20 нм, сформованих на поверхні чистої аморфної вуглецевої підкладки (рис. 3.3а) та на поверхні підшару ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 1 нм, попередньо нанесеного на поверхню вуглецевої підкладки (рис. 3.3б). Плівки термостабілізовано за температури T = 300 К. Графіки розподілу інтенсивностей ліній (200) на електронограмах наведено на рис. 3.3(в). З них візуально видно, що середні лінійні розміри кристалітів у плівці, сформованій на поверхні підшару ґерманію, менші за середні лінійні розміри кристалітів у плівці, сформованій на чистій аморфній підкладці.



а)



б)



в)

Рис. 3.3. Електронограми плівок міді (d_{Cu} = 20 нм), осаджених на чисту скляну підкладку (а) та підкладку, попередньо покриту підшаром (d_{Ge} = 1 нм) ґерманію (б). Розподіли інтенсивності відповідних дифракційних ліній показано на рис. (в).

Узагальнення результатів електронографічних досліджень даного плану буде здійснено у прикінцевих висновках про величини D у плівках металів після аналізу результатів електронно-мікроскопічних досліджень мікроструктури плівок.

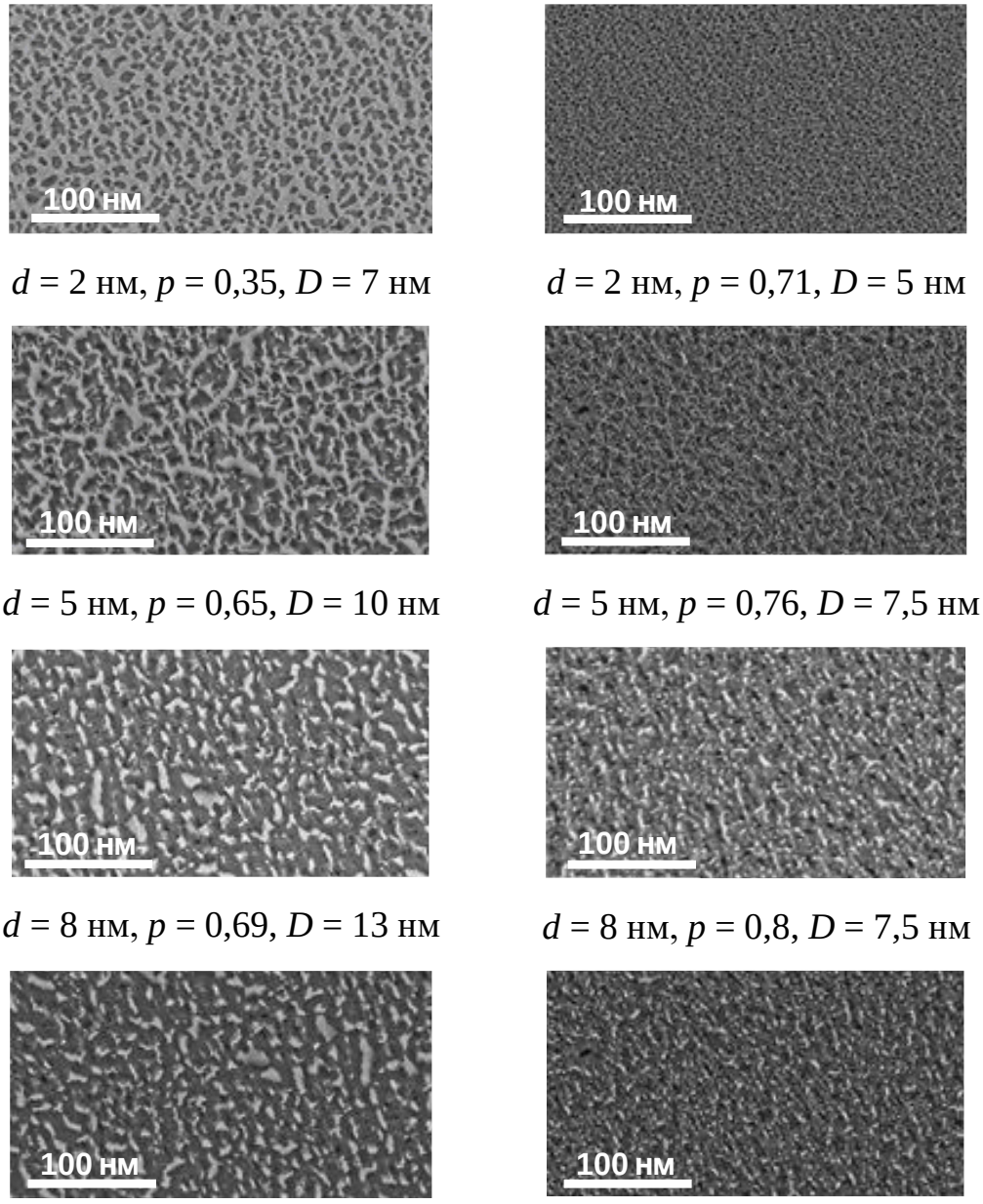
На аналізі результатів електронно-мікроскопічних досліджень впливу підшарів ґерманію та температури термостабілізації плівки металів різної

товщини зупинимось більш детально, оскільки ці результати у випадку малих змін величин *D* більш надійні, а до того ж більш очевидні і наочні. У другому розділі роботи описано основні особливості методики визначення середніх лінійних розмірів кристалітів *D*, що базується на розрахунку середньої площі підкладки, закритої одним кристалітом. Для таких розрахунків використано програмний пакет для персональної ЕОМ з комплекту для сучасних СТМ-пристроїв. В результаті здійснено підрахунок кількості кристалітів, розміщених на ділянці підкладки відомої площі. Наслідком таких розрахунків є побудова гістограми залежності часток площі підкладки, зайнятої кристалітами даних розмірів. Положення максимуму гістограми розподілу кристалітів за розмірами відповідає середньому лінійному розміру *D* кристалітів у даній плівці.

Розглянемо особливості реалізації даного підходу на прикладі аналізу результатів, отриманих при вивченні плівок золота товщиною 2 нм; 5 нм; 8 нм та 10 нм, сформованих на чистій поверхні плівок вуглецю та на поверхні ідентичних плівок вуглецю, попередньо покритих підшарами ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 2 нм. Плівки термостабілізовані при T = 300 К [152]. На рис. 3.4 показані електронні мікрофотографії плівок золота згаданих чотирьох товщин відповідно, нанесених на чисту вуглецеву підкладку (1) та на аналогічну підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію (2). З рисунка візуально видно, що вплив підшару ґерманію на ріст плівки золота призводить до зменшення лінійних розмірів *D* кристалітів.

Оцінка величини середніх лінійних розмірів *D* кристалітів була здійснена на основі гістограм. Для прикладу на рис. 3.5 наведено гістограми плівок золота, сформованих відповідно на чистій поверхні вуглецевої плівки (а) та на поверхні вуглецевої плівки, попередньо покритої підшарами ґерманію масовими товщинами 2 нм (б) і 3 нм (в). Аналіз даних, наведених на рис. 3.5, також показує, що підшари ґерманію сприяють зменшенню середніх лінійних розмірів кристалітів. Про це свідчить зсув максимуму розподілу кристалітів за їхніми лінійними розмірами в область менших товщин. Про це свідчить зсув максимуму розподілу кристалітів за їхніми лінійними розмірами в область менших товщин. Зокрема, для плівок золота, сформованих на поверхні чистої

вуглецевої підкладки, D = 7 нм, а для аналогічних плівок золота, сформованих на поверхні підшарів ґерманію масовими товщинами 2 нм та 3 нм, лінійні розміри D кристалітів золота відповідно рівні 5 нм і 4 нм.



d = 2 нм, p = 0,35, D = 7 нм — d = 2 нм, p = 0,71, D = 5 нм

d = 5 нм, p = 0,65, D = 10 нм — d = 5 нм, p = 0,76, D = 7,5 нм

d = 8 нм, p = 0,69, D = 13 нм — d = 8 нм, p = 0,8, D = 7,5 нм

d = 10 нм, p = 0,74, D = 13 нм — d = 10 нм, p = 0,82, D = 7,5 нм

(1) (2)

Рис. 3.4. Мікроструктура плівок золота різних масових товщин, нанесених на поверхню аморфної плівки вуглецю (1) та на поверхню плівки вуглецю, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 2 нм (2), і термостабілізованих з T = 300 К.

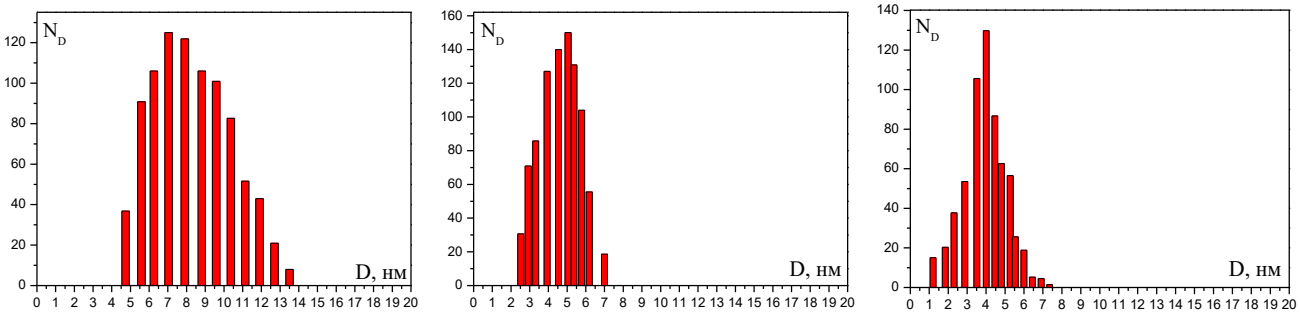


Рис. 3.5. Гістограми розподілу кристалітів за розмірами на поверхні підкладки, покритої плівками золота масовою товщиною 2 нм, осадженими на чисту вуглецеву підкладку (а) і на вуглецеву підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію 2 нм (б) та 3 нм (в).

Це свідчить про те, що підшар ґерманію сприяє більш рівномірному заповненню поверхні дрібнішими кристалітами однакових лінійних розмірів і в результаті плівка стає однорідніщою. Сказане можна проілюструвати даними, показаними на рис. 3.6, на якому зображено розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підкладки металом для плівок золота, сформованих на поверхні чистої вуглецевої плівки (крива *а*), та на поверхні вуглецевої плівки, попередньо покритої підшарами ґерманію (криві *б* та *в* на рис. 3.6). З рисунка видно, що в дуже тонких плівках металу, сформованих на чистій поверхні вуглецевої плівки, ступінь заповнення поверхні металом суттєво менший, ніж у плівках, сформованих на поверхні підшарів ґерманію. Зрозуміло, що це обумовлене відмінностями у розмірах кристалітів. З рисунка також видно, що металевий характер провідності, при якому спостерігається безпосередній дотик кристалітів між собою, у плівках, нанесених на чисту поверхню вуглецю, буде мати місце при масових товщинах плівки металу суттєво більших за товщини, при яких металева провідність виникне у плівках, нанесених на поверхнях підшарів ґерманію. Подібна закономірність отримана також у плівках міді і срібла.

Завдяки сумісному використанню методики «замороженої конденсації» та поверхнево-активного підшару ґерманію при формуванні плівок металів стає можливим послабити процес коалесценції зародків кристалізації металу і у

такий спосіб домогтися росту металевої плівки у вигляді дрібнокристалічного шару з якнайменшими лінійними розмірами зерна.

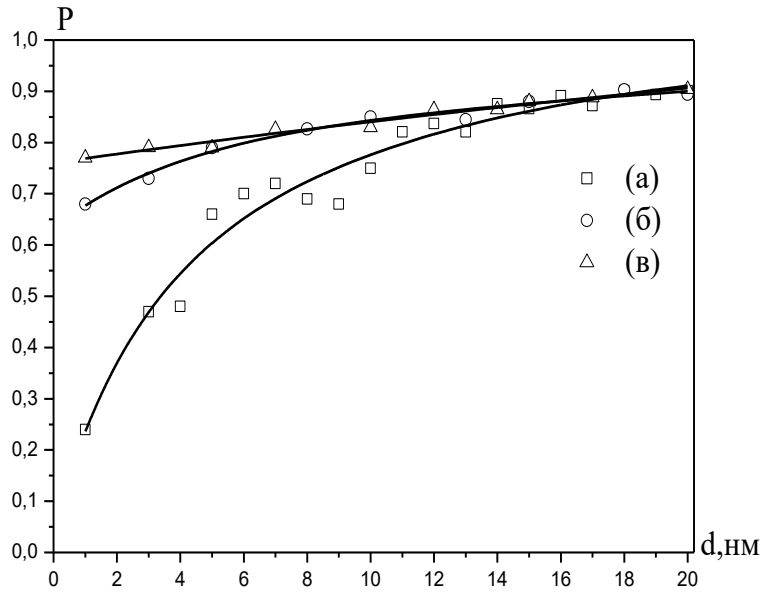


Рис. 3.6. Розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підкладки *P* плівками золота, осадженими на чисту аморфну підкладку (а) і на підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію масовими товщинами 2 нм (б) та 3 нм (в).

Технологічні основи керування лінійними розмірами зерна в «quench condensed» плівках металів з допомогою зміни масової товщини підшару поверхнево-активної речовини (Ge, Si, Sb та інші) описано в [16]. Зокрема, при контакті атомів металу з атомами ґерманію між ними виникає ковалентний зв’язок [27], який послаблює рухливість атомів пари металу на поверхні і у такий спосіб послаблює прояв явища коалесценції у плівці металу, а тому сприяє росту дрібнозернистих зразків. У низці робіт виявлено, що найбільш помітні зміни середніх лінійних розмірів кристалітів проявляються при масових товщинах поверхнево-активних підшарів від 0 до 2-3 нм, в діапазоні товщин 3-6 нм ці зміни суттєво менші за величиною, а при товщинах поверхнево-активного підшару більших за 6 нм зміна товщини підшару в напрямку зростання практично не змінює лінійні розміри кристалітів у плівці. Причиною спостережуваного явища найімовірніше є наступне. При формуванні підшару

атоми ґерманію, найбільш ймовірно, існують на поверхні неактивної аморфної підкладки не поодинці, а певними групами по декілька атомів. Тому при малих товщинах підшару атомами ґерманію заповнена не вся поверхня підкладки, ступінь заповнення цієї поверхні зростає в міру наростання масової товщини d_{Ge}. При d_{Ge} = 6 нм практично вся поверхня покрита атомами речовини підшару, а тому збільшення d_{Ge} вище за 6 нм не призводить до зростання поверхневої концентрації активних центрів і величина кристалітів D у плівці металу стає незалежною від d_{Ge}.

Використана в роботі методика препарування плівок дозволила забезпечити формування шарів металу із розмірами зерна в плівці, незалежними від товщини плівки металу. За фіксованих товщин підшару ґерманію та режиму термостабілізації отримували плівки металів з середніми лінійними розмірами D кристалітів, незалежними від d металу. Сказане можна проілюструвати даними наведеними на рис. 3.7 і рис. 3.8. На рис. 3.7 показані залежності середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівках золота різної товщини, сформованих відповідно на чистій поверхні аморфної підкладки (а) та на аналогічній поверхні, попередньо покритій підшарами ґерманію масовими товщинами 2 нм (б) та 3 нм (в). Плівки термостабілізовані за температури 300 К.

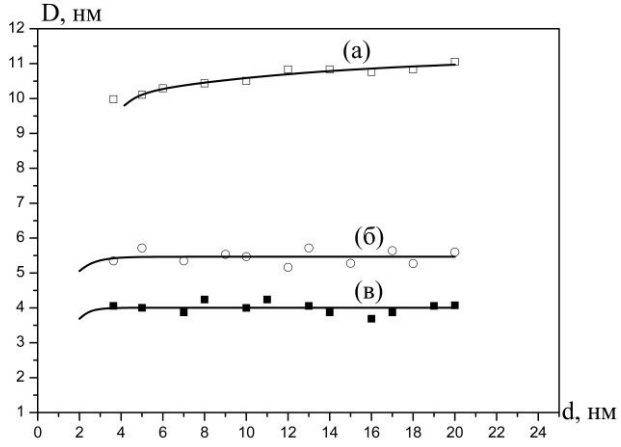


Рис. 3.7. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота різної товщини, осаджених на чисту аморфну підкладку (а) та на підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію 2 нм (б) і 3 нм (в).

З рисунка видно, що підшар ґерманію сприяє формуванню плівки металу, розміри кристалітів у якій суттєво менші за розміри кристалітів у плівці, сформованій на чистій аморфній підкладці. Іншим важливим результатом, отриманим з наведеного рисунка, є висновок, що атоми ґерманію взаємодіють з атомами золота і сприяють швидкому заповненню поверхні кристалітами стабільних розмірів і, таким чином, формуванню суцільного шару металу та появі металевого характеру електропровідності. Подібний висновок можна зробити і з даних, показаних на рис. 3.8, з якого видно, що підшар ґерманію

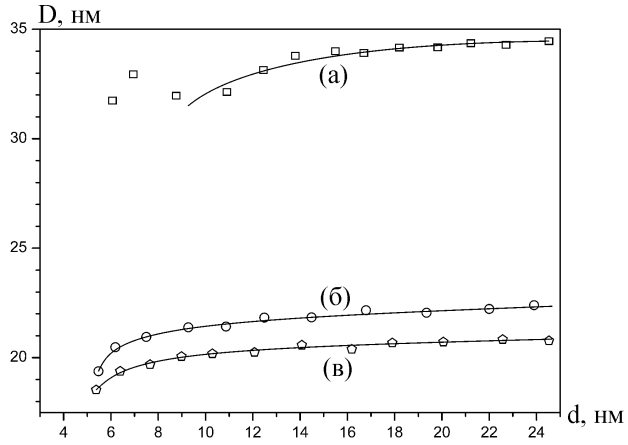


Рис. 3.8. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках срібла різної товщини, термостабілізованих при 370 К, осаджених на чисту аморфну підкладку (а) та на підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію 3 нм (б) і 5 нм (в).

сприяє рівномірному заповненню поверхні підкладки кристалітами срібла однакових стабільних розмірів.

Узагальнити отриману сукупність результатів дослідження особливостей впливу підшарів ґерманію та температурного режиму стабілізації на структуру плівок металів можна на основі даних, показаних на рис. 3.9 і рис. 3.10. На рисунках показані залежності середніх розмірів кристалітів *D* у плівках металів, сформованих на поверхні підшарів ґерманію різної масової товщини і термостабілізованих за температур 300 К і 370 К. З рисунків видно, що зміною масової товщини підшару ґерманію можна досить надійно керувати лінійними розмірами кристалітів і, таким чином, забезпечити формування металевої плівки із бажаними структурними параметрами.

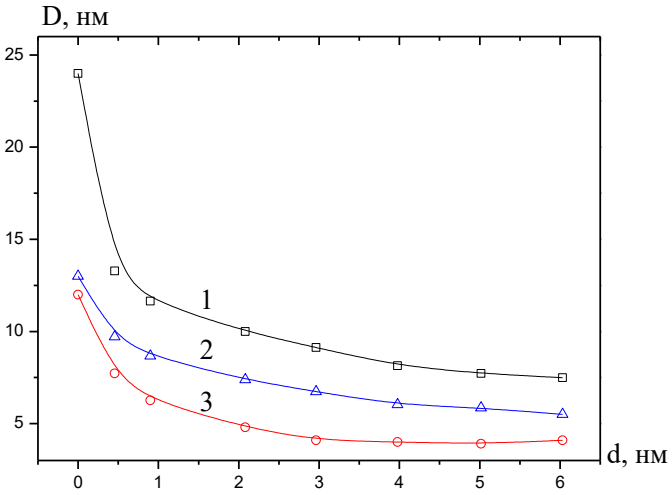


Рис. 3.9. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* плівок срібла (крива 1), міді (2) і золота (3) товщиною *d* = 20 нм від товщини підшару сурфактанту. Плівки термостабілізовані за *T* = 300 К.

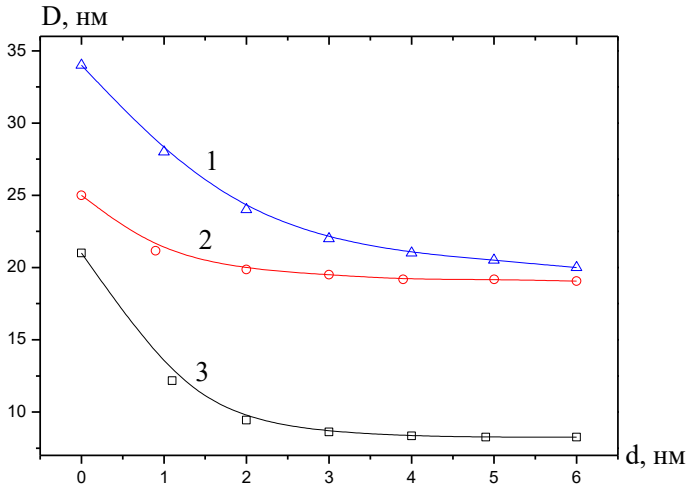


Рис. 3.10. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* плівок срібла (крива 1), золота (2) і міді (3) товщиною *d* = 20 нм від товщини підшару сурфактанту. Плівки термостабілізовані за *T* = 370 К.

Плівки металів, термостабілізовані за *T* = 300 К, зберігають стабільнішими структуру і, як буде показано нижче, їхні електричні властивості при перебуванні у високому вакуумі за температур, не вищих за *T* = 300 К також стабільні. Властивості плівок металів, термостабілізованих за *T* = 370 К, стабільні за температур, не вищих за 300 К. Перебування таких плівок за температур, вищих за 300 К, призводить до повільних необоротних змін структури, а, відповідно, і до змін електричних параметрів плівок. Особливо це

стосується плівок срібла, у яких при температурах, вищих за 300 К, постійно триває процес поверхневої дифузії атомів, що веде до прояву явища коалесценції. Стабільність властивостей плівок міді і золота також нестійка. Зокрема, наведені на рис. 3.10 середні лінійні розміри кристалітів, величина яких задана впливом попередньо нанесеного на підкладку підшару ґерманію, зберігаються лише для відносно малих товщин плівок металу. Для ілюстрації сказаного на рис. 3.11 показана залежність середніх лінійних розмірів

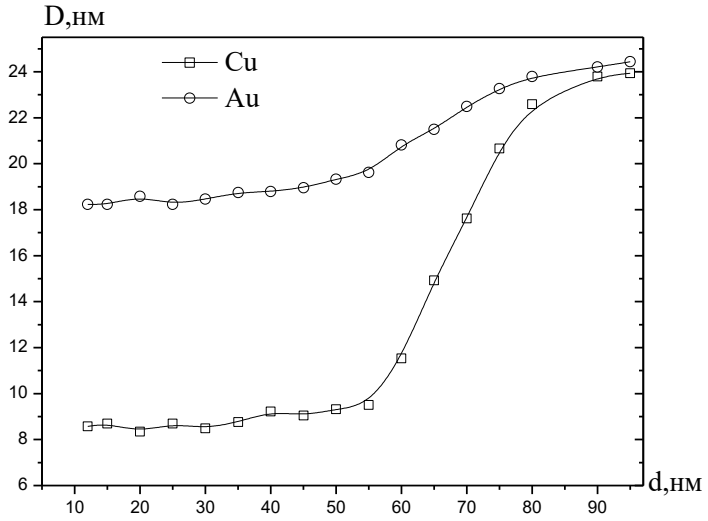


Рис. 3.11. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* від товщини плівок золота та міді, термостабілізованих за *T* = 370 К. Підкладка попередньо покрита підшаром ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 2 нм.

кристалітів у плівках золота та міді, сформованих на поверхні підшару ґерманію масовою товщиною 2 нм і термостабілізованих за *T* = 370 К протягом однієї години. З рисунка видно, що розміри кристалітів – відповідно *D* = 18 нм (плівки золота) і *D* = 9 нм (плівки міді) – зберігаються лише для товщин плівок *d* < (40-50) нм. У плівках більших товщин проявляються процеси поверхневої дифузії, притаманні зоні *T* переліку температурних зон [9], і середні лінійні розміри кристалітів зростають.

На завершення аналізу результатів дослідження можливості керування середніми лінійними розмірами кристалітів у плівках металів шляхом вибору товщини сурфактантного підшару ґерманію та температурного режиму

стабілізації будови плівок відзначимо, що наведені вище дані отримано в результаті узгодження величин *D*, знайдених при електронно-мікроскопічних та електронографічних дослідженнях плівок. Наведені вище величини також не суперечать результатам СТМ та АСМ досліджень морфології поверхні плівок (рис. 2.18).

Отримані в роботі результати експериментального дослідження особливостей впливу сурфактантних підшарів ґерманію та режиму термостабілізації плівок золота, міді і срібла дозволяють вибрати спосіб приготування шарів металів з бажаними лінійними розмірами кристалітів для подальшого вивчення електричних та оптичних властивостей плівок.

3.2. Виникнення металевого характеру електропровідності в плівках золота, міді і срібла.

Оскільки метою роботи є отримання суцільних плівок металів із заданою бажаною структурою та передбачуваними електричними параметрами (зокрема, передбачуваними кінетичними коефіцієнтами) і оптичними властивостями, важливо встановити критерії (мінімальні товщини плівок), за якими можна визначити чи плівка є суцільною. Для забезпечення кількісного опису електричних властивостей суцільних плівок з металевим характером провідності в оглядовій частині роботи детально проаналізовано низку найбільш відомих теоретичних моделей, метою яких є кількісне трактування розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів суцільних плівок металів.

З результатів структурних досліджень плівок металів видно, що у початковій фазі формування (див., наприклад, рис. 3.4а) плівка складається з окремих ізольованих кристалітів, які електрично не пов’язані між собою. Тому перенесення заряду з одного кристаліта в інший в таких системах має активаційний характер з від’ємним температурним коефіцієнтом опору β, на відміну від характеру перенесення заряду в суцільних металевих плівках, у яких $\beta > 0$. Сказане можна проілюструвати з допомогою рис. 3.12, на якому показано графіки залежності опору плівок міді, сформованих на чистій скляній підкладці і термостабілізованих за температури $T = 300$ К. Плівки зростаючих

товщин одержано шляхом додаткової конденсації пари металу на охолоджену до 78 К підкладку. Опір R виміряно при T = 273 К, температурний коефіцієнт опору β розраховано для діапазону температур 273 К-300 К.

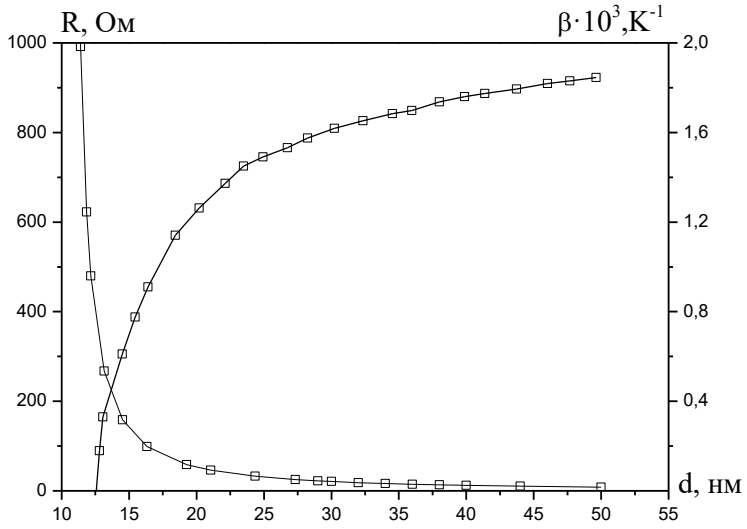


Рис. 3.12. Розмірні залежності опору R та температурного коефіцієнта опору β плівок міді, сформованих на чистій скляній підкладці та термостабілізованих за T = 300 К.

З рисунка видно, що температурний коефіцієнт опору плівок, товщина яких менша за 13 нм, негативний. Це свідчить про активаційний характер провідності дуже тонких плівок, при якому температурна залежність опору може апроксимуватись експонентою. Сказане ілюструємо даними, показаними на рис. 3.13, на якому зображено у логарифмічному масштабі графіки залежності опору плівок міді трьох різних товщин від оберненої температури. При зростанні товщини плівки опір плівок спадає, спадає також енергія активації провідності. Причиною цьому є зміна структури плівки при збільшенні її товщини. В міру наростання товщини плівки відстань між кристалітами зменшується, окремі з них дотикаються між собою. При деякій товщині шару d_c у зразку виникає перший канал провідності металевого характеру, у якому існує суцільна нитка дотику кристалітів між собою. Подальше збільшення товщини плівки призводить до виникнення нових каналів провідності металевого характеру і поступово характер перенесення

заряду переходить від переважаючого активаційного до домінуючого металевого. Такий перехід звичайно спостерігається при товщині плівки $d = (1{,}5\text{-}2{,}0)d_c$ [16]. Тому визначення товщини d_c достатньо важливе для встановлення нижньої межі товщин плівок, починаючи з яких можна використовувати проаналізовані вище теорії розмірних кінетичних ефектів.

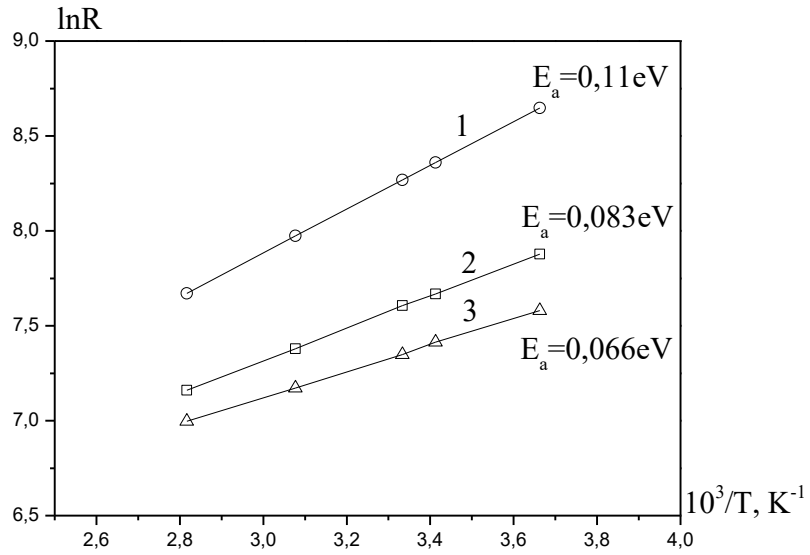


Рис. 3.13. Температурна залежність опору R термостабілізованих при T = 370 К плівок міді, осаджених на чисту поверхню скла: 1 – плівки міді масовою товщиною d = 3 нм; 2 – плівки міді масовою товщиною d = 5 нм; 3 – плівки міді масовою товщиною d = 7 нм.

Визначення товщини d_c, що відповідає порогу протікання струму («percolation threshold»), можливе як з вимірювання розмірних залежностей електричного опору плівок R, так і з результатів дослідження розмірної залежності коефіцієнта пропускання тонкою плівкою електромагнітного випромінювання. Зупинимось на результатах електричних вимірювань, оптичні параметри плівок розглянемо пізніше. Оцінку величини d_c здійснюємо на основі перколяційної моделі [26] з результатів вимірювання залежності опору плівки від її товщини. Для цього залежність $R(d)$ трансформуємо до вигляду

$$R(d) \sim (d\text{-}d_c)^{-\gamma} \qquad (3.1)$$

і будуємо графік цієї залежності в логарифмічному масштабі. Графік ліанеризуємо шляхом підбору величини d_c. Отримана величина d_c при лінійній

залежності і буде шуканою товщиною плівки, при якій виникає перший канал провідності металевого характеру. Нахил отриманої прямої – величина γ дозволяє оцінити механізм росту плівки. Зокрема, при пошаровому рості плівки (2D-перколяція, режим Франка-Ван дер Мерві) величина γ задовольняє нерівності ($1 \leq \gamma \leq 1{,}3$). У випадку острівцевого росту плівки (3D-перколяція, режим Фольмера-Вебера) величина γ звичайно перевищує 1,5.

Використаємо перколяційну модель для трактування розмірної залежності опору плівок міді, показаної на рис. 3.12. Графік розмірної залежності опору термостабілізованих при $T = 300$ К плівок міді у логарифмічному масштабі зображено на рис. 3.14.

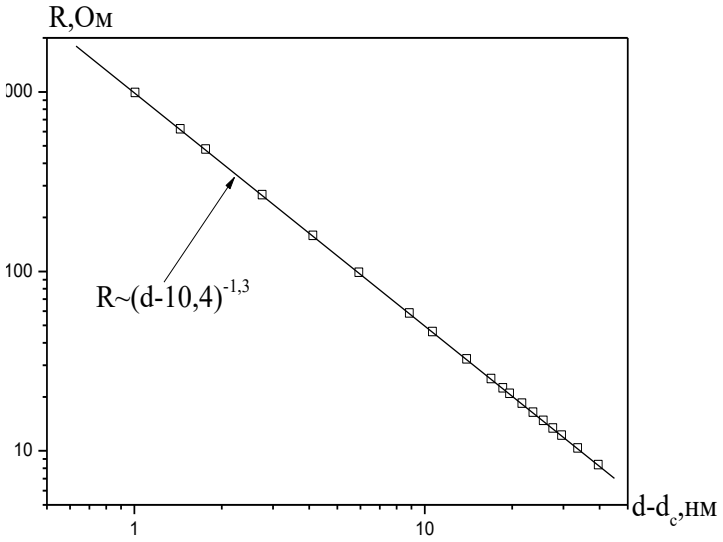
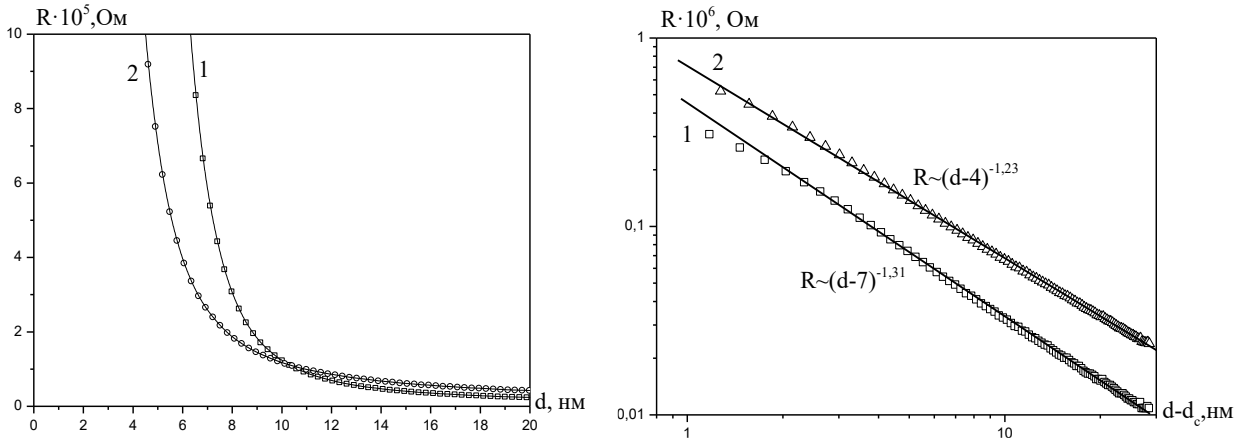


Рис. 3.14. Залежності $R = R(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі термостабілізованих при $T = 300$ К плівок міді. Точки – експериментальні дані, відрізок прямої – лінійна апроксимація.

На рис. 3.15(а) показані розмірні залежності опору плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла (1) та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 1 нм; графіки поданих на цьому рисунку залежностей побудовані в логарифмічному масштабі показано на рис. 3.15(б). З рис. 3.15(б) видно, що вплив підшару ґерманію на поверхні підкладки при формуванні плівки міді призводить до зменшення перколяційної

товщини плівок з $d_c = 7$ нм у плівках на чистій поверхні скла до $d_c = 4$ нм у плівках, сформованих на поверхні підшару ґерманію. Крім того, взаємодія



(а) (б)

Рис. 3.15. Залежності опору R свіжонанесених плівок міді від товщини d при $T = 78$ К. Крива 1 – плівка, осаджена на чисту поверхню скла, крива 2 – плівка, осаджена на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною $d_{Ge} = 1$ нм.

атомів металу з атомами ґерманію сприяє пошаровому росту плівки металу. Про це свідчить зменшення величини показника степеня γ з $\gamma = 1{,}31$ для плівок, сформованих на чистій поверхні скла, до $\gamma = 1{,}21$ для плівок, сформованих на поверхні підшару ґерманію.

Подібні висновки можна зробити на основі даних рис. 3.16, на якому зображено у логарифмічному масштабі залежності опору плівок срібла, свіжонанесених на чисту поверхню скла (1) та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 5 нм (2). Наявність підшару ґерманію на поверхні підкладки знизила величину d_c плівок срібла до 2,86 нм. Для плівок на чистій поверхні скла $d_c = 8$ нм. Подібна оцінка величини d_c, що характеризує поріг протікання струму в плівках золота, міді і срібла, отримана для всієї сукупності плівок металів, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, покритій підшарами ґерманію різної масової товщини. Вивчено

величину параметра d_c як для свіжонанесених плівок, так і для плівок, термостабілізованих за температур 300 К або 370 К.

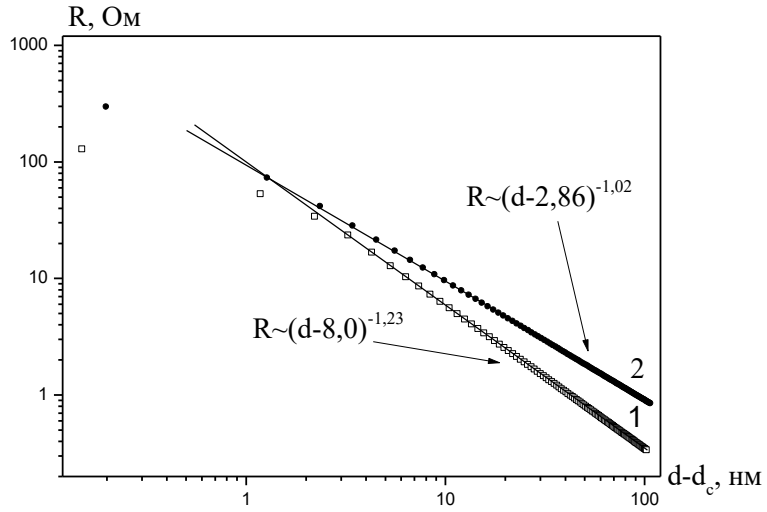


Рис. 3.16. Залежності $R = R(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі для свіжонанесених плівок срібла при 78 К (чиста скляна підкладка (крива 1) та підшари ґерманію d_{Ge} = 5 нм (2)). Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійна апроксимація.

Результати цього дослідження будуть використані при трактуванні експериментальних розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок.

У цьому розділі створено методи приготування в умовах надвисокого вакууму дрібнокристалічних плівок золота, міді і срібла із заданими незалежними від товщини плівки металу середніми лінійними розмірами кристалітів, що досягається завдяки одночасному використанню трьох особливостей формування плівок:

а) «заморожена конденсація» пари металу на охолоджену до 78 К аморфну підкладку з швидкістю не вищою за 0,01 нм/с;

б) вибору масової товщини поверхневоактивного підшару ґерманію, що протидіє коалесценції зародків кристалізації металу на поверхні підкладки.

в) вибору температури термостабілізації нанесеного шару металу в межах першої температурної зони моделі структурних зон Мовчана Б. та Демчишина А. [5] формування однорідних плівок металів.

Застосована в роботі методика препарування плівок забезпечує формування електричносуцільних плівок металів якнайменшої товщини в режимі 2*D*-перколяції шляхом пошарового росту плівки та за відсутності об’ємного росту коагулянтів.

Вивчено вплив змін температури стабілізації в межах *T*-зони на структуру плівок металів і встановлено, що використання сурфактантних підшарів ґерманію, нанесених на поверхню аморфної підкладки до конденсації пари металу, дозволяє формувати електричносуцільні металеві плівки товщиною від 4-5 нм.

Отримано залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* у площині, паралельній підкладці, від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge} та температури термостабілізації. Також втвчено залежності перколяційної товщини плівок d_c від середніх лінійних розмірів кристалітів *D* та вибору режиму приготування плівок металу (масова товщина сурфактантного підшару ґерманію d_{Ge} та температура стабілізація).

Література до розділу

5 – 6, 9, 12 – 13, 16, 26 – 27, 92, 145 – 152.

РОЗДІЛ 4
ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ ЗОЛОТА, МІДІ І СРІБЛА.

На основі результатів дослідження структури плівок золота, міді і срібла та перколяційних явищ в плівках цих металів створено гнучку систему формування плівок металів із заданими лінійними розмірами D кристалітів та передбачуваними товщинами d_c перколяційного переходу. Керування лінійними розмірами кристалітів здійснювали шляхом підбору масової товщини поверхневоактивного підшару ґерманію d_{Ge} та вибором температури стабілізації плівки в межах T-зони першої температурної зони моделі структурних зон Мовчана Б. та Демчишина А. [5]. Метою дослідження явищ перенесення заряду в плівках із відомими структурними особливостями є отримання надійної кількісної інформації про розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів та параметрів перенесення заряду в плівках. Для кількісного опису результатів електричних вимірювань будуть використані вирази теоретичних моделей розмірних кінетичних явищ у плівках металів, проаналізованих в оглядовій частині роботи. Зауважимо, що всі модельні уявлення про перенесення заряду в металевих шарах обмежених розмірів базуються на припущенні про придатність моделі вільноелектронного металу Друде-Лоренца для опису кінетичних явищ у плівках та про незмінність електронної структури металу (зокрема, енергії Фермі W_F) в міру зменшення товщини шару d. Згаданий спрощений підхід до розгляду електронної будови має в собі достатньо чіткі теоретичні та експериментальні підтвердження. Обґрунтуємо сказане більш детально. У роботі досліджено плівки металів, для яких опис електронної структури на основі моделі металу Друде-Лоренца є найбільш вдалим. Фактично ця модель була створена саме для золота, міді, срібла та лужних металів. Теоретичний розрахунок [153, 154] електронної будови плоскопаралельних зразків міді і золота обмежених розмірів у рамках моделі Друде-Лоренца, виконаний за допомогою методики повного потенціалу ліанеризованих приєднаних плоских хвиль у рамках теорії функціоналу густини показав, що для плівок, товщина яких більша за 6 атомних шарів,

концентрація носіїв струму n та енергія Фермі W_F близькі до відповідних параметрів масивних металів. Осциляції величини n та W_F, а також δa (δa – відхилення періоду кристалічної ґратки від величини a, що характеризує масивний метал) мають місце при зміні товщини плівки, тоншої за 6 атомних шарів. Подібний результат отримано в роботах Федорова з співробітниками [155, 156], в яких досліджені електронна структура та електропровідність плівок міді і золота товщиною від 1 до 32 атомних шарів. Показано, що помітні зміни енергії Фермі мають місце в плівках, товщина яких менша за 5-6 атомних шарів. Подібні висновки зроблено і в інших теоретичних роботах, в яких при розрахунку поверхневої енергії та роботи виходу плівок низки металів [102, 103, 157-159], зокрема Li, Al, Au та інших , показано, що в модельних плоскопаралельних плівках простих металів з кубічною кристалічною ґраткою товщиною, більшою за 5-6 атомних шарів, електронна структура ідентична електронній структурі масивних металів.

Експериментально висновок про формування електронної структури, ідентичної електронній будові масивного металу, для суцільних плівок міді і золота масовою товщиною, більшою за 5 нм, зроблено в роботах [79, 88, 160, 161] при вивченні низькотемпературної термоелектрорушійної сили ультратонких плівок металів, сформованих на сурфактантних підшарах ґерманію. Подібні висновки про особливості зонної структури ультратонких плівок золота, міді та інших металів зроблено при вивченні електропровідності і електронної емісії [162-168] та термо-ЕРС плівок [169, 170]. Поява відмінностей електронної будови від електронної структури масивних металів може бути обумовлена наявністю на поверхні плівок неоднорідностей, сумірних довжині хвилі де-Бройля. Це було виявлено в роботах [105, 106, 171] при вивченні електропровідності плівок платини та в [107, 109] при вивченні плівок свинцю та золота. Подібна точка зору підтримується і у більшості теоретичних робіт, присвячених розрахунку електропровідності плівок металів в умовах балістичного перенесення заряду. Зокрема, в [125, 126] на основі розрахунку зміни електронної будови плоского шару металу з випадковими поверхневими неоднорідностями отримано вирази, що дозволили розрахувати

електропровідність суцільних плівок різних металів від перколяційних товщин до $d \to \infty$. На основі сказаного вище перейдемо до аналізу результатів дослідження електропровідності плівок золота, міді і срібла.

4.1. Поверхневе розсіювання струму. Класичний розмірний ефект.

У всіх досліджених плівках мають місце залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини шару металу, зумовлені залежним від товщини плівки відносним внеском поверхневого розсіювання носіїв струму. У найпростішому підході такі залежності можуть бути описані виразами теорії Фукса-Зондгеймера, проаналізованої в оглядовій частині роботи. Зокрема, для плівок великих товщин ($d \geq \lambda$) залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β суцільних плівок від їхньої товщини можуть бути описані наближеними виразами:

$$\rho(d) = \rho_\infty[1+3\lambda(1-p)/8d] \qquad (4.1)$$

та

$$\beta(d) = \beta_\infty[1-3\lambda(1-p)/8d]. \qquad (4.2)$$

У випадку досліджених нами плівок коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання p може вважатись рівним нулю: $p = 0$, оскільки поверхня дрібнокристалічної плівки з хаотично орієнтованими кристалітами не може давати когерентного відбивання хвиль. Даний висновок зроблений у багатьох експериментальних роботах, у яких проведено численні дослідження подібних об’єктів. Тому величину $\lambda = \lambda(1-p)$ у нашому випадку трактуватимемо як ефективний вільний пробіг носіїв струму в масивному зразку даного ступеня досконалості, а величини ρ_∞ та β_∞ – характеристиками масивного зразка даного ступеня досконалості. Зауважимо, що величини ρ_∞ та β_∞ не можуть вважатися характеристиками масивного матеріалу відповідно ρ_0 і β_0, тому що структура плівки практично завжди менш досконала за структуру масивного зразка. Зокрема, ρ_∞ завжди більше за ρ_0, а $\beta_0 > \beta_\infty$. Дане питання більш детально буде обговорено при розгляді впливу внутрішнього розмірного ефекту на перенесення заряду в плівках.

Використаємо вирази (4.1) і (4.2) для опису властивостей плівок міді різної товщини d, яка зростає завдяки додатковому напорошуванню металу після кожної термостабілізації при $T = 300$ К. Залежність $R(d)$, показану на рис. 3.12, перерахуємо в залежність $\rho = \rho(d)$; використаємо криву 2 цього ж рисунка і в результаті отримаємо рис. 4.1, на якому показано залежності $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ для згаданих вище плівок міді.

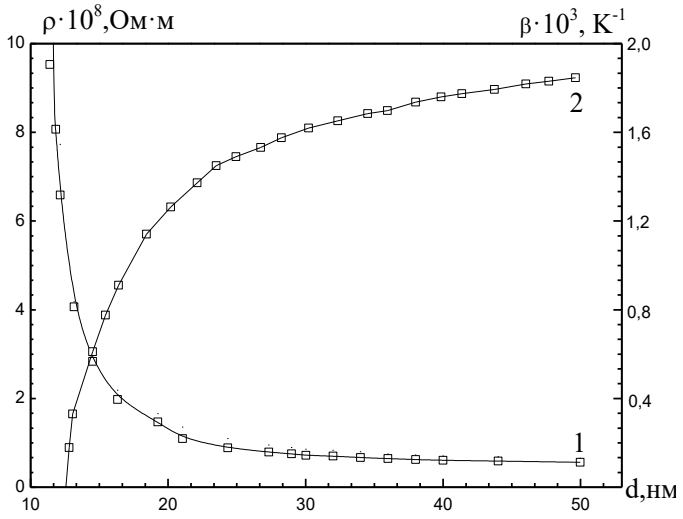


Рис. 4.1. Розмірні залежності питомого опору ρ (1, $T = 300$ К) та температурного коефіцієнта опору β (2, $T = 273 \div 300$ К), відпалених (при 300 К) плівок міді на скляній підкладці.

Перетворення виразів (4.1) і (4.2) до вигляду

$$\rho(d)d = \rho_\infty d + 3\rho_\infty \lambda/8 \qquad (4.3)$$

$$\beta(d)d = \beta_\infty d - 3\beta_\infty \lambda/8 \qquad (4.4)$$

дозволяє ліанеризувати графіки залежностей $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$. Результат цієї ліанеризації подано на рис. 4.2, на якому видно, що лінійна ділянка залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ на графіку існує при товщинах плівок, більших за 30 нм. На залежності $\beta(d)d = f_2(d)$ в ділянці малих товщин також видно відхилення від лінійності. Існування лінійних ділянок на згаданих залежностях підтверджує незмінність структури плівок металів при зміні їхньої товщини., тобто можна вважати достатньо обґрунтованим використання величин ρ_∞ і β_∞, які описують плівки даного ступеня досконалості при $d \to \infty$.

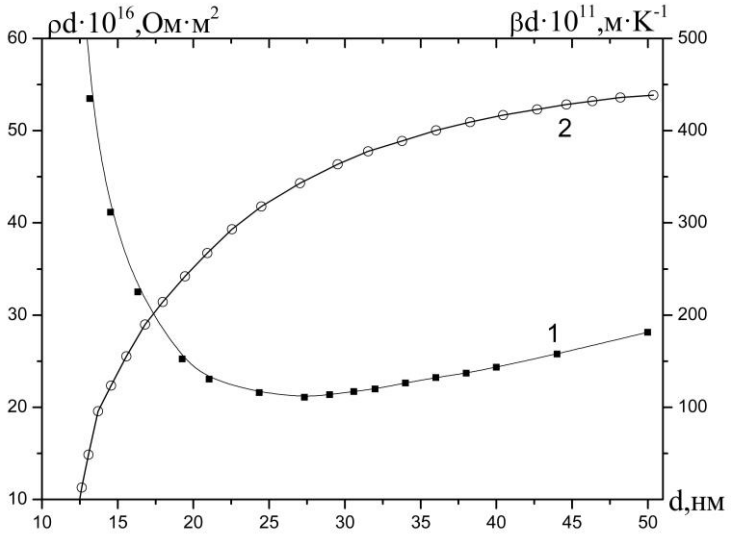


Рис. 4.2. Залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ для відпалених плівок міді. 1 – ρd, T = 300 К; 2 – βd, (діапазон температур 273 К-300 К).

Відхилення графіків залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ від лінійності в діапазоні малих товщин може бути зумовлене як змінами структури плівок у міру зменшення d, так і відхиленнями профілю плівок від моделі плоскопаралельного шару. У структурних дослідженнях було показано, що при термостабілізації плівок (принаймні, за T = 300 К) середні лінійні розміри кристалітів не залежать від товщини плівки до достатньо малих товщин. Тому відхилення згаданих залежностей від лінійного ходу в діапазоні малих товщин найбільш ймовірно пов’язане з відхиленням перерізу плівки від профілю плоскопаралельного шару. Таке відхилення достатньо очікуване, оскільки плівка складається з хаотично розміщених дрібних кристалітів. Результатом цього може бути існування неоднорідностей поверхні, сумірних розмірам кристалітів, а, відповідно, і неоднорідностей товщини шару такої ж величини. Зауважимо, що в моделі Фукса-Зондгеймера вважалось, що неоднорідності поверхні є атомного масштабу на рівні точкових дефектів. Подібні залежності $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ отримано і для плівок міді і срібла, нанесених як на чисту поверхню скла, так і на поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію різної масової товщини. В цих експериментальних дослідженнях встановлено, що при використанні підшарів ґерманію лінійні ділянки графіків залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$

зсуваються в діапазон менших товщин. Нахил лінійних ділянок залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ зростає, а залежності $\beta(d)d = f_2(d)$ спадає. З графіків згаданих залежностей знайдено величини ρ_∞, β_∞ та відповідні їм величини вільного пробігу носіїв струму λ_ρ і λ_β.

В теорії металів при розрахунку часу релаксації носіїв струму за наявності в зразку декількох механізмів розсіяння носіїв використовують правило Матіссена, згідно з яким дія всіх механізмів релаксації носіїв адитивна. Тому внесок поверхневого розсіювання в сумарний опір зразка можна характеризувати величиною – залишковим опором, який рівний $\rho_{res}(d) = \rho(d)-\rho_\infty$. Обернену до ρ_{res} величину σ_{res} називають залишковою питомою провідністю:

$$\sigma_{res} = 1/\rho_{res} = 1/(\rho(d)-\rho_\infty) = 8d/3\lambda\rho_\infty \qquad (4.5)$$

Згідно з теорією Фукса-Зондгеймера, величина σ_{res} лінійно зростає із збільшенням товщини плівки. Для виявлення порушень лінійності залежності σ_{res} від d побудуємо згадану експериментальну залежність у логарифмічному масштабі. На рис. 4.3 показана ця залежність.

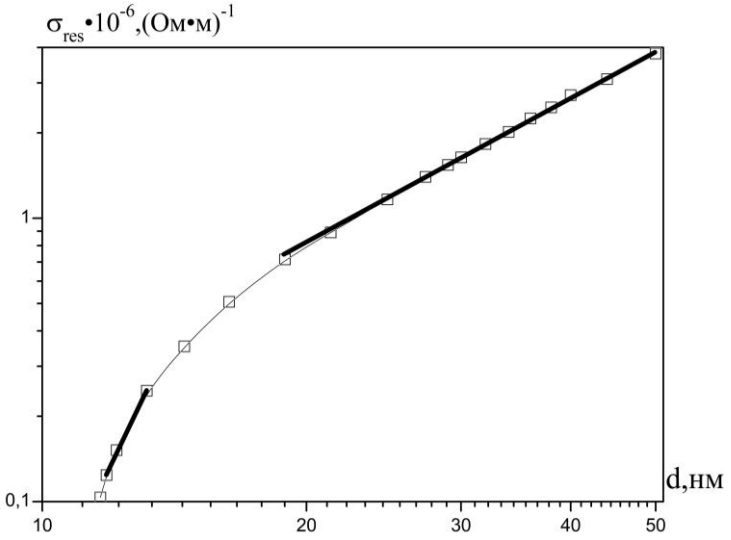


Рис. 4.3. Розмірні залежності питомої залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок міді, свіжонанесених на чисту скляну підкладку.

З рисунка видно, що лінійність $\sigma_{res} \sim d$ у досліджених плівках міді зберігається для товщин більших за 20 нм, далі в діапазоні товщин від 20 нм до 13 нм чітко проявляється криволінійна залежність, а при товщинах $d < 13$ нм

точки експериментальної залежності вкладаються на графіку на відрізок прямої з нахилом відмінним від одиниці. Таким чином частину графіка залежності σ_{res} від d при $d < 13$ нм можна апроксимувати функцією типу $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ (тут тангенс кута нахилу $\alpha > 1$). Зауважимо, що ділянка залежності σ_{res} від d з нахилом $\alpha > 1$ одержується при достатньо малих товщинах плівок ($d < \lambda$), коли можна говорити про практично відсутню релаксацію носіїв струму в об'ємі плівки і домінуюче розсіювання носіїв струму зовнішніми поверхнями плівки. Степеневу залежність залишкової провідності плівок від d з показником степеня $\alpha > 2{,}1$ передбачають теорії квантових розмірних ефектів, які взагалі нехтують внеском об'ємного розсіювання носіїв струму. З даних, наведених на рис. 4.3, також видно, що при дуже малих товщинах плівок $d < d_c$ згадана лінійність також порушується. Це зумовлено втратою домінування металевого характеру провідності в плівках приперколяційної товщини $d \sim d_c$ і переходом до активаційних механізмів перенесення заряду.

Залежності типу $\rho = \rho(d)$ і $\beta = \beta(d)$ були отримані для свіжонанесених та термостабілізованих при ($T = 300$ К і $T = 370$ К) плівок металів, сформованих на чистій поверхні скла і поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію різної масової товщини. У всіх випадках трактування результатів експерименту з використанням процедури, аналогічної до розглянутої вище, дало позитивні результати. Зокрема, виявилось, що для всіх плівок з допомогою виразів теорії Фукса-Зондгеймера можна було оцінити величини ρ_∞, β_∞ та λ. Це свідчить, що використана методика препарування плівок дозволяє формувати плівки з бажаними лінійними розмірами кристалітів D та відповідним ступенем досконалості металевого шару незалежним від його товщини d. Підтвердимо сказане на основі аналізу результатів дослідження властивостей шарів металів, свіжонанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію різної масової товщини.

4.1.1. Поверхневе розсіювання носіїв струму в свіжонанесених плівках металів (при T = 78 К). Модель однорідного плоскопаралельного шару.

Результати дослідження розмірних залежностей питомого опору плівок срібла, свіжонанесених на чисту поверхню скла, та на поверхню, попередньо покриту підшарами ґерманію різної масової товщини d_{Ge}, наведено на рис. 4.4. З рисунка видно, що питомий опір достатньо товстих (d > 15 нм) плівок срібла зростає у міру збільшення товщини підшару d_{Ge}. На відміну від цього в діапазоні малих товщин (d <12,5 нм) плівок металу помітна провідність плівок срібла існує при товщинах плівок металу, суттєво менших, ніж у плівках срібла, сформованих на чистій поверхні скла. Таким чином, одним з важливих висновків з аналізу даних рис. 4.4 є висновок про прискорення металізації плівок срібла, зумовленій наявністю на поверхні скляної підкладки атомів ґерманію [172, 173].

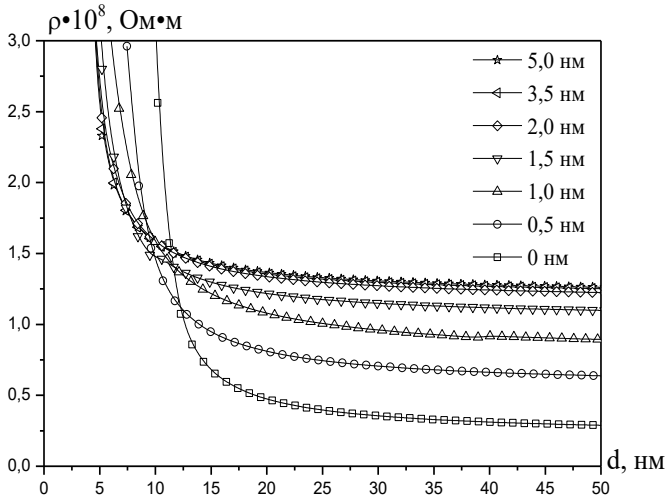


Рис. 4.4. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок срібла, свіжонанесених на чисту скляну підкладку (0 нм) та підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною d_{Ge} – 0,5 нм; 1,0 нм; 1,5 нм; 2,0 нм; 3,5 нм; 5,0 нм. Точки – експериментальні дані.

Для обґрунтування цього висновку проаналізуємо результати вимірювання опору R плівок срібла, з яких розраховано дані, показані на рис. 4.4 з допомогою виразу

$$R = (d\text{-}d_c)^{-\gamma}. \qquad (4.6)$$

З цією метою побудуємо графіки залежностей $R = R(d)$ в логарифмічному масштабі і ліанеризуємо їх шляхом підбору величини d_c, аналогічно, як це неодноразово виконувалось у попередньому розділі. Графіки отриманих залежностей подано на рис. 4.5, а на рис. 4.6 показані залежності перколяційних параметрів d_c і γ від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}.

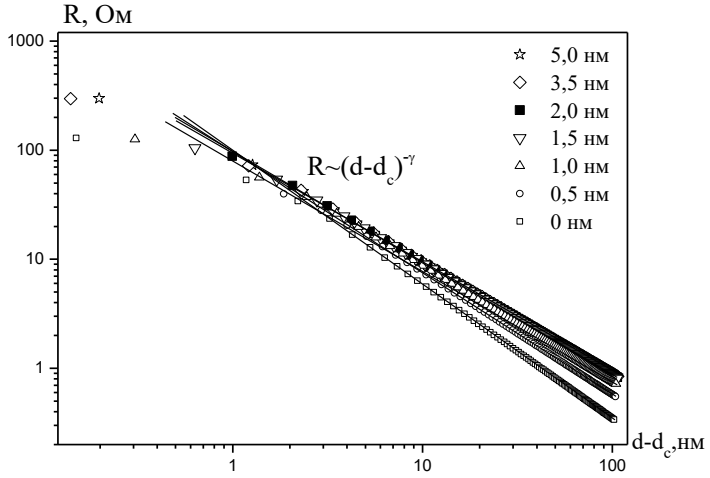


Рис. 4.5. Залежності $R = R(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі для свіжонанесених плівок срібла при 78 К (чиста скляна підкладка 0 нм та підшари ґерманію масовою товщиною – 0,5 нм; 1,0 нм; 1,5 нм; 2,0 нм; 3,5 нм; 5,0 нм).

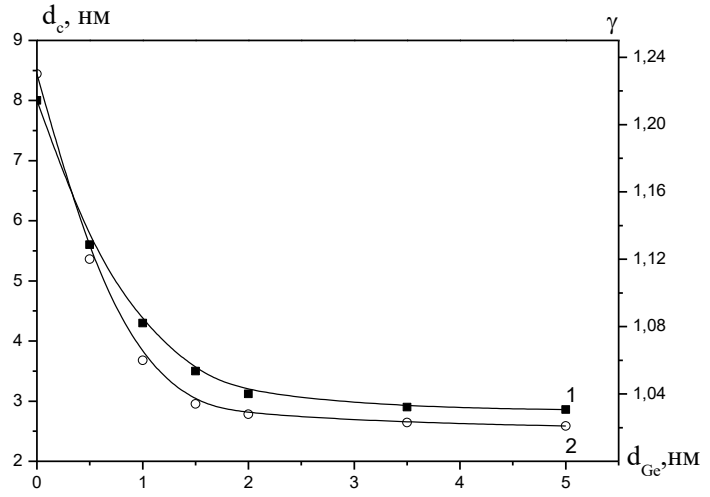


Рис. 4.6. Залежності перколяційних параметрів d_c (крива 1) та γ (2) свіжонанесених плівок срібла від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}.

З рисунків видно, що найсильніший вплив на величину параметрів d_c і γ проявляється в діапазоні масових товщин підшару ґерманію d_c від 0 до 2 нм. Зокрема, для плівок срібла, сформованих на чистій поверхні скла, $d_c = 8$ нм та $\gamma = 1{,}23$, а для плівок срібла, осаджених на поверхні підшару ґерманію масовою товщиною $d_{Ge} = 2$ нм $d_c = 3{,}12$ нм та $\gamma = 1{,}03$. Подальше збільшення товщини підшару ґерманію викликає незначні зміни d_c та γ. При товщині підшару $d_{Ge} = 5$ нм відповідні величини рівні 2,86 нм та 1,02. Така поведінка може бути обумовлена особливостями формування плівки срібла. Зокрема, плівки Ag, приготовані на чистій поверхні скла, ростуть у вигляді кристалітів великих розмірів. У міру появи активних центрів у вигляді атомів ґерманію лінійні розміри кристалітів зменшуються, однак це зменшення може бути недостатнім. В результаті частина активних центрів може бути закритою кристалітами, які вже виросли. Зауважимо, що проблема «затінення» частини поверхні підкладки кристалітами, які вже виросли, обговорювалась в роботі [6]. У випадку плівок срібла таке «затінення» більш імовірне, ніж у випадку плівок золота і міді, бо саме у плівках срібла формуються кристаліти найбільших розмірів посеред згаданих трьох металів. Опис електропровідності свіжонанесених плівок срібла великої товщини також можна здійснити з допомогою виразів теорії Фукса-Зондгеймера. На графіках залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$ у діапазоні великих товщин також існують лінійні ділянки, з параметрів яких можна знайти величини ρ_∞ і λ, що характеризують плівки, свіжонанесені на чисту поверхню скла, та поверхню скла, покриту підшарами ґерманію різної масової товщини. Результати такого розрахунку наведено на рис. 4.7, на якому показані залежності ρ_∞ і λ плівок срібла від масової товщини підшару d_{Ge}, на якому вони сформовані. З рисунка також видно, що найпомітніші зміни цих величин мають місце при зростанні d_{Ge} від 0 до 2 нм. Внесок поверхневого розсіювання носіїв струму в сумарний питомий опір плівки $\rho(d)$ товщиною d враховуємо на основі аналізу розмірних залежностей залишкової провідності σ_{res}.

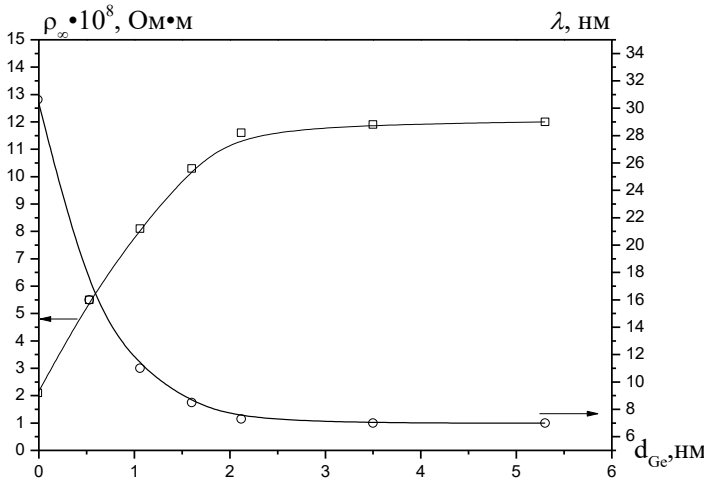


Рис. 4.7. Залежності ρ_∞, λ свіжонанесених на підшар ґерманію плівок срібла від товщини підшару.

На рис. 4.8 показано розмірні залежності залишкової провідності свіжонанесених плівок срібла, сформованих на чистій поверхні скла (крива 1), та поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію різної масової товщини d_{Ge} (криві 2-7).

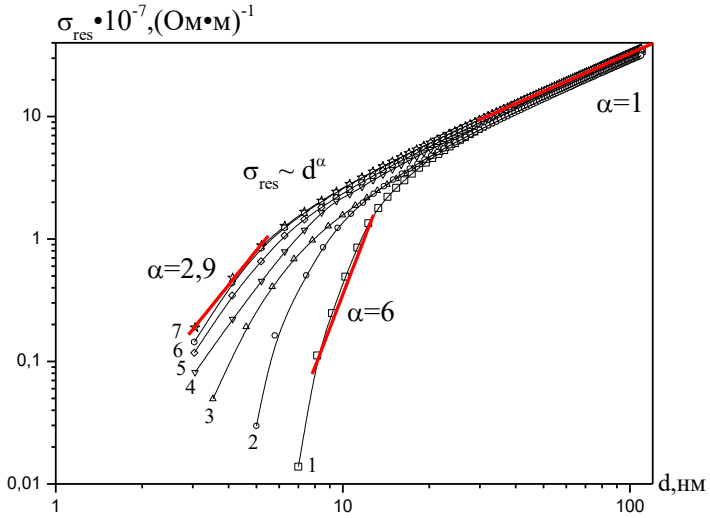


Рис. 4.8. Розмірні залежності питомої залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок срібла, свіжонанесених на чисту скляну підкладку (1), та скляну підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (2), 1,0 нм (3), 1,5 нм (4), 2,0 нм (5), 3,5 нм (6) та 5,0 нм (7).

На графіку чітко видно існування на кожній кривій двох лінійних ділянок з нахилами $\alpha = 1$(плівки великих товщин $d >> \lambda$) та $2{,}1 \le \alpha \le 6$ (діапазон товщин

d < 10 нм). Хід залежності σ_{res} від d у перехідній ділянці товщин криволінійний і характер цієї залежності обговоримо пізніше. В діапазоні малих товщин залежність $\sigma_{res} = f_3(d)$ описується степеневою функцією типу $\sigma_{res}(d) \sim d^{\alpha}$ і її лінійність зберігається до товщин плівок d, при яких ще зберігається домінуючий металевий характер електропровідності $d \geq (1{,}5 \div 2{,}0) d_c$. Зауважимо, що у плівках срібла, сформованих на поверхні підшарів ґерманію, нелінійна ділянка залежності σ_{res}, на якій проходить перехід від режиму $\sigma_{res} \sim d$ до $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$, зсунута в область менших товщин у порівнянні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла.

При дослідженні впливу поверхневого розсіювання носіїв на перенесення заряду в плівках золота та міді отримано результати, якісно подібні до результатів дослідження провідності свіжонанесених плівок срібла. Коротко проаналізуємо результати згаданого дослідження плівок золота і міді.

На рис. 4.9 показано розмірні залежності питомого опору ρ плівок золота, свіжонанесених при $T = 78$ К на чисту скляну підкладку (1) та скляну підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію масовою товщиною 1 нм (2), 2 нм (3), 3 нм (4), 5 нм (5).

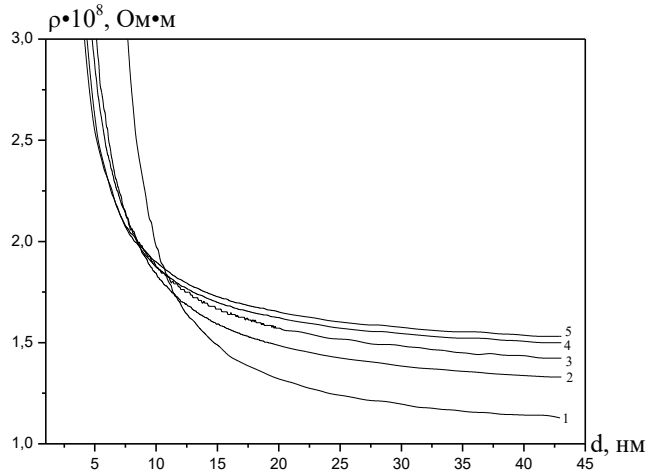


Рис. 4.9. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок золота, свіжонанесених на чисту скляну підкладку (1) та підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію масовою товщиною 1 нм (2), 2 нм (3), 3 нм (4) та 5 нм (5).

В цілому графіки, наведені на рис. 4.9, є аналогом графіка рис. 4.4, побудованого на основі результатів дослідження свіжонанесених плівок срібла. Завдяки використанню виразів теорії Фукса-Зондгеймера знайдено величини питомого опору (питомої провідності) – $\rho_\infty = 1/\sigma_\infty$ плівки безмежної товщини, середньої довжини вільного пробігу λ у плівках, сформованих на поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію різної масової товщини d_{Ge}. Залежності цих величин від d_{Ge} показані на рис. 4.10.

Внесок поверхневого розсіювання в сумарний питомий опір свіжонанесених плівок золота, за аналогією з подібним розглядом, виконаним для щойнонанесених плівок срібла, опишемо шляхом побудови розмірних залежностей питомої залишкової провідності свіжонанесених плівок золота, сформованих на чистій поверхні скла та поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію різної масової товщини d_{Ge}.

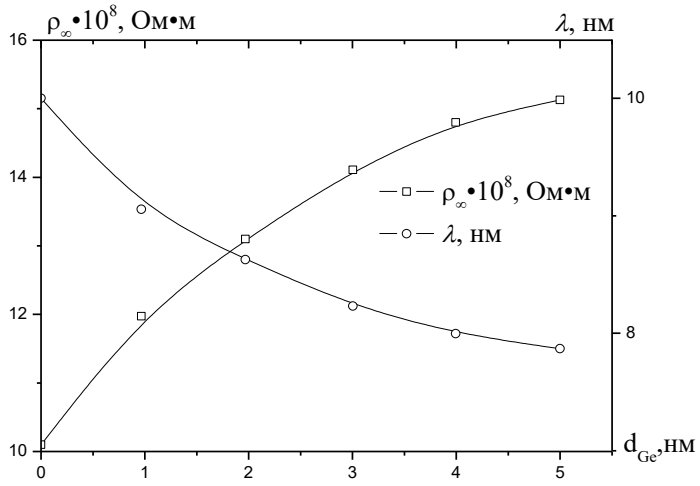


Рис. 4.10. Параметри перенесення заряду в плівках золота, свіжонанесених при T = 78 К на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію різної масової товщини.

На рис. 4.11 побудовано графіки відповідних розмірних залежностей, розрахованих з використанням виразу (4.5) на основі експериментальних величин, показаних на рис. 4.9.

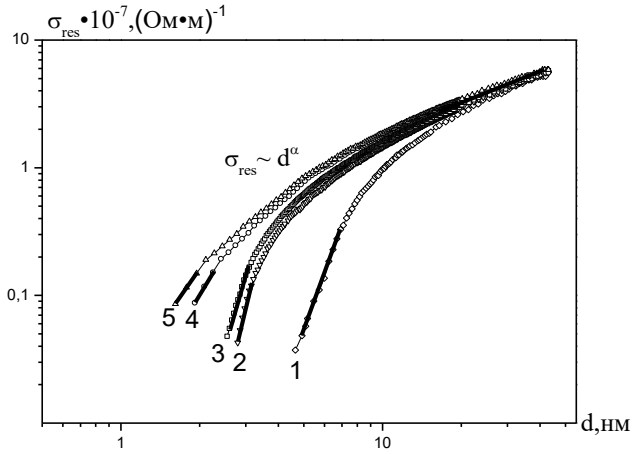


Рис. 4.11. Розмірні залежності питомої залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок золота, свіжонанесених на поверхню чистої скляної підкладки (1), та на поверхню скляної підкладки, попередньо покритої підшарами ґерманію масовою товщиною 1 нм (2), 2 нм (3), 3 нм (4), 5 нм (5).

Розмірні залежності питомого опору свіжонанесених плівок міді подібні до відповідних залежностей, отриманих для плівок срібла і золота. Наявність на поверхні скляної підкладки попередньо нанесеного підшару ґерманію також сприяє пришвидшеній металізації плівки міді. Для ілюстрації сказаного на рис. 4.12 показані залежності від товщини плівки міді питомого опору плівок металу щойнонанесених на чисту поверхню скла, та поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію.

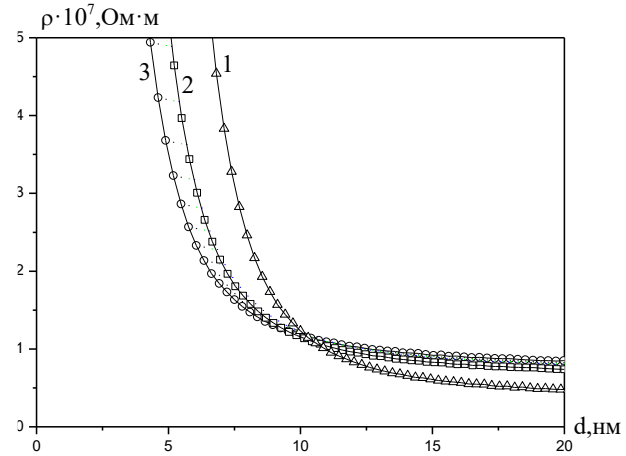


Рис. 4.12. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла (1), та поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію масовими товщинами d_{Ge} 4 нм (2) та 5 нм (3).

В результаті виконаних досліджень отримано залежності ρ_∞ та λ плівок міді від товщини підшару ґерманію d_{Ge}. Ці залежності наведено на рис. 4.13.

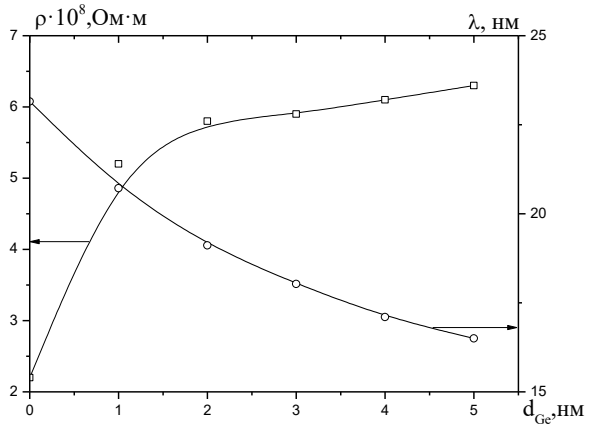


Рис. 4.13. Залежності від товщини підшару ґерманію d_{Ge} питомого опору ρ_∞ та середньої довжини вільного пробігу носіїв струму λ свіжонанесених при T = 78 К плівок міді.

Розмірні залежності залишкової питомої електропровідності свіжонанесених плівок міді також подібні до аналогічних залежностей, проаналізованих раніше для плівок срібла та золота. Ці залежності для плівок міді показано на рис. 4.14.

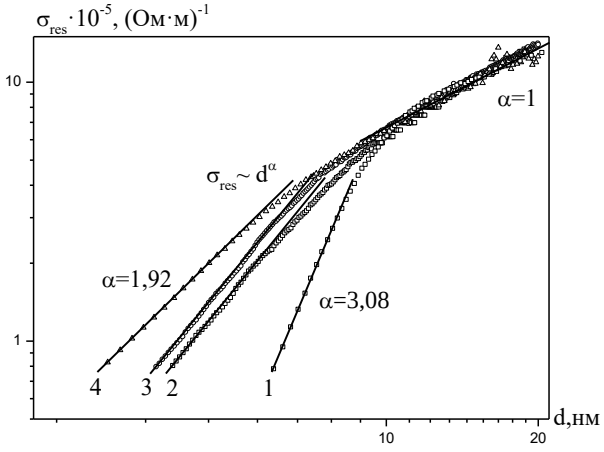


Рис. 4.14 Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скляної підкладки (1), та на поверхню скляної підкладки, попередньо покритої підшарами ґерманію масовою товщиною d_{Ge} 1 нм (2), 2 нм (3), 3 нм (4).

Зауважимо, що графіки залежностей $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ для всіх трьох досліджених металів схожі між собою, однак в кількісному плані вони відрізняються між собою в ділянці малих товщин d плівок. Показники степеня α для плівок золота та міді близькі між собою і змінюються в межах від величини, близької до $\alpha \approx 3$ для плівок, свіжонанесених на чисту поверхню скла, до величини, близької до $\alpha \approx 2$ для плівок, сформованих в ідентичних умовах на практично суцільному підшарі ґерманію d_{Ge}. Для плівок срібла величина α виявилась суттєво більшою: від величини, близької до $\alpha \approx 6$ у плівок, сформованих на чистій поверхні скла, до величини $\alpha \approx 2{,}9$ при $d_{Ge} = 5$ нм. Дане питання буде обговорено пізніше, однак зауважимо, що причиною цьому, мабуть, є відмінності в структурі плівок. Плівки срібла за ідентичних умов препарування більш крупнозернисті у порівнянні з плівками золота і міді. Про це свідчить величина $d_c = 8$ нм для плівок срібла, свіжонанесених на чисту поверхню скла. Для плівок золота і міді ці величини суттєво менші (відповідно 5,6 нм і 6 нм). Подібна відмінність зберігається і при формуванні плівок на поверхні підшарів ґерманію, що певним чином перешкоджає повноцінному переходу до чисто металевого характеру провідності у плівках срібла, при якому $\alpha \approx 2{,}1$ [153].

4.1.2. Розсіювання носіїв струму макроскопічними поверхневими неоднорідностями в свіжонанесених плівках металів.

Відхилення графіків залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$, $\beta(d)d = f_2(d)$ та $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ від лінійності в діапазоні середніх товщин (8 нм $\le d \le 15$ нм) свідчить про непридатність моделі плоскопаралельного шару для кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів при згаданих товщинах плівок. Оскільки структура плівок (зокрема, ступінь досконалості) та їхня зонна енергетична будова в згаданому діапазоні товщин не зазнають змін, то єдиною можливою причиною виникнення даного явища є невідповідність будови плівки моделі плоскопаралельного шару, покладеної в основу теорії [49, 51, 52]. Реальна дрібнокристалічна плівка складається з хаотично розміщених кристалітів, а тому на її поверхні існують виступи і впадини. В діапазоні малих

товщин d, коли плівка являє собою систему з невеликої кількості шарів кристалітів, у плівці існують нерегулярності товщини d, сумірні, принаймні, з середніми лінійними розмірами кристалітів D. В оглядовій частині роботи проаналізовано теорії Намба [88] та Віссмана [92, 93], в яких розраховано зміни питомого опору плівок, зумовлені впливом нерегулярності товщини плівок з середньою амплітудою h [89-91] та максимальним квадратичним відхиленням локальної товщини плівки H від середньої товщини плівки $\bar{d}$. Найбільш загальні вирази для електропровідності плівок, на поверхні яких існують макроскопічні неоднорідності, отримано в теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини [95, 98]. Теорія [95, 98] поряд з розглядом поверхневого розсіювання носіїв струму в плівках враховує також можливість зміни будови шару при зміні його товщини, а тому дозволяє описувати властивості плівок даного матеріалу різних товщин, для яких характеристики ступеня досконалості шару ρ_∞, β_∞ залежать від товщини плівки, а тому їх недоцільно вводити. Зауважимо, що вирази теорії [95, 98] при незмінних лінійних розмірах кристалітів D можуть бути трансформовані у вирази теорії Намба [88] шляхом введення $\rho_\infty = \rho_0/f(\alpha)$ та $\lambda = \lambda_0 \cdot f(\alpha)$ [41, 42].

Для кількісного трактування експериментальних даних, зокрема для опису розмірних залежностей $\rho = \rho(d)$ використаємо наближені вирази теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини [95, 98]:

$$\rho(\bar{d}) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1/2}\left\{1+\frac{3\lambda_0 f(\alpha)}{8\bar{d}}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1}\right\}, \qquad (4.7)$$

теорії Намба [88]:

$$\rho(\bar{d}) = \rho_\infty\left[1-\left(1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right)\right]^{-1/2}\left\{1+\frac{3\lambda}{8\bar{d}}\left[1-\left(\frac{h}{\bar{d}}\right)^2\right]^{-1}\right\}, \qquad (1.12)$$

та теорії Віссмана [92, 93]:

$$\rho(\bar{d},H) = \rho_\infty\left[1+\frac{3\lambda}{8\bar{d}}\left\{1+\frac{H^2}{\bar{d}^2}+\frac{H^4}{\bar{d}^4}+\cdots\right\}\right]. \qquad (1.13)$$

Всі три вирази наведено для випадку повністю дифузного розсіювання носіїв струму поверхнею (коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв $p = 0$) та у припущенні, що параметри h та H, які характеризують величину

макроскопічних поверхневих неоднорідностей, набагато менші за середню (масову) товщину плівки $\bar{d}$. Використання наведених виразів при побудові графіків експериментальних залежностей виявилось найбільш зручним для залежностей $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ та $\rho(d)d = f_1(d)$. Розглянемо приклади подібних побудов.

На рис. 4.15 показано залежності $\rho(d)d = f(d)$ для плівок золота, свіжонанесених на чисту поверхню скла. Показані на рисунку точки – експериментальні дані, суцільна крива отримана на основі виразу (1.12) шляхом комп'ютерного підбору величини h до найкращого співпадіння з експериментальними даними. Вибрана таким чином величина $h = 5{,}4$ нм є, згідно з теорією Намба, середньою амплітудою макроскопічних поверхневих неоднорідностей.

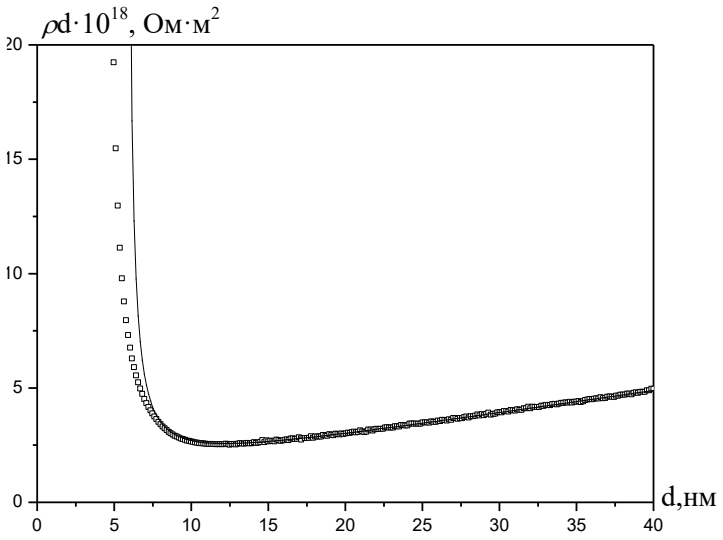


Рис. 4.15. Залежності $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ плівок золота, свіжонанесених на чисту поверхню скла (T = 78 К). Точки – експериментальні дані, суцільна крива побудована з експериментальних даних за виразом (1.12) при h = 5,4 нм.

З рисунка видно, що теоретична залежність добре описує розміщення експериментальних точок до товщин $d > 8$ нм, при менших товщинах вираз (1.12) непридатний до опису експериментальних даних.

Подібним чином проводиться і узгодження розрахункових залежностей з експериментальними даними при використанні виразу (1.13) теорії Віссмана

[92, 93]. На рис. 4.16 показані відповідні теоретичні залежності згідно виразу (1.13) для плівок міді, свіжонанесених на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 3 нм.

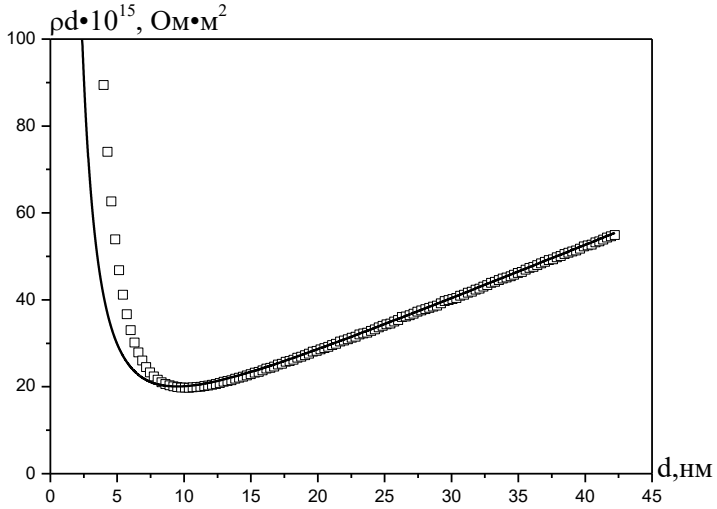


Рис. 4.16. Залежності $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ плівок міді, свіжонанесених на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 3 нм. Точки – експериментальні дані, суцільна крива побудована з експериментальних даних за виразом (1.13) при H = 7 нм.

Як видно з рисунка, теоретична крива достатньо добре узгоджується з експериментальними даними для товщини плівки металу d = 9 нм при умові, що параметр H = 7 нм. Зауважимо, що при розрахунку використано лише перші два члени розкладу в ряд, поданого у виразі (1.13). Оскільки вважалось, що $\frac{H}{d}$ є мала величина, а тому $\frac{H^4}{d^4} \ll \frac{H^2}{d^2}$. Насправді ця нерівність не виконується, а тому доцільно використовувати лише перші два члени розкладу в ряд.

Нелінійну ділянку залежності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ можна також описати з допомогою теорій Намба та Віссмана. Для прикладу, на рис. 4.17 показані залежності залишкової провідності σ_{res} свіжонанесених на чисту скляну підкладку плівок золота, проаналізованих раніше на рис. 4.15 у вигляді залежності $\rho(d)d = f(d)$. На рис. 4.17 точками показані експериментальні дані, а

суцільні криві побудовані на основі теорій Намба та Віссмана шляхом підбору параметрів h та H до найкращого співпадіння з експериментальними даними.

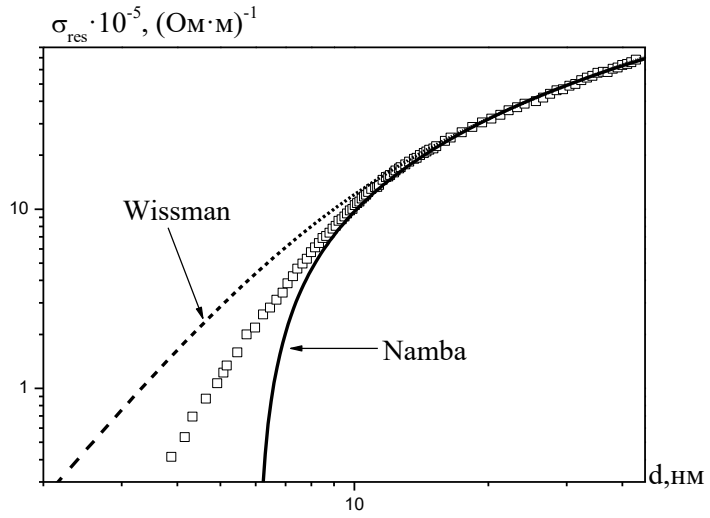


Рис. 4.17. Розмірні залежності залишкової електропровідності плівок золота, свіжонанесених на чисту скляну підкладку. Точки – експериментальні дані, суцільні криві побудовані з експериментальних даних за виразом теорії Намба (h = 5,8 нм) та теорії Віссмана (H = 8 нм).

Таке узгодження виявилось при h = 5,8 нм та H = 8 нм. Зауважимо, що величини h та H, отримані при виконанні розрахунків за виразами (1.12) і (1.13), в більшості випадків добре узгоджувались між собою, оскільки між характеристичними параметрами поверхневих неоднорідностей існує взаємозв'язок, який можна записати у вигляді $h = 0{,}707H$. Зокрема для даних, показаних на рис. 4.17, це узгодження практично ідеальне: ($0{,}707H$ = 5,7 нм).

В результаті детального аналізу всієї сукупності даних з дослідження електропровідності свіжонанесених на чисту поверхню скла плівок металів отримано величини h та H, наведені в таблиці 4.1. Параметри макроскопічних неоднорідностей плівок металів, свіжонанесених на поверхню скла, попередньо покриту підшарами ґерманію, виявились меншими за величини, наведені в табл. 4.1, і залежними від масової товщини підшару ґерманію. Про вплив підшарів ґерманію на величину h, що характеризує особливості неоднорідностей поверхні, можна судити на основі даних, показаних на рис. 4.18.

Таблиця 4.1

Середні амплітуди поверхневих макроскопічних неоднорідностей плівок металів, свіжонанесених на чисту поверхню скла

Метал	Au	Cu	Ag
h, нм	5,2	6,0	8,5
H, нм	7,5	9,0	10

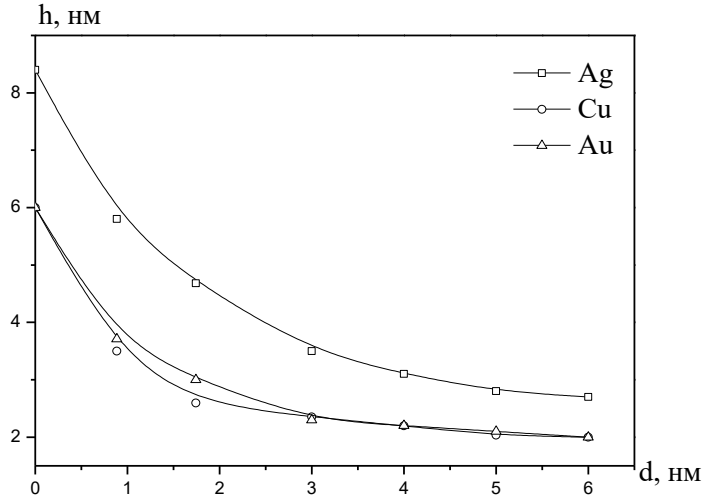


Рис. 4.18. Залежності параметра *h* свіжонанесених плівок металів від масової товщини поверхневоактивного підшару ґерманію.

З рисунка видно, що середня амплітуда *h* поверхневих шорскостей плівок металів, свіжонанесених на чисту скляну поверхню, має величини від (8- 9) нм у плівок срібла до 6 нм у плівок міді і золота. Помітне зменшення *h* при збільшенні товщини підшару ґерманію d_{Ge} у всіх трьох металів спостерігається до товщин підшару d_{Ge} = (2,5-3,0) нм. Подальше збільшення d_{Ge} суттєво не впливає на величину *h*. Зауважимо, що параметри макроскопічних поверхневих неоднорідностей *h* і *H,* розраховані за виразами (1.12) і (1.13) теорій Намба та Віссмана, достатньо добре узгоджуються між собою. Тому надалі будемо користуватися одним з них, а саме *h* – оскільки ця величина виглядає більш наочною, пов’язаною саме з реальними неоднорідностями. При розгляді властивостей термостабілізованих за температур 300 К та 370 К плівок ці величини будуть також визначені з розмірних залежностей питомого опору чи

залишкової провідності плівок. Знайдений у такий спосіб параметр h за своєю величиною добре узгоджується з відповідною величиною, отриманою прямим СТМ та АСМ дослідженнями поверхні плівок.

4.2. Електропровідність термостабілізованих плівок металів.

Електропровідність термостабілізованих за температур 300 К або 370 К плівок металів проявляє розмірну залежність подібним чином, як це спостерігалось для свіжонанесених при T = 78 К на чисту поверхню скляної підкладки чи на поверхню скляної підкладки, попередньо покритої підшарами ґерманію різної масової товщини d_{Ge}. Характер залежності питомої провідності (питомого опору) чи залишкової провідності від товщини плівки, принаймні в діапазоні великих ($d > \lambda$) та середніх ($d \sim \lambda$) товщин, може бути описаний з допомогою виразів теорій [88, 92, 93], оскільки структура термостабілізованих плівок не змінюється при зміні товщини плівки металу, а тому можна використовувати величини ρ_∞ та β_∞.

У кількісному плані для термостабілізованих плівок спостерігаються відмінності від свіжонанесених плівок у величині перколяційної товщини d_{c}, що може бути зумовлено змінами лінійних розмірів кристалітів при термостабілізації (особливо, за T = 370 К) або виникненням дефектів структури плівки при підвищенні температури за рахунок різних коефіцієнтів лінійного температурного розширення матеріалів плівки та підкладки. Зокрема, для плівок срібла свіжонанесених на чисту поверхню скла та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною d_{Ge} = 0,5 нм, відповідні величини d_{c} рівні 8,0 нм та 5,6 нм. Для плівок срібла, приготованих подібним чином та термостабілізованих протягом однієї години за температури T = 300 К, аналогічні величини відповідно рівні 11,3 нм та 6,7 нм. Зауважимо, що в даному випадку збільшення лінійних розмірів кристалітів може відігравати домінантну роль, оскільки T = 300 К для срібла відповідає T-зоні моделі структурних зон [5, 6].

Відмінності існують також у положенні відносно d = 0 нм графіків кривих, що характеризують розмірні залежності $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ чи

$\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$. Для ілюстрації сказаного на рис. 4.19 показані розмірні залежності питомого опору ρ (при $T = 78$ К) та температурного коефіцієнта опору β (діапазон температур 78 К- 90 К) свіжонанесених на поверхню скла плівок золота та аналогічно приготованих плівок золота і термостабілізованих при $T = 300$ К протягом однієї години.

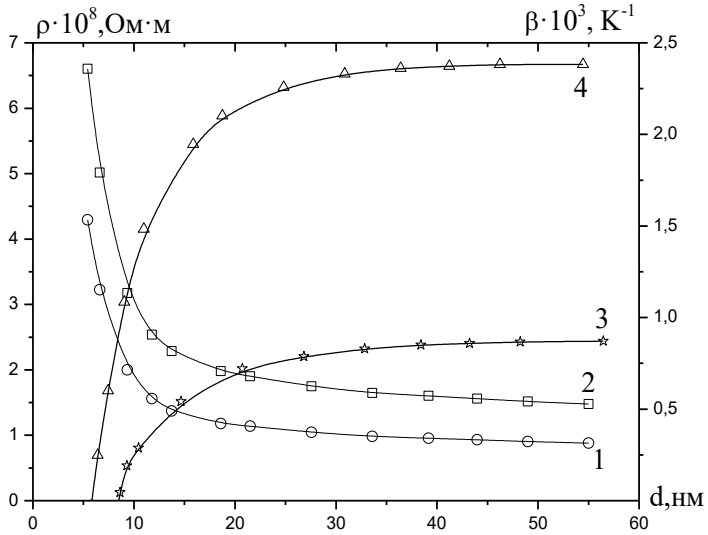


Рис. 4.19. Розмірні залежності питомого опору ρ при $T = 78$ К та температурного коефіцієнта опору β (для температурного діапазону 78 К-90 К) свіжонанесених на чисту поверхню скла плівок золота (криві 2 і 3) та плівок золота, термостабілізованих за $T = 300$ К (криві 1 і 4).

З графіків видно, що в діапазоні великих товщин плівок питомий опір ρ термостабілізованих плівок суттєво менший за питомий опір свіжонанесених плівок, а величина β навпаки – менша. Зміна знаку величини β у відпалених плівках має місце при більших товщинах у порівнянні з свіжонанесеними плівками. Сказане підтверджує версію про можливість виникнення тріщин у плівці при термостабілізації плівок різних коефіцієнтів термічного лінійного розширення матеріалів підкладки та плівки, оскільки згідно з даними [12, 13] термостабілізація плівок золота за температури 300 К не призводить до зміни лінійних розмірів кристалітів.

Подібні результати отримано і для плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла, та приготованих подібним чином плівок міді і

термостабілізованих за T = 300 К протягом однієї години (рис. 4.20). Оскільки теплові властивості міді достатньо близькі до теплових властивостей золота (температури плавлення близькі між собою), то висновок робіт [12, 13] про незмінність лінійних розмірів кристалітів в діапазоні температур 78 К-300 К для плівок міді, скоріш за все, справедливий.

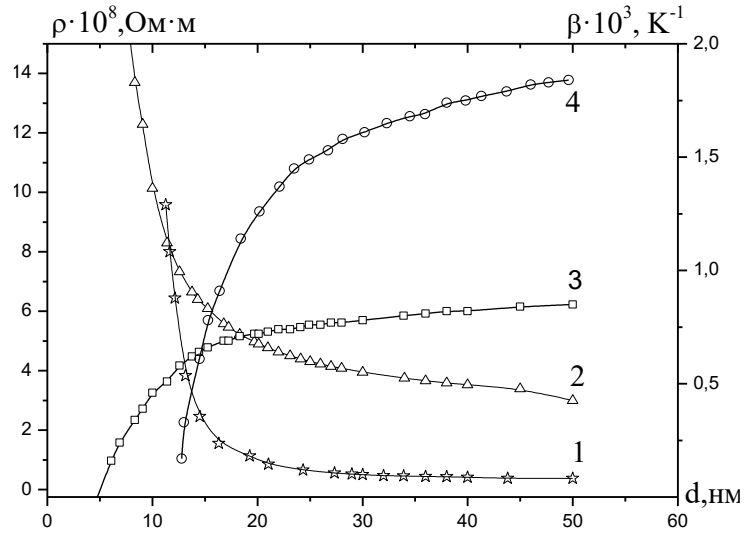


Рис. 4.20. Розмірні залежності питомого опору ρ при T = 78 К та температурного коефіцієнта опору β (для температурного діапазону 78 К-90 К) свіжонанесених на чисту поверхню скла плівок міді (криві 2 і 3) та плівок міді, термостабілізованих за T = 300 К (криві 1 і 4).

Використання виразів теорій однорідного плоскопаралельного шару [49, 51, 52] та Намба [88] і Віссмана [92, 93] дозволило здійснити оцінку кінетичних коефіцієнтів плівок металів безмежної товщини ρ_∞ і β_∞ та параметрів λ і h, що характеризують перенесення заряду в плівках, сформованих на чистій поверхні скла і термостабілізованих за температури T = 300 К. Результати цих вимірів для температур діапазону 273 К $\leq T <$ 300 К наведено в таблиці 4.2. З даних, наведених у таблиці 4.2, можна зробити висновок про добре узгодження між собою величин λ_ρ та λ_β, знайдених з розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β, а також узгодження величин h, розрахованих з результатів електричних вимірювань, з даними, отриманими в результаті СТМ та АСМ досліджень структури поверхні плівок.

Таблиця 4.2

Кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду у термостабілізованих при T = 300 К плівках металів, сформованих на чистій поверхні скла

Метал	ρ_∞, 10^8 Ом·м, T = 300 К	$\beta_\infty \cdot 10^3$, $К^{-1}$ темп. діапазон 273 К-300 К	λ_ρ, нм	λ_β, нм	h, нм
Ag	2,1	3,8	40	36	16,5
Au	3,1	2,9	32	33	9,3
Cu	3,5	2,1	21	23	10,1

При нанесенні плівок металів на поверхню підшарів ґерманію з подальшою термостабілізацією плівок при температурі 300 К спостерігається, як і у випадку свіжонанесених плівок збільшення питомого опору ρ_∞ та зменшення температурного коефіцієнта опору β_∞ в міру зростання масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}. Спостережуваний результат є наслідком процесів, що протікають при формуванні плівок. Для подальшого розуміння механізмів подібних явищ на рис. 4.21 наведено результати дослідження середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівках, перколяційної товщини плівок d_c та середньої амплітуди макроскопічних поверхневих неоднорідностей h термостабілізованих за T = 300 К плівок міді, сформованих на поверхні підшарів ґерманію різної масової товщини d_{Ge}. З рисунка видно, що при збільшенні d_{Ge} спостерігається зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів D та, відповідно, зменшення перколяційної товщини d_c і середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h. З результатів вимірювання електричних параметрів плівок міді, сформованих на поверхні підшарів ґерманію різної масової товщини та термостабілізованих при T = 300 К, розраховано величини ρ_∞, β_∞ та λ при різних d_{Ge} для температур, близьких до кімнатної.

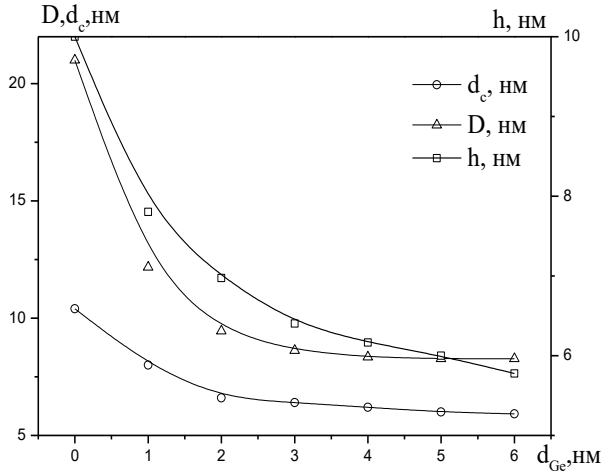


Рис. 4.21. Залежності від товщини підшару ґерманію основних структурних параметрів плівок міді, термостабілізованих за T = 300 К: середні лінійні розміри кристалітів D у плівках, перколяційна товщина плівок d_c, середня амплітуда поверхневих неоднорідностей h.

Відповідні величини, в залежності від d_{Ge}, наведено на графіках, показаних на рис. 4.22.

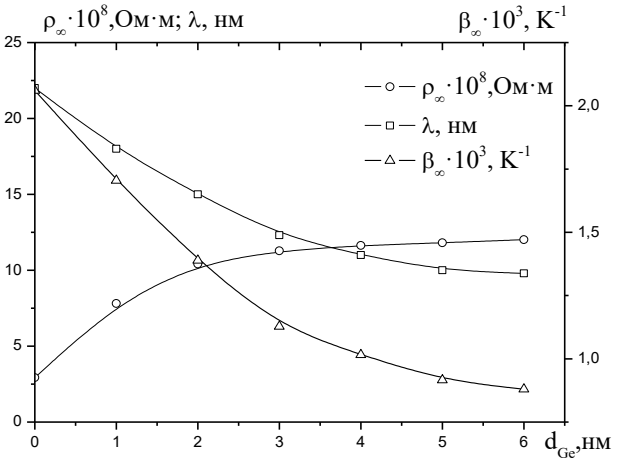


Рис. 4.22. Залежності електричних параметрів шару безмежної товщини ρ_∞, β_∞, λ плівок міді, термостабілізованих при T = 300 К, від масової товщини підшарів ґерманію, $T_{вим.}$ = 300 К.

З рисунка видно, що в міру зростання d_{Ge}, питомий опір ρ_∞ зростає, а температурний коефіцієнт опору β_∞ та середня довжина вільного пробігу λ носіїв струму зменшуються. Подібні результати отримано і при дослідженні

електропровідності плівок срібла і золота, сформованих на поверхні підшарів ґерманію різної масової товщини.

4.3. Внутрішній розмірний ефект в електропровідності плівок металів.

Аналіз результатів експериментального дослідження плівок металів різної товщини, сформованих на чистій поверхні скла та поверхні попередньо нанесених підшарів ґерманію, показує, що у плівках металів різної товщини надійно реалізується ситуація створення шару металу, середні лінійні розміри кристалітів у якому не залежать від товщини плівки металу. Це дозволило ввести величини ρ_∞, β_∞, і λ, що характеризують ступінь досконалості будови шару металу незалежного від його товщини. Згадані величини в усіх випадках відрізняються від величин, які характеризують електричні властивості масивного зразка металу ρ_0, β_0, λ_0. Зокрема, завжди виконуються нерівності $\rho_\infty > \rho_0$, $\beta_\infty < \beta_0$, $\lambda < \lambda_0$, що дозволяє зробити висновок про наявність у плівці металу додаткових механізмів релаксації носіїв струму, відсутніх у масивному металі. Оскільки полікристалічна плівка практично завжди збудована з кристалітів, середні лінійні розміри D яких сумірні середній довжині вільного пробігу носіїв струму λ в металі, то найбільш ймовірно, що домінуючим додатковим механізмом релаксації носіїв струму в плівці є розсіювання носіїв струму межами зерен при переході електрона в процесі вільного пробігу з одного кристаліта в інший. В оглядовій частині роботи проаналізовано основні аспекти теорій зерномежового розсіювання носіїв струму в полікристалічних плівках і наведено вирази, що описують цей процес. Зокрема, для плівок, у яких середні лінійні розміри кристалітів D не залежать від товщини плівки d, можна використати вирази теорій Майадаса-Шацкеса [67] для моноблочних по товщині плівок або Тельє-Тосе-Пішар [79] для полікристалічних плівок. Трактування отриманих нами експериментальних даних здійснимо з допомогою виразу теорії Тельє-Тосе-Пішар [79]:

$$\rho_\infty/\rho_0 \approx 1+3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \qquad (1.9)$$

у якому величина t – ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму. Використання виразу теорії Майадаса-Шацкеса для дуже тонких моноблочних

по товщині плівок у нашому випадку недоцільне, оскільки висновки теорій Майадаса-Шацкеса [67] та Тельє-Тосе-Пішар [79] добре узгоджуються між собою, бо параметри, що характеризують міжзеренне розсіювання в обох теоріях, пов'язані між собою. Зокрема, між ймовірністю зерномежового розсіювання r теорії [67] та ймовірністю міжзеренного тунелювання t [79] існує прямий зв'язок, що дається виразом:

$$r/(1-r) = r(1-t)/(1+t) \qquad (4.8)$$

Результати численних досліджень, виконаних багатьма авторами для плівок різних металів, підтверджують надійність виразу (4.8).

Детальніше проаналізуємо використання виразів теорії Тельє-Тосе-Пішар для пояснення впливу зерномежового розсіювання носіїв струму на перенесення заряду в плівках на прикладі плівок міді, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію різної масової товщини. Плівки після нанесення на підкладку термостабілізували за температури 300 К протягом години. Збільшення товщини плівок здійснювали шляхом послідовного нанесення нових шарів металу. В результаті проведених дослідів отримано наступне. На показаних вище рис. 4.21 та рис. 4.22 наведено результати дослідження особливостей будови та електропровідності термостабілізованих плівок міді. Зауважимо, що величина ρ_∞ виміряна при $T = 300$ К, β_∞ – величина розрахована для температурного діапазону 273 К-300 К, λ – усереднена величина з вимірів ρ та β.

Аналіз даних, наведених на рис. 4.22, показує, що теорія однорідного плоскопаралельного шару [49, 51, 52] дозволяє достатньо надійно описати процеси релаксації носіїв струму в плівках. Величини ρ_∞ та β_∞, розраховані з розмірних залежностей питомого опору та температурного коефіцієнта опору плівок, добре задовольняють вимогам правила Матіссена $\rho_0\beta_0 = \rho_\infty\beta_\infty$. Сказане можна підтвердити даними, наведеними в табл. 4.3 . В таблиці для порівняння показано добутки $\rho_0\beta_0$ масивних зразків міді і золота [174] та величини $\rho_\infty\beta_\infty$ плівок міді і золота, сформованих на поверхні підшарів ґерманію різної масової товщини та термостабілізованих при $T = 300$ К. Виміри питомого опору

проведено при $T = 300$ К, температурний коефіцієнт опору розраховано для температурного діапазону 273 К-300 К.

Таблиця 4.3

Порівняльна таблиця добутків $\rho_\infty\beta_\infty$ плівок міді і золота, термостабілізованих за $T = 300$ К

d_{Ge}, нм	0	1	2	3	4	5	$\rho_0\beta_0$
Cu							
$\rho_\infty\beta_\infty \cdot 10^{11}$, Ом·м·К$^{-1}$	7,35	7,35	7,28	7,37	7,33	7,30	7,25
Au							
$\rho_\infty\beta_\infty \cdot 10^{11}$, Ом·м·К$^{-1}$	8,99	8,75	8,85	8,76	8,90	9,10	8,92

Отримані експериментально залежності $\rho(d)$ та $\beta(d)$ плівок міді і золота використано для розрахунку ймовірності міжзеренного тунелювання t носіїв струму в плівках з різними лінійними розмірами кристалітів з використанням виразу (1.9). Виявилось, що у плівках міді і золота величина t не залежить від D і при температурі $T = 300$ К отримуються величини $t = 0{,}82$-$0{,}87$ для плівок золота і $t = 0{,}70$-$0{,}75$ для плівок міді. Зауважимо, що твердження теорії Тельє-Тосе-Пішар [79] про незалежність ймовірності міжзеренного тунелювання t від температури та середніх лінійних розмірів кристалітів для плівок міді і золота підтверджується результатами отриманими нами, принаймні, для температур 78 К та 300 К і в діапазоні зміни D в межах $3 \text{ нм} \le D \le 25$ нм. Зокрема, для плівок міді і золота, термостабілізованих при $T = 370$ К, середні розміри кристалітів досягають величини 25 нм, при дослідженні розмірних залежностей цих об'єктів при Т = 300 К отримуються згадані вище величини t.

З літератури [12, 13] відомо, що при термостабілізації плівок золота, отриманих методом замороженої конденсації при $T = 78$ К, за $T_{стаб.} = 300$ К середні лінійні розміри кристалітів золота у плівці не змінюються. Тому можна стверджувати, що лінійні розміри кристалітів у свіжонанесеній плівці золота рівні розмірам кристалітів у плівці, термостабілізованій за 300 К. Цей висновок

дозволяє використати вираз (1.9) для трактування розмірних залежностей ρ і β плівок, вважається, що лінійні розміри зерна відомі. Розраховані з результатів низькотемпературних досліджень величини t для плівок золота і міді лише незначно відрізняються від величин t, розрахованих при T = 300 К.

Результати дослідження зерномежового розсіювання в плівках срібла не завжди добре відтворюються, оскільки T = 300 К припадає на середину зони T і плівки срібла можуть бути нестабільними. З результатів дослідження електропровідності плівок срібла можна зробити висновок, що при T = 300 К ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму в плівках Ag є в межах $0{,}50 \le t \le 0{,}55$.

4.4. Балістичне перенесення заряду в плівках металів.

Характерними особливостями лінійних ділянок графіків залежностей σ_{res} від товщини плівки металу в діапазоні малих товщин (рис. 4.8, рис. 4.11, рис. 4.14) при виконанні умови $\lambda > d$ є степенева залежність провідності σ_{res} від товщини d. Це означає, що носії струму в зразку в діапазоні малих товщин не зазнають зіткнень в об’ємі плівки і відбиваються лише зовнішніми поверхнями плівки, тобто в шарі відбувається балістичне перенесення заряду. В цьому діапазоні товщин звичайний квазікласичний опис явищ перенесення заряду, що базується на розв’язку кінетичного рівняння Больцмана, неможливий, оскільки відсутня реалізація правила Матіссена про адитивність механізмів розсіювання. Проаналізовані в оглядовій частині роботи квантово-механічні моделі перенесення заряду в металевих плівках [115, 117, 118] базуються на припущенні, що в площині ХОУ, паралельній підкладці, металевий шар однорідний, а тому вільноелектронний газ незбурений. Вплив поверхні на електронну систему враховується введенням поверхневого потенціалу, що призводить до появи дискретного члена в енергії частинок, який зумовлений шорсткістю поверхні плівки з відповідними характерними геометричними поверхневими неоднорідностями, зокрема амплітудою поверхневих неоднорідностей та латеральною кореляційною довжиною. В результаті в усіх теоріях для діапазону малих товщин ($d << \lambda$)

отримано степеневу залежність σ_{res} від товщини плівки. Зокрема, в теорії Тесанович-Ярич-Маекава [115] $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$, $\alpha = 2$, в теорії Трівіді-Ашкрофт [117] $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$, в теорії Фішман-Цалецкі [118] уточнено зміни показника степеня α в залежності від електронної будови матеріалу плівки. Для напівпровідників $\sigma_{res} \sim d^{6}$, а для металевих плівок величина показника α залежить від концентрації носіїв струму. У випадку зразка, подібного до досліджених нами, при 1 нм < d < 20 нм і при $n = 3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ вираз набуває вигляду $\sigma_{res} \sim d^{2,1}$.

Проаналізуємо залежності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ для свіжонанесених плівок золота, міді і срібла. Залишкова провідність плівок срібла суттєво змінюється при зміні товщини підшару ґерманію, на поверхні якого плівка сформована. На рис. 4.23 показані залежності показника степеня α від товщини підшару ґерманію d_{Ge} для плівок срібла, свіжонанесених на чисту поверхню скла та на поверхню підшарів ґерманію різної масової товщини (по даних рис. 4.8). З рисунка видно, що показник степеня зменшується в міру збільшення масової товщини підшару ґерманію, однак і в найбільш дрібнозернистих плівок срібла цей показник не досягає величини $\alpha = 2,1$.

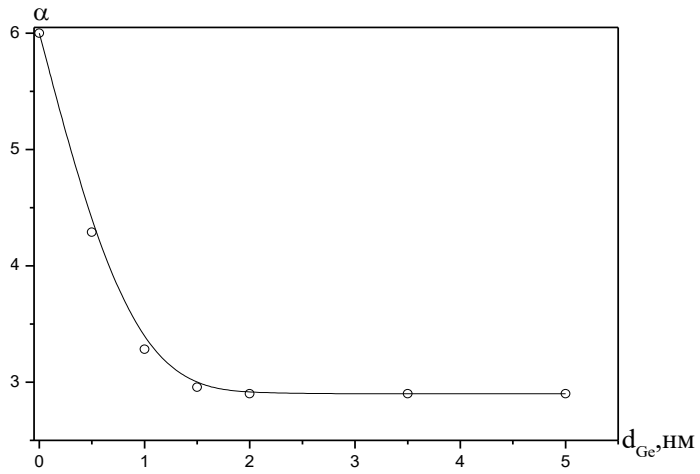


Рис. 4.23. Залежність показника степеня α у виразі $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ для свіжонанесених плівок срібла від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}.

Для плівок золота і міді величина α близька до передбачених теорією [118]. Зокрема, для сформованих на чистій поверхні плівок міді $\alpha = 3,08$, а для плівок золота $\alpha = 3,0$. Використання підшарів ґерманію для

зменшення лінійних розмірів кристалітів дозволяє знизити величини α до 2,1 для плівок золота та до величини 1,92 для плівок міді. Існування залежності величини α від лінійних розмірів кристалітів D, можливо, обумовлене порушенням умов, на яких будувались наближені розрахунки. В усіх згаданих теоріях при цих розрахунках вважалось, що поверхневі неоднорідності є величинами, не більшими за 1 нм, а тому можуть вважатись малими в порівнянні з товщиною плівки, яка у випадку плівок, сформованих на чистій поверхні скла, не перевищує 10 нм.

Пряме співставлення експериментальних даних з виразами теорій [115, 117, 118] показало часткову придатність теорій для опису розмірних залежностей питомої провідності плівок металів. Зокрема, залежності $\sigma(d)$ розраховані за виразами цих теорій задовільно описують експериментальні дані в діапазоні малих товщин ($d < \lambda$) і суттєво відхиляються від експериментальних даних для плівок великих товщин, починаючи з $d \sim \lambda$. Причиною цьому є нехтування розсіянням носіїв струму в об'ємі плівки. Це призводить до того, що в рамках згаданих моделей в міру зростання товщини шару металу практично необмежено може зростати величина λ, яка обмежена лише розмірами зразка (його товщиною d). Дане міркування можна проілюструвати результатами, показаними на рис. 4.24, на якому показано експериментальну розмірну залежність питомої провідності плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла (1) та відповідні залежності, розраховані за теоріями [115] (крива 2), [117] (3), [118] (4). З рисунка видно, що теорії дають результат, який, принаймні якісно, узгоджується з експериментальними даними в діапазоні малих товщин. Для плівок великих товщин розрахункові дані суттєво відрізняються від експериментальних величин. Згадані труднощі теорій [115, 117, 118] були подолані завдяки створенню теорії [125, 126], яка базувалась на ствердженні надійності результатів отриманих при використанні теорій [49, 51, 52, 79, 98] для кількісного трактування експериментальних даних в діапазоні великих товщин. Зокрема величини ρ_∞, β_∞ та λ повинні зберігатись і у тонких плівках ($d \leq \lambda$), оскільки завдяки незалежним від товщини плівки металу d середнім лінійним

розмірам кристалітів D ступінь досконалості об'єму шару металу залишається незмінним.

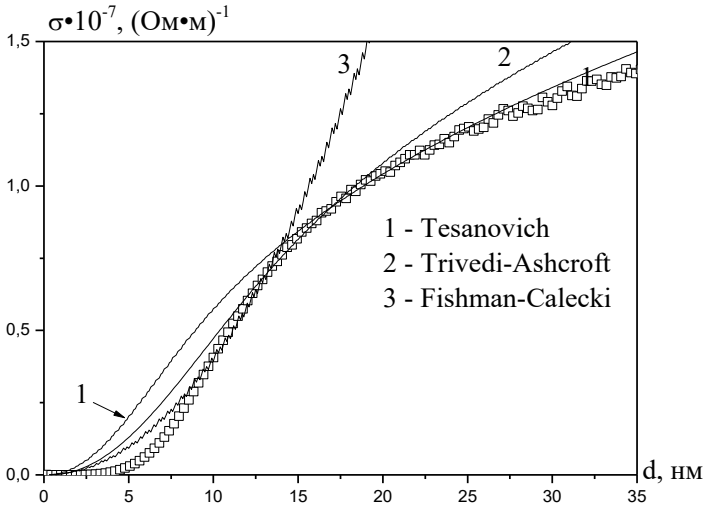


Рис. 4.24. Розмірні залежності питомої провідності σ свіжонанесених на чисту скляну підкладку плівок міді (точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація модельних розрахунків за теоріями [115] (крива 1), [117] (2), [118] (3)).

Припущення про існування максимального вільного пробігу носіїв струму λ, залежного від ступеня досконалості будови об'єкта, дозволило уникнути нереального зростання λ при використанні умови балістичного перенесення заряду $\lambda > d$. Таким чином, при використанні сформульованого припущення теорія явищ перенесення дозволила б отримати вирази, у яких відсутня тенденція до неперервного зростання λ при збільшенні d. Саме такий результат отримано в [125, 126]. Для ілюстрації сказаного на рис. 4.25 точками показано експериментальні дані, що характеризують зростання питомої провідності плівок золота, свіжонанесених на поверхню підшару ґерманію масовою товщиною $d_{Ge} = 4$ нм, при збільшенні товщини плівки металу. Суцільними лініями показані теоретичні залежності для згаданих плівок, розраховані за допомогою виразів теорій Тесанович (крива 2), Трівіді-Ашкрофт (крива 3), Фішман-Цалецкі (крива 4) та теорії [125, 126] (крива 1).

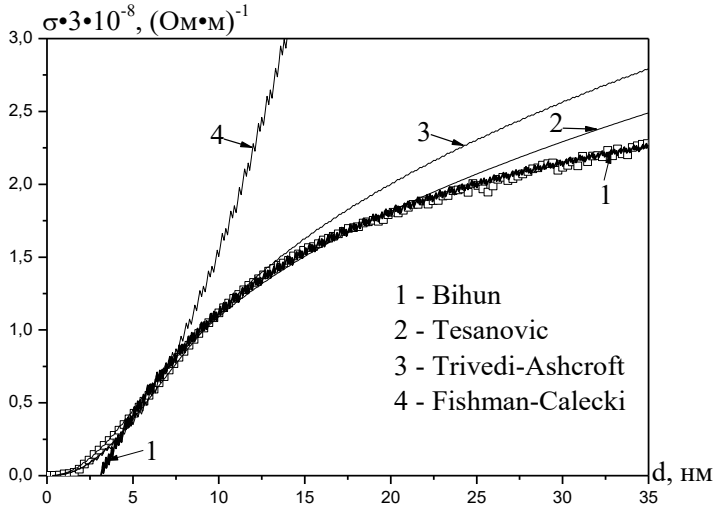


Рис. 4.25. Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесених на підшар ґерманію масовою товщиною 4 нм плівок золота (точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація модельних розрахунків за теоріями [125, 126] (крива 1), [115] (2), [117] (3), [118] (4)).

З рисунка видно, що лише теорія [125, 126] добре описує поведінку змін σ в усьому діапазоні товщин. Відхилення кривої, отриманої за виразами [125, 126], при дуже малих товщинах зумовлене тим, що в передперколяційних товщинах плівок ($d < d_c$) в реальній плівці відсутня провідність металевого характеру. Вирази теорії [125, 126] дозволяють також здійснити реальну оцінку параметрів поверхневих неоднорідностей макроскопічного масштабу. Теорії Тесанович [115], Трівіді-Ашкрофт [117], Фішман-Цалецкі [118] задовільно описують $\sigma = \sigma(d)$ у вузькому діапазоні товщин, а параметри поверхневих неоднорідностей, знайдені з виразів цих теорій, не відповідають реальним величинам, які присутні в досліджуваних плівках.

Тому для опису розмірних залежностей $\sigma = \sigma(d)$ плівок металів бажано використовувати теорію [125, 126] у поєднанні з висновками теорій полікристалічного шару неоднорідної товщини [95, 98]. Наведемо результати використання теорії [125, 126] для частини отриманих нами експериментальних залежностей $\sigma = \sigma(d)$.

На рис. 4.26 показано залежності питомої провідності свіжонанесених на поверхню підшарів ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, 1,5 нм та 5 нм плівок

срібла (дані показані точками) від товщини плівки металу. Теоретичні залежності, розраховані з врахуванням величин ρ_∞, β_∞ та h для кожної товщини підшару ґерманію d_{Ge}, показано на рисунку суцільними лініями.

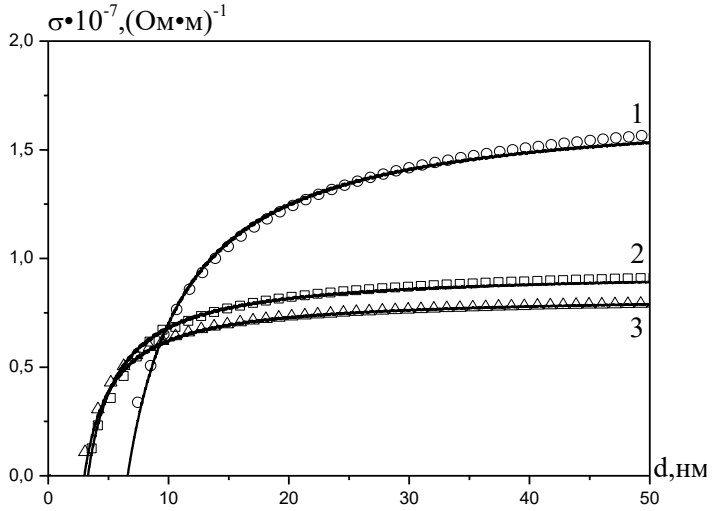


Рис. 4.26. Розмірні залежності питомої провідності $\sigma = \sigma(d)$ свіжонанесених на скляну підкладку, покриту підшарами ґерманію масовими товщинами 0,5 нм (крива 1), 1,5 нм (2) і 5 нм (3), плівок срібла. Точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація [126].

З рисунка видно, що завдяки використанню величин, які характеризують перенесення заряду достатньо товстих плівок ($d > \lambda$), теоретичні криві, розраховані з допомогою виразів теорії [125, 126], дуже добре описують експериментальні розмірні залежності.

Теорія [125, 126] дозволяє достатньо добре прогнозувати хід розмірних залежностей питомої провідності не лише свіжонанесених плівок, але і термостабілізованих плівок. Для прикладу, на рис. 4.27 показано експериментальну (точки на графіку) та теоретичну [125, 126] (показана суцільною лінією) залежності питомої провідності при $T_{вим.} = 300$ К термостабілізованих за температури 300 К плівок міді, сформованих на чистій поверхні скла (Розмірна залежність питомого опору для згаданих плівок показана на рис. 4.1). З графіка видно, що теоретична крива добре відтворює хід

експериментальної залежності, принаймні, до товщини, що відповідає d_c = 10 нм.

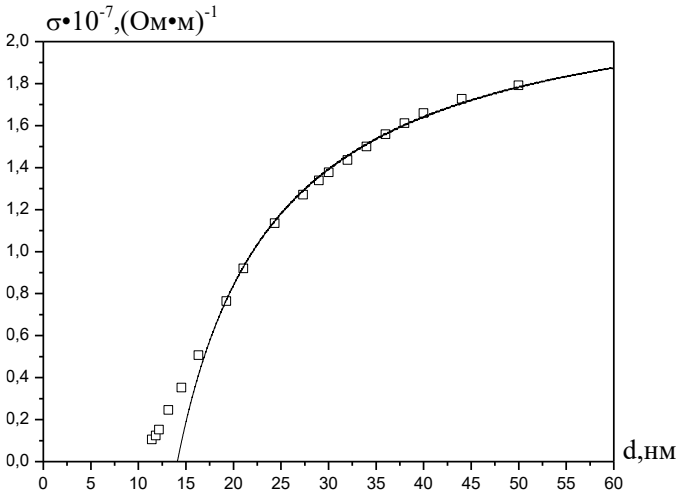


Рис. 4.27. Розмірні залежності питомої провідності плівок міді при T = 300 К, нанесених на чисту поверхню скла, та термостабілізованих за температури 300 К. Точки – експериментальні дані, суцільна лінія – теоретична залежність.

На рис. 4.28 показана розмірна залежність питомої провідності плівок золота, нанесених на чисту поверхню скла та термостабілізованих за температури 370 К. Виміри проведено при T = 300 К.

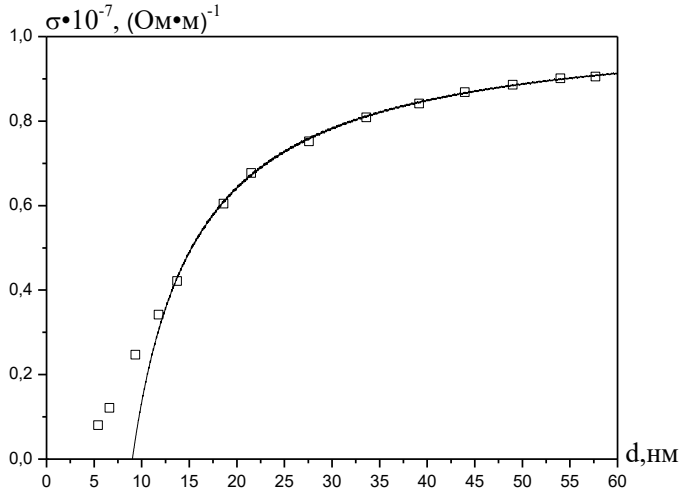


Рис. 4.28. Розмірна залежність питомої провідності плівок золота при T = 300 К, нанесених на чисту поверхню скла та термостабілізованих при T = 370 К протягом однієї години. Точки – експериментальні дані, суцільна лінія – теоретична залежність.

При розрахунку за теорією [125, 126] використано величини $\rho_\infty = 4{,}62 \cdot 10^{-8}$ Ом·м та $\lambda = 13{,}2$ нм. З аналізу залежностей $\sigma = \sigma(d)$, показаних на рис. 4.25–рис. 4.28, добре видно, що теорія [125, 126] з використанням величин ρ_∞ і λ, знайдених на основі виразів квазікласичних теорій, надійно описує згадані розмірні залежності плівок в широкому діапазоні товщин плівок. Відхилення експериментальних даних від розрахованих з допомогою теорії [125, 126] величин існують в ділянці дуже малих товщин, близьких до d_c, коли реальна плівка перестає бути електричносуцільним зразком металу.

В результаті дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ (питомої провідності σ) та температурного коефіцієнта опору β плівок золота, міді і срібла з структурою, незалежною від товщини плівки d, показано, що на згаданих розмірних залежностях існують три ділянки, обумовлені змінами співвідношення між середньою довжиною вільного пробігу λ носіїв струму даного ступеня досконалості та товщиною плівки d. В залежності від цього співвідношення в плівці реалізується один з трьох механізмів перенесення заряду. Перші два режими описуються квазікласичними підходами і, в цілому, об'єднуються теорією полікристалічного шару неоднорідної товщини, яка включає в себе підходи при умовах 1) $d > \lambda$ (модель однорідного плоскопаралельного шару – теорії Фукса-Зондгеймера [49, 51, 52] та Тельє-Тосе-Пішар [79]) і 2) $d \leq \lambda$, $h \sim d$ (теорії Намба [88], Віссман [92, 93]). Теорія [125, 126] поєднує висновки теорії [88] з результатами розрахунку [49, 51, 52] і [79]. Третій режим – балістичне перенесення заряду (умова $d < \lambda$, краще $d << \lambda$), теорії квантових розмірних ефектів [115, 117, 118] та [125, 126].

Внаслідок проведення експериментального дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ, температурного коефіцієнта опору β та залишкової провідності $\sigma_{res.}$ плівок золота, міді і срібла, сформованих з різною структурою, завдяки використанню сурфактантних підшарів ґерманію та різних режимів термостабілізації свіжонанесених плівок, встановлено наступне:

1. Надійний кількісний опис розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів відносно товстих плівок ($d \geq \lambda$) металів з незалежними від товщини

плівки d середніми лінійними розмірами кристалітів D забезпечується з допомогою наближених виразів теорій [49, 51, 52, 79, 88].

2. При використанні виразів теорій [49, 51, 52, 79, 88] знайдено величини ρ_∞, β_∞, λ та h, що характеризують особливості перенесення заряду в однорідній плівці з макроскопічними поверхневими неоднорідностями, середня амплітуда яких h. Знайдені таким чином величини h добре узгоджуються з відповідними величинами, отриманими при СТМ та АСМ дослідженнях поверхні плівки.

3. В діапазоні товщин $d << \lambda$ (частково $d < \lambda$), що відповідає балістичному перенесенню заряду, надійний кількісний опис розмірних залежностей питомої провідності плівок металів забезпечується з допомогою виразів теорії [125, 126] в поєднанні з величинами, знайденими з допомогою квазікласичних теорій [115, 117, 118].

4. Знайдено ймовірності міжзеренного тунелювання t носіїв струму в плівках металів. Ці величини в досліджених об’єктах виявились незалежними від температури (діапазон температур $78\ \text{К} \le T \le 370\ \text{К}$) та середніх лінійних розмірів кристалітів у плівці ($3\ \text{нм} < D \le 34\ \text{нм}$). Значення ймовірностей міжзеренного тунелювання отримано: для плівок золота – $(0{,}82 \le t \le 0{,}87)$, міді – $(0{,}70 \le t \le 0{,}75)$ і срібла – $(0{,}50 \le t \le 0{,}55)$.

5. Підтверджено можливість кількісного передбачення кінетичних коефіцієнтів $\rho(d)$, $\beta(d)$ та параметрів перенесення заряду λ, h, t плівок із заданою будовою.

Література до розділу

5 – 6, 12 – 13, 41 – 42, 49 – 52, 67, 79, 88 – 93, 95, 98, 102 – 103, 105 – 107, 109, 115, 117 – 118, 125 – 126, 153 – 174.

РОЗДІЛ 5

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СРІБЛА, ЗОЛОТА ТА МІДІ.

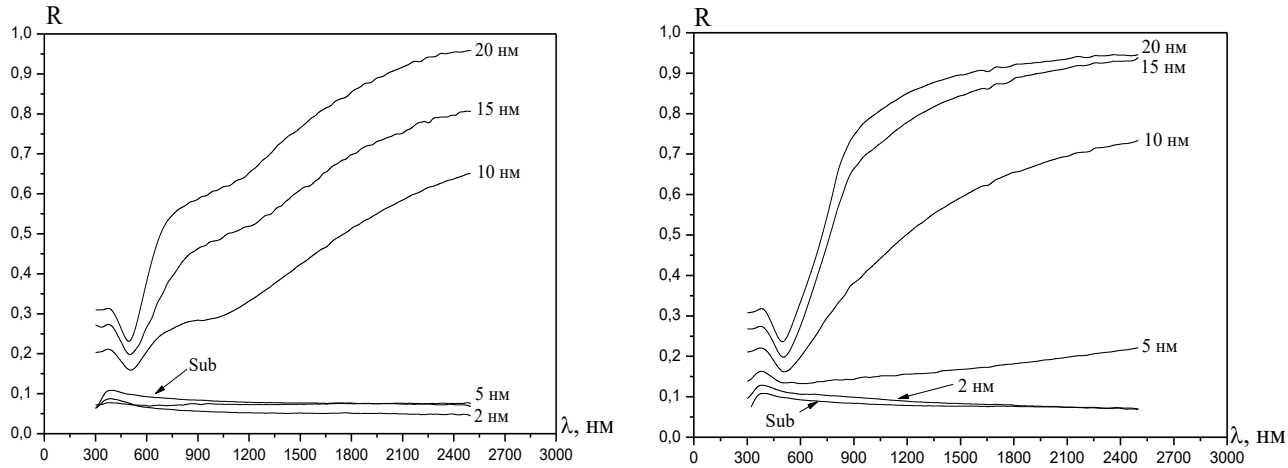
Плівки металів товщиною у декілька нанометрів перспективні для використання в сучасній мікро- та наноелектроніці в якості омічних провідників з високим коефіцієнтом прозорості у видимому та інфрачервоному діапазонах довжин світлових хвиль [175]. Дослідження електричних властивостей та вивчення взаємодії ультратонких шарів з електромагнітним випромінюванням цікаве у зв'язку з можливим подальшим використанням у сучасному приладобудуванні. Для тонкоплівкових технологій важливою залишається проблема розробки методів приготування тонких шарів матеріалів із бажаними структурою та фізичними параметрами, і встановлення особливостей зміни електричних та оптичних параметрів плівки в процесі переходу її від острівцевої будови до суцільного шару при зміні товщини. В області критичного переходу плівка проявляє унікальні оптичні та електричні властивості, зумовлені змінами механізмів релаксації носіїв струму і, зокрема, змінами їхнього розсіювання на поверхні зразка та міжзеренних границях. Товщина плівки металу, при якій спостерігається перехід від несуцільного до суцільного стану, називається критичною товщиною d_c, яка визначається в рамках перколяційної моделі [26, 176]. З літератури відомо, що з допомогою підшарів поверхневоактивних слабкопровідних речовин (Ge, Si, Sb) можна керувати величиною d_c плівок конкретного металу шляхом зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів. Зауважимо, що ступінь впливу підшару на формування плівки суттєво залежить від температури плавлення металевого зразка, а зниження порогової товщини d_c дає змогу отримати омічнопровідні плівки металів з високою оптичною прозорістю, товщиною d < 2-3 нм.

У розділі, з метою встановлення критичної товщини оптичного перколяційного переходу d_c, досліджено спектри пропускання та відбивання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль (300-2500 нм), тонких шарів золота, міді та срібла різної товщини, осаджених на чисту скляну поверхню та поверхню скла, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм. Розраховано розмірні залежності

поглинання досліджуваних зразків і на основі використання моделі вільних електронів пояснено особливості оптичного поглинання плівок, результатом якого є явище оптичної електропровідності плівок. Детально розглянуто кореляцію між оптичним та електричним перколяційними переходами у досліджуваних зразках.

5.1. Спектральні залежності плівок Au, Ag, Cu різної товщини.

За результатами експериментального дослідження здійснено порівняльний аналіз спектрів відбивання $R(\lambda)$ плівок золота різної товщини, який показує, що для плівок малих товщин (2-5 нм), осаджених на чисту поверхню скла (рис. 5.1а), інтенсивність відбитого світла в досліджуваному діапазоні довжин хвиль є меншою в порівнянні з даними, отриманими для плівок, осаджених на поверхню підшару ґерманію (рис. 5.1б). Коефіцієнт відбивання плівок більших товщин ($d > 10$ нм) проявляє тенденцію до зростання в міру збільшення товщини плівки металу для довжин хвиль світла $\lambda >$ (400-500) нм.



а) б)

Рис. 5.1. Спектри відбивання R плівок золота різної товщини: (а) – плівки золота, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки золота, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

Плівки, осаджені на чисту скляну підкладку, слабше відбивають світло в порівнянні з спектром відбивання чистої підкладки. Це можна пояснити на основі особливостей формування структури плівки золота на чистій скляній поверхні та явищами коалесценції зародків кристалізації металу на початкових стадіях росту плівки металу. Під час конденсації пари золота на чисту скляну підкладку спостерігається явище коалесценції плівки металу, внаслідок чого плівка металу заповнює поверхню підкладки нерівномірно, як за товщиною, так і за ступенем заповненості поверхні підкладки. У результаті значна частина світлової енергії витрачається на розсіювання металевими ізольованими острівцями на поверхні скляної підкладки. З метою запобігання процесу коалесценції плівки металу, особливо при малих товщинах, можна використовувати підшари поверхневоактивних речовин. Зауважимо, що підшари ґерманію при зародженні плівки утворюють ковалентні зв’язки з атомами металу, шо сприяє значному послабленню процесів коалесценції зародків кристалізації і більш рівномірному заповненню поверхні підкладки плівкою металу. Це дозволяє формувати металеві системи з підвищеною ефективністю відбивання світла, порівнюючи з аналогічними зразками, осадженими на чисту скляну підкладку. Отримані дані узгоджуються з результатами дослідження структури плівок золота, осаджених як на чисту аморфну підкладку, так і на підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію різної товщини. Виявлено, що підшар ґерманію зменшує середні лінійні розміри кристалітів D плівки золота та прискорює ступінь заповнення p поверхні підкладки плівкою металу в процесі її нанесення.

На рис. 5.2 показано спектральні залежності коефіцієнта пропускання $T(\lambda)$ плівок золота різної товщини, осаджених на чисту скляну підкладку (рис. 5.2а) та підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (рис. 5.2б). Зважаючи на залежність спектрів пропускання плівок золота від їхньої структури, з рисунків видно, що у плівках золота з доперколяційною структурою (рис. 5.2а – плівки 2 нм та 5 нм, рис. 5.2б – плівки товщиною 2 нм) в інфрачервоній області довжин хвиль прозорість зростає, що є особливістю діелектричних структур. Плівки з післяперколяційною структурою проявляють

протилежну поведінку: із зростанням довжини хвилі їхня оптична прозорість спадає, що характерно для металевих систем.

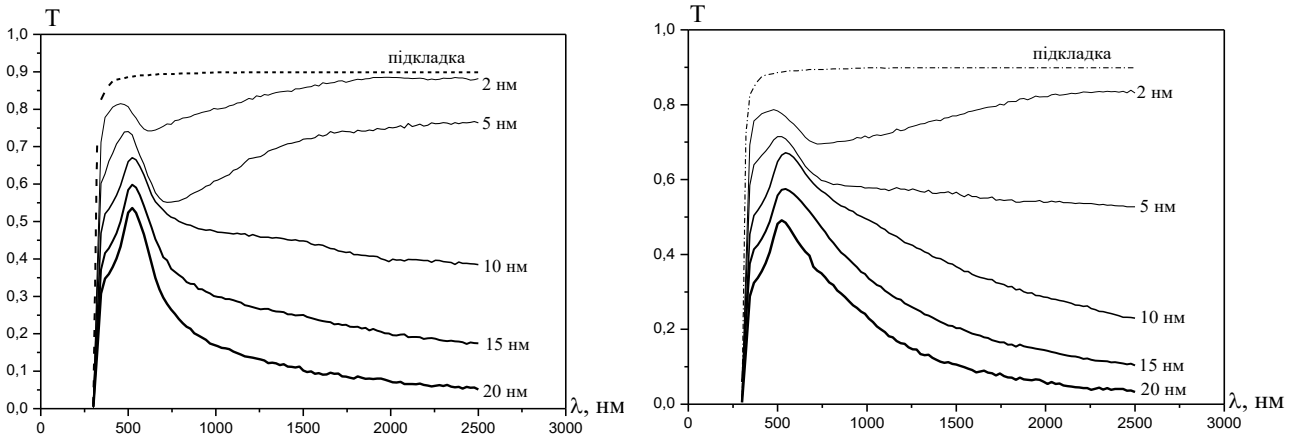


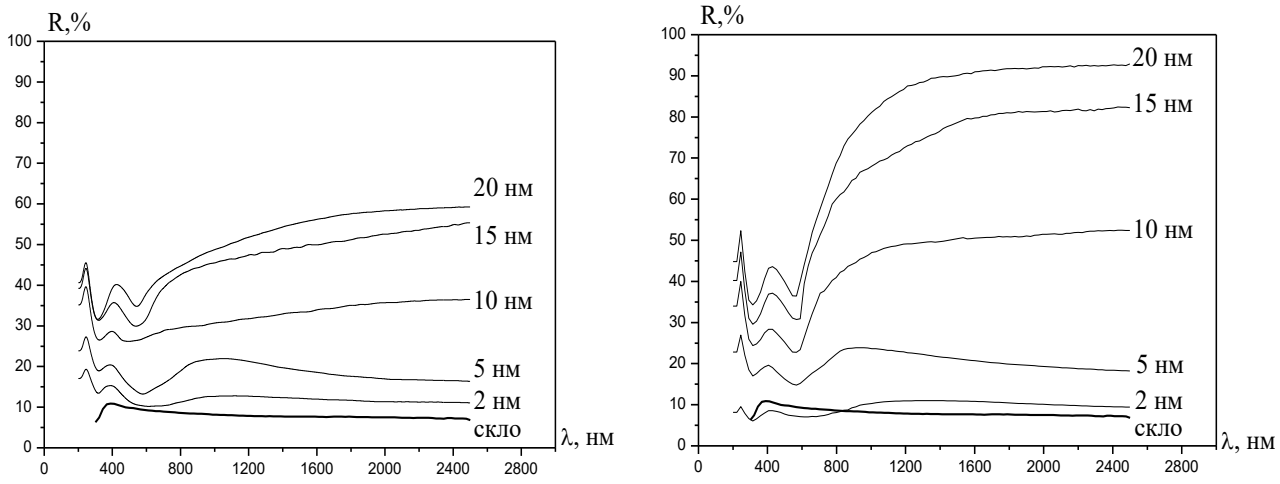
Рис. 5.2. Спектри пропускання *T* плівок золота різної товщини: (а) – плівки золота, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки золота, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

Результати експериментального дослідження спектрів відбивання $R(\lambda)$ плівок міді різної товщини, сформованих на чистій скляній підкладці і на підкладці, попередньо покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, показано на рис. 5.3. Для порівняння на згаданих рисунках також наведено спектри $R(\lambda)$ для чистих підкладок. Зауважимо, що залежності $R(\lambda)$ для чистої скляної підкладки та скляної підкладки, покритої підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, при малих товщинах 2-10 нм в ІЧ області спектру практично не відрізняються між собою. Для товщин плівок міді 10-20 нм в ІЧ-області спостерігається значна відмінність у коефіцієнті відбивання, пов’язана з двома факторами. По-перше, плівки міді, осаджені на підшари ґерманію, володіють меншими середніми лінійними розмірами кристалітів D = (8-9) нм, а тому у порівнянні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла, середні розміри кристалітів яких становлять D = (11-13) нм, ступінь заповнення підкладки p є вищим. Крім того, середня амплітуда поверхневих неоднорідностей у плівках

міді, осаджених на підшар ґерманію, є меншою порівняно з плівками міді, осадженими на чисту скляну підкладку, а тому і коефіцієнт відбивання R є більшим. Згідно [177], збільшення середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h призводить до зменшення коефіцієнта відбивання R, що може бути описане фактором Дебая-Уоллера:

$$R = R_0 \exp(-16\pi^2 h^2/\lambda^2), \quad (1)$$

де R_0 – коефіцієнт відбивання гладкої ($h = 0$) поверхні плівки металу, h – середня амплітуда поверхневих неоднорідностей. Коефіцієнт відбивання R для плівок товщиною $d > 10$ нм і довжин хвиль світла $\lambda > (400\text{-}500)$ нм зростає із збільшенням товщини плівки металу.



а) б)

Рис. 5.3. Спектри відбивання R плівок міді різної товщини: (а) – плівки міді, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки міді, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

Спектральні залежності коефіцієнта пропускання T плівок міді, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, показано на рис. 5.4.

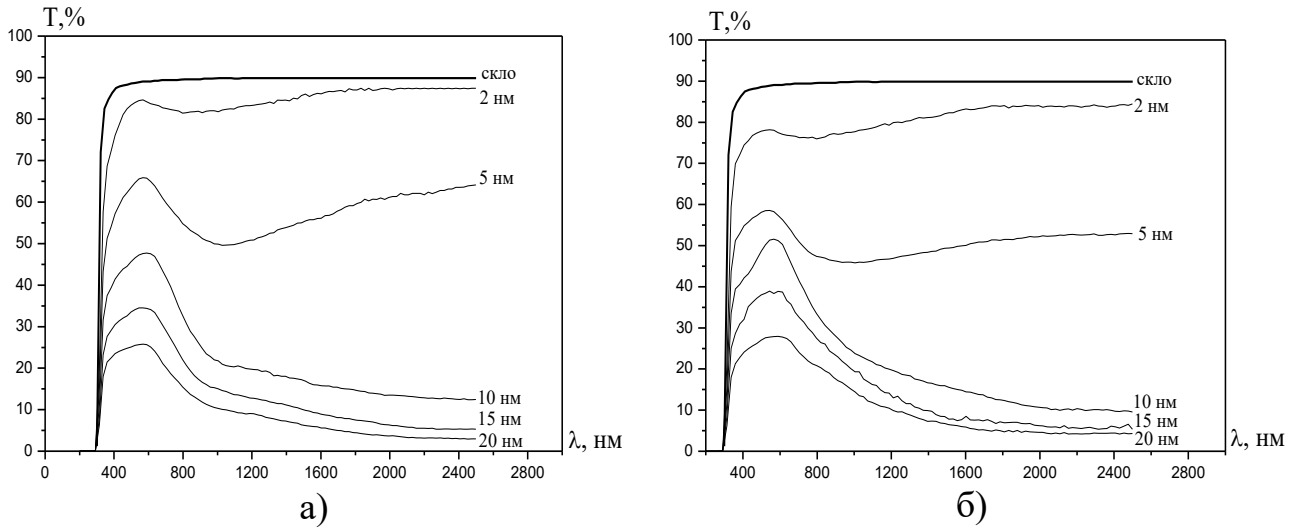


Рис. 5.4. Спектри пропускання *T* плівок міді різної товщини: (а) – плівки міді, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки міді, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

На рис. 5.5 і рис. 5.6 відповідно показано спектральні залежності коефіцієнтів відбивання *R* та пропускання *T* плівок срібла, сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні скла, попередньо покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм [178, 179].

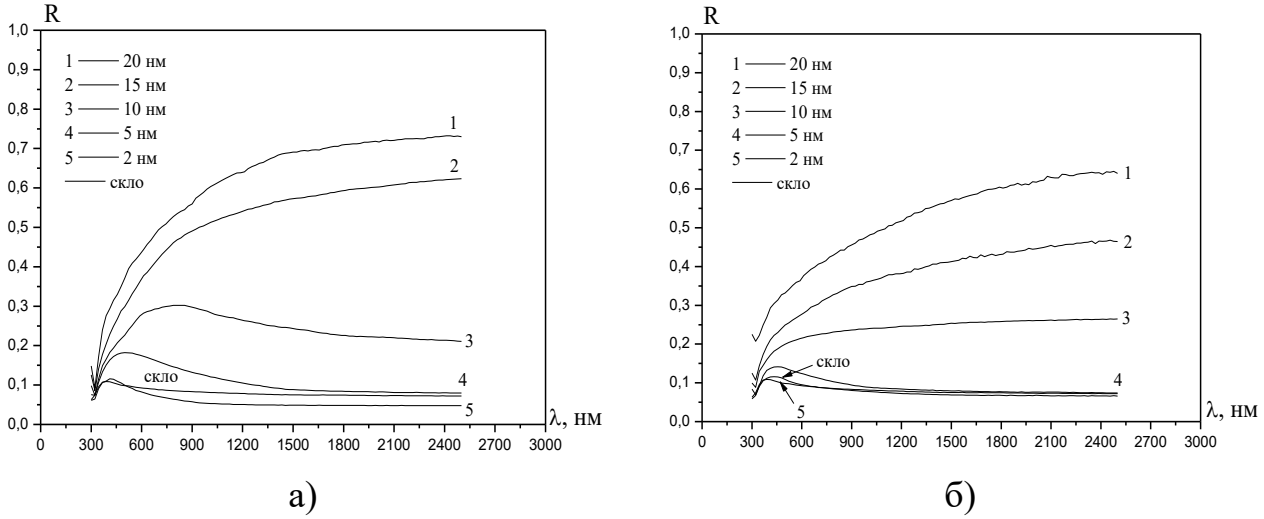


Рис. 5.5. Спектри відбивання *R* плівок срібла різної товщини: (а) – плівки срібла, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки срібла, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

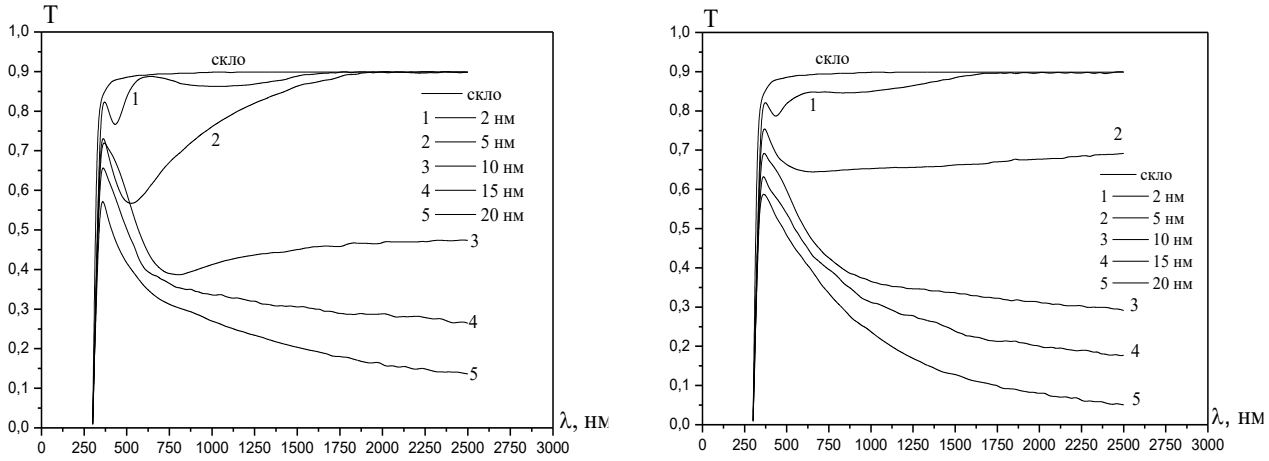
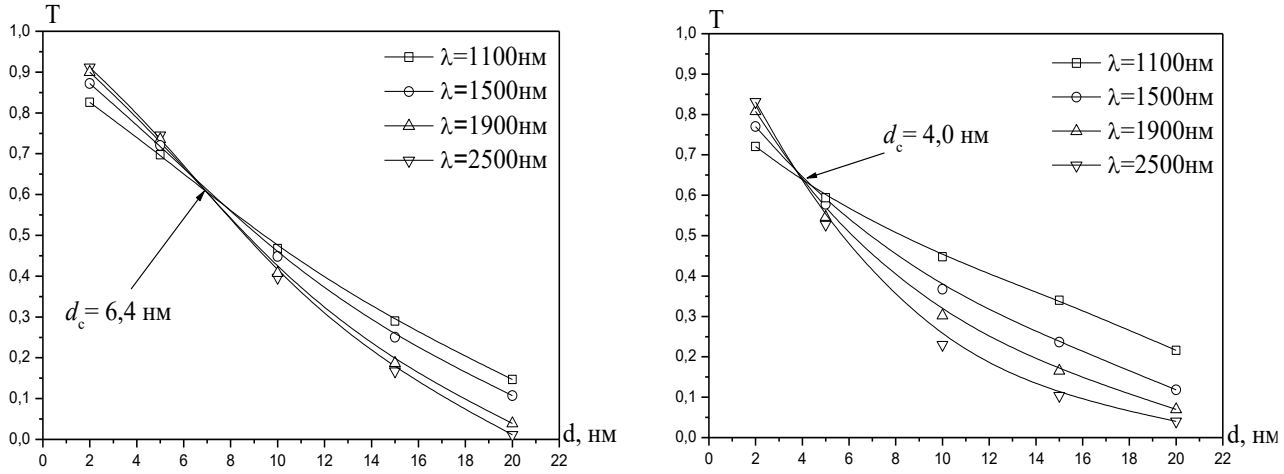


Рис. 5.6. Спектри пропускання *T* плівок срібла різної товщини: (а) – плівки срібла, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки срібла, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм.

5.2. Оптична перколяція в тонких плівках Au, Ag, Cu.

З метою аналізу спектрів пропускання досліджуваних плівок на рис. 5.7 показано розмірні залежності коефіцієнта пропускання $T(\lambda)$ плівок золота для чотирьох довжин хвиль (1100 нм, 1500 нм, 1900 нм, 2500 нм), які відповідають ближньому та середньому інфрачервоним діапазонам спектру. Згідно з перколяційною теорією [26], точки перетину кривих відповідних розмірних залежностей оптичної прозорості тонких плівок золота (рис. 3.7а та рис. 3.7б) у рамках так званого ефективного середовища, відповідають критичній товщині перколяційного переходу. Величина d_c плівок золота, осаджених на чистій скляній підкладці, становить 6,4 нм, в той час як для аналогічних зразків, осаджених на поверхню підшарів ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, d_c = 4 нм. Отриманий результат достатньо добре узгоджується з результатами дослідження перколяційного переходу, розрахованого з розмірних залежностей електричного опору плівок золота, з яких випливає, що при конденсації пари металу на чисту скляну підкладку d_c = 5,6 нм, а для аналогічних зразків, осаджених на поверхню підшару ґерманію масовою товщиною 1 нм, d_c = 3,6 нм. Цей результат узгоджується з даними [26], де показано, що в далекій інфрачервоній області

довжин хвиль (15000 нм та 25000 нм), критична товщина перколяційного переходу d_c для плівок золота становить 5 нм.



а) б)

Рис. 5.7. Розмірні залежності спектрів пропускання *T* плівок золота для різних довжин хвиль: (а) – плівки золота, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки золота, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм. Точка перетину прямих відповідає масовій товщині перколяційного переходу.

Розмірні залежності оптичного поглинання плівок золота, осаджених на чистій скляній поверхні (крива 1) і поверхні скла, попередньо покритій підшарами ґерманію (крива 2), розраховані в інфрачервоній області довжин хвиль, подано на рис. 5.8. Розрахунок спектрів поглинання в інфрачервоній області здійснено в наближенні слабопоглинальної підкладки [180]. З рис. 5.8 видно, що із зростанням товщини плівки металу спостерігається зростання коефіцієнта поглинання до певного максимуму з подальшим різким падінням. Спостережувана поведінка спектру поглинання пояснюється особливістю структури плівки золота. Зауважимо, що оптичні властивості несуцільних плівок певним чином відрізняються від аналогічних властивостей суцільних плівок. Більш того, несуцільні плівки сильніше поглинають світло на відміну від суцільних плівок. Максимум спектру поглинання відповідає перколяційному переходу [181-184]. До перколяційного переходу плівка металу

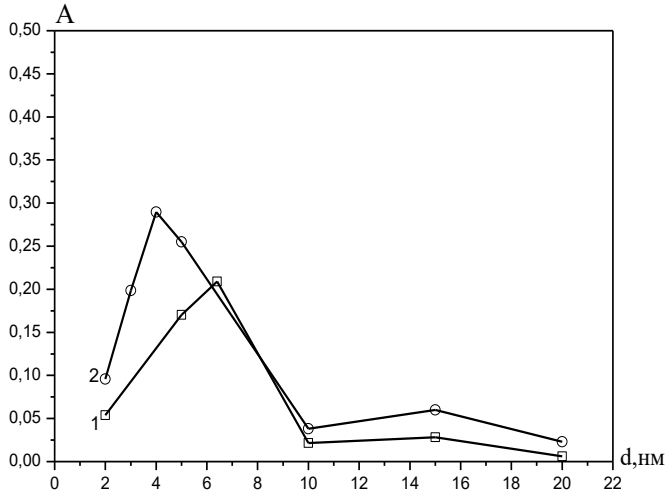


Рис. 5.8. Розмірні залежності поглинання плівок золота, осаджених на чисту скляну підкладку (1) та підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (2) (λ = 2410 нм).

складається з ізольованих острівців з локалізованою електронною підсистемою, яка є причиною виникнення плазмонного резонансу при взаємодії плівки з електромагнітним випромінюванням, а це призводить до високої поглинальної здатності несуцільної плівки золота. Чим більше електронів локалізовано в ізольованих металевих острівцях, тим вищий показник поглинання плівки. Саме така поведінка спостерігається в плівках золота, осаджених на підшарах ґерманію.

Встановити вигляд функціональної залежності $A(d)$ на основі отриманих нами експериментальних даних неможливо, оскільки таку залежність можна отримати лише при неперервному вимірюванні величин R і T в процесі формування плівки. Для дискретних змін d графік залежності $A(d)$ виглядає як ламана крива, яка показана на рис. 5.8.

З результатів структурних досліджень відомо, що поверхневоактивні підшари ґерманію протидіють процесам коалесценції зародків кристалізації у початковій стадії зародження і росту плівки металу, а тому сприяють формуванню плівки металу з більш дрібнокристалічною структурою, порівняно з аналогічним зразком, осадженим на чисту скляну підкладку. Саме тому у плівках золота, осаджених на поверхні підшарів ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, середні лінійні розміри кристалітів в 1,5-2 рази менші в порівнянні з

розмірами кристалітів в аналогічних зразках, сформованих на чистій поверхні скляної підкладки. Це також дозволило створити на поверхні підкладки значно більшу концентрацію ізольованих острівців, тому, внаслідок збільшення ступеня заповненості підкладки, спостережуваний ефект досягається при менших масових товщинах плівки металу. Плівки золота, осаджені на поверхню підшарів ґерманію, в околі товщини 4 нм володіють більшою поглинальною здатністю, ніж аналогічні зразки, сформовані на чистій поверхні скляної підкладки. Відмінність між найбільшими величинами A, показаними на рис. 3.8, обумовлена тим, що у точках, які відповідають товщині перколяційного переходу d_c плівки, концентрації окремих острівців залежать від середніх розмірів кристалітів.

На рис. 5.9. показано розмірні залежності спектрів пропускання плівок міді для семи довжин хвиль (1000 нм, 1200 нм, 1400 нм, 1600 нм, 1800 нм, 2000 нм, 2500 нм), які відповідають ближньому та середньому ІЧ діапазонам спектру.

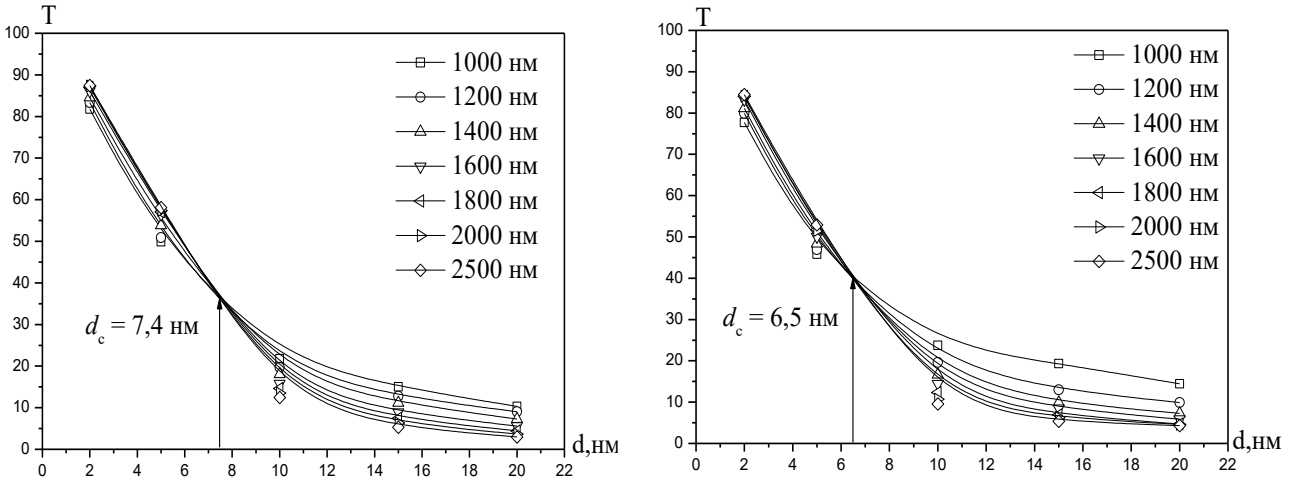


Рис. 5.9. Розмірні залежності спектрів пропускання плівок міді для різних довжин хвиль: (а) – плівки міді осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки міді осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, температура вимірювання T = 300 К. Точка перетину кривих відповідає масовій товщині перколяційного переходу.

Видно, що у плівках міді, сформованих на чистій поверхні скла, величина критичної товщини перколяційного переходу становить d_c = 7,4 нм, а у плівках, нанесених на поверхню підшару ґерманію, d_c = 6,5 нм [185, 186]. Зауважимо, що цей результат узгоджується з нашими даними, отриманими при дослідженні електропровідності плівок міді, приготовлених з використанням аналогічної методики. Зокрема, з результатів електричних вимірювань відомо, що при конденсації пари металу на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 1 нм, величина d_c виявилась відповідно рівною 7 нм та 4 нм. Аналіз розмірних залежностей спектрів поглинання досліджених плівок міді в припущенні ефективного середовища також підтверджує отриманий результат.

Середні лінійні розміри кристалітів у плівках міді на поверхні підшару ґерманію у 1,4 рази менші за лінійні розміри кристалітів у плівках міді, приготованих в ідентичних умовах на чистій поверхні скла. Це також створює на поверхні підшару ґерманію підвищену концентрацію ізольованих острівців, внаслідок чого зростає ступінь заповненості поверхні підкладки металом, що сприяє зменшенню порогової товщини перколяційного переходу d_c та підвищенню коефіцієнта відбивання R плівок металів, причому коефіцієнт поглинання досягає свого максимального значення $A_{MAX} \approx 0{,}5$ (рис. 5.10).

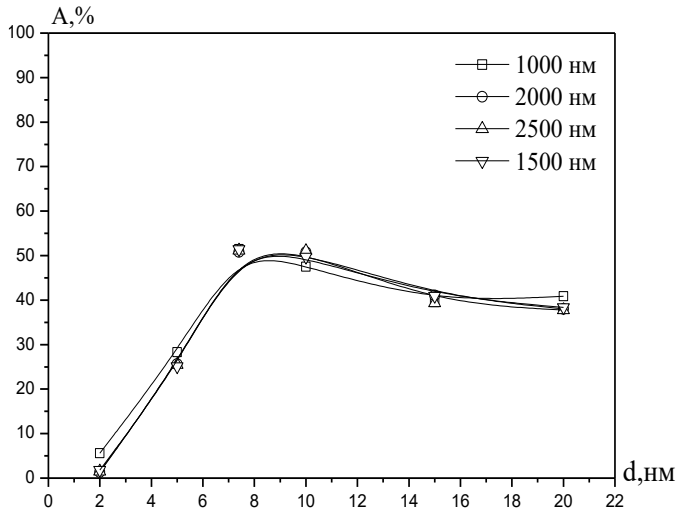


Рис. 5.10. Розмірні залежності поглинання плівок міді, осаджених на чисту скляну підкладку (λ = 1000 нм, 1500 нм, 2000 нм, 2500 нм).

Аналогічно попереднім розрахункам, величину товщини d_c плівок срібла, що відповідає перколяційному переходу, можна також визначити з результатів дослідження розмірних залежностей оптичних властивостей плівок срібла.

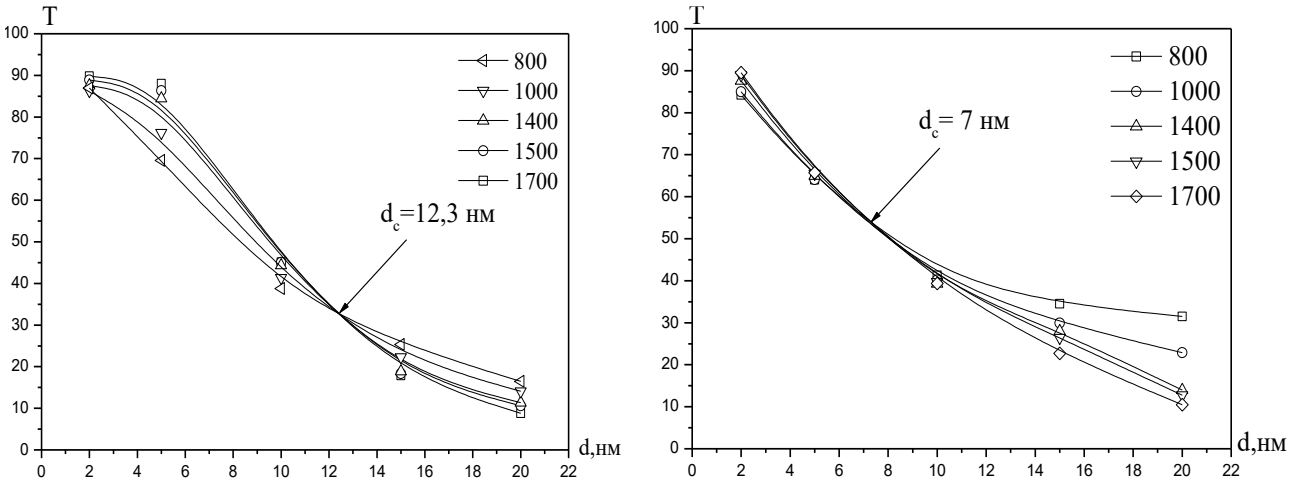


Рис. 5.11. Розмірні залежності пропускання $T = T(\lambda, d)$ світла різних довжин хвиль: (а) – плівки срібла, осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки срібла, осаджені на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм. Точка перетину кривих відповідає масовій товщині d_c перколяційного переходу.

Проаналізуємо залежності коефіцієнта пропускання $T(\lambda)$ для п’яти довжин хвиль з дослідженої ділянки спектру електромагнітного випромінювання у залежності від товщини плівок срібла. З рис. 5.11 видно, що криві залежностей $T(d)$ перетинаються в одній точці: при d = 12,3 нм для плівок срібла, сформованих на чистій скляній поверхні (рис. 5.11а), та при d = 7 нм для плівок срібла, сформованих на скляній поверхні попередньо покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (рис. 5.11б). Отриманий результат добре узгоджується з величинами d_c, розрахованими нами при аналізі залежностей електричного опору плівок срібла, сформованих відповідно на чистій поверхні скла (d = 11,3 нм) та на поверхні скла покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (d = 6,7 нм).

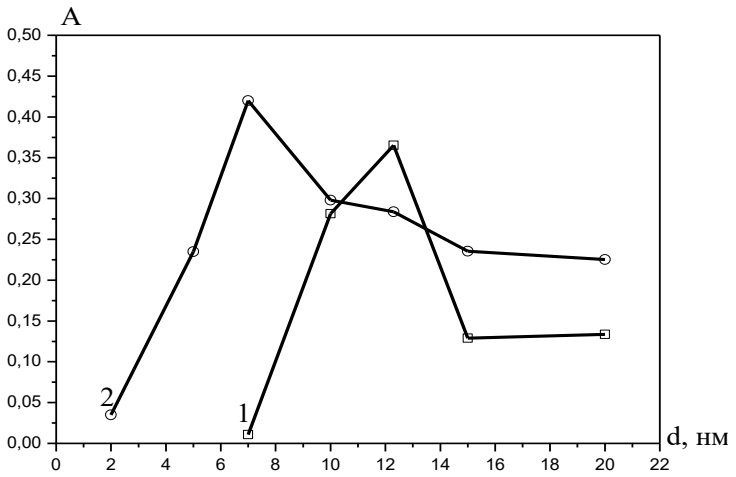


Рис. 5.12. Розмірні залежності поглинання плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку (1) та підкладку попередньо покриту підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (2) (λ = 2410 нм).

Аналогічна поведінка коефіцієнта поглинання спостерігалась для плівок срібла. З рис. 5.12 видно, що в плівках срібла максимум поглинання, який відповідає перколяційному переходу, для плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку, є при d_c = 12,3 нм, A = 0,38, а для аналогічних зразків, осаджених на підшар ґерманію 0,5 нм, він має місце при d_c = 7 нм, A = 0,44. Дещо слабша відмінність у коефіцієнтах поглинання плівок срібла в області перколяційного переходу в порівнянні з плівками золота.

При порівнянні результатів дослідження властивостей плівок срібла з подібними даними, отриманими для плівок золота та міді, сформованих в аналогічних умовах на чистій поверхні скла, та поверхні скла, попередньо покритій підшаром ґерманію масовою товщиною 0,5 нм, виявилось, що підшар ґерманію найбільш суттєво впливає на величину d_c плівок срібла. У плівках золота та міді вплив підшару ґерманію на величину d_c та розміри кристалітів суттєво слабший. Причиною цьому є відмінність у структурі сформованих шарів різних металів. Середні лінійні розміри D кристалітів у плівках срібла, сформованих на чистій поверхні скла, майже у два рази більші за розміри кристалітів у плівках срібла, приготованих на поверхні підшару ґерманію (24 нм та 13 нм). Відповідно, середні розміри D кристалітів аналогічних плівок міді становлять 12 нм та 8 нм, а у плівках золота D дорівнює 12 нм та 7 нм.

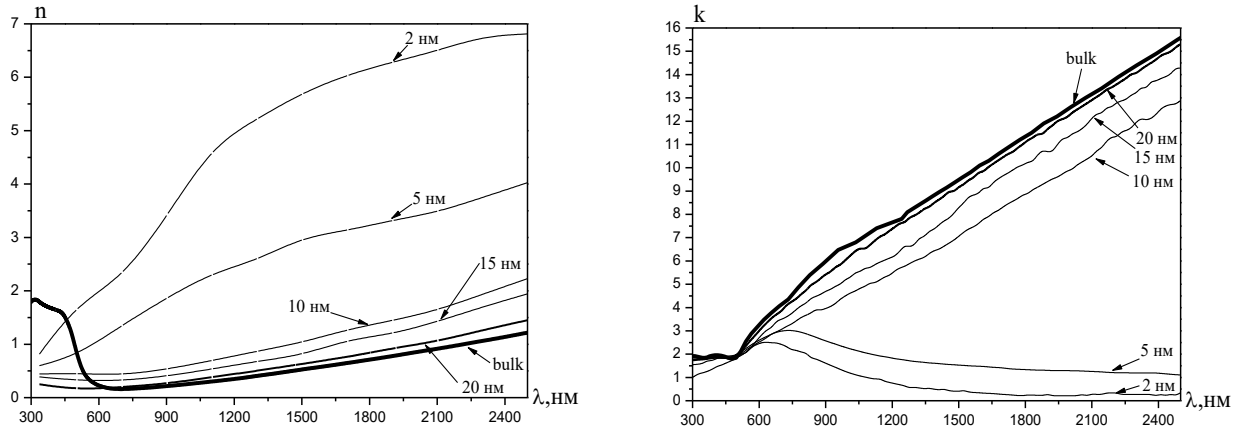
Тому за рахунок значного зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках срібла при формуванні плівки на поверхні підшару ґерманію має місце значне зменшення d_c у порівнянні з d_c плівок, нанесених на чисту поверхню скла.

Характерною спільною особливістю отриманих даних для плівок всіх трьох досліджених металів є більш висока поглинальна здатність в області перколяційного переходу плівок, сформованих на поверхні підшару ґерманію у порівнянні з плівками, нанесеними на чисту поверхню скла. Причиною цьому є вплив підшару ґерманію, який призводить до зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів, а, таким чином, до збільшення концентрації ізольованих острівців металу в порівнянні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла.

5.3. Оптичні константи плівок металів.

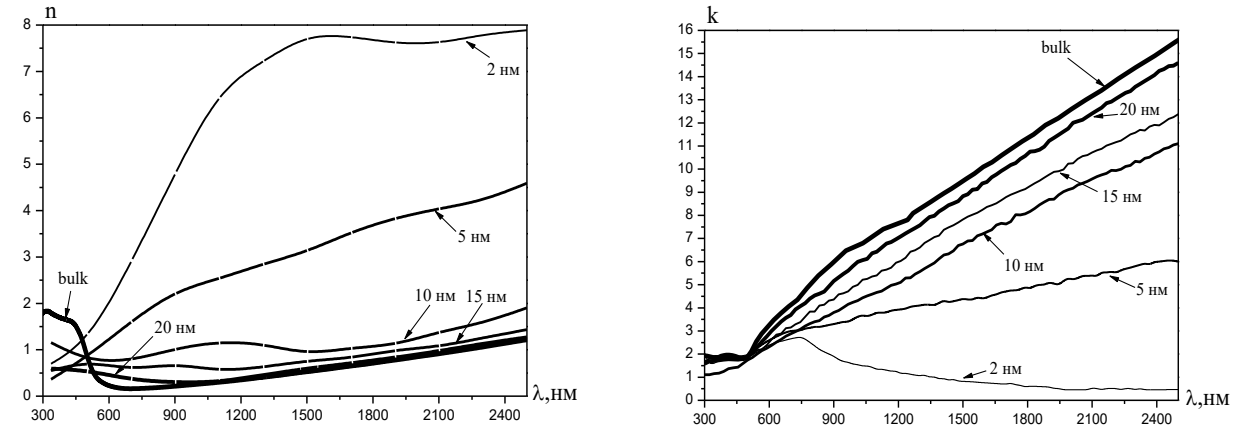
Оптичні константи плівок досліджуваних металів розраховували за допомогою модифікованої Бігуном Р. І. (для випадку плівок Au, Ag, Cu) моделі на основі підходу Френеля до аналізу поведінки електромагнітного випромінювання на границі двох середовищ [187]. При розрахунку, проведеному для металу в моделі Друде, нехтували товщиною плівок ґерманію і вважали їхній вплив на інтерференційні ефекти нехтовно малим. В результаті знайдено спектральні залежності оптичного показника заломлення n та коефіцієнта екстинції k плівок металів різної товщини, сформованих на чистій поверхні скла (рис. 5.13) та поверхні скла покритій підшаром ґерманію (рис. 5.14). Аналіз спектральних залежностей коефіцієнтів екстинції k вказує на принципову відмінність ходу залежностей в до- та післяперколяційній областях товщин плівок золота. З рис. 5.13б видно, що значення k для плівок товщиною 2 нм та 5 нм із зростанням довжини хвилі λ спадає, в той час як для плівок більших товщин спостерігається тенденція до зростання коефіцієнта екстинції k. На рис. 5.14б спостерігається аналогічна поведінка плівок товщиною 2 нм та 5 нм. Варто також зауважити, що швидкості зростання та спадання k є тим меншими, чим

ближче до околу порогу перколяції d_c знаходиться значення товщини плівки металу.



а) б)

Рис. 5.13. Спектральні залежності оптичного показника заломлення n (а) та коефіцієнта екстинції k (б) плівок золота товщиною (d = 2, 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на чисту скляну підкладку.

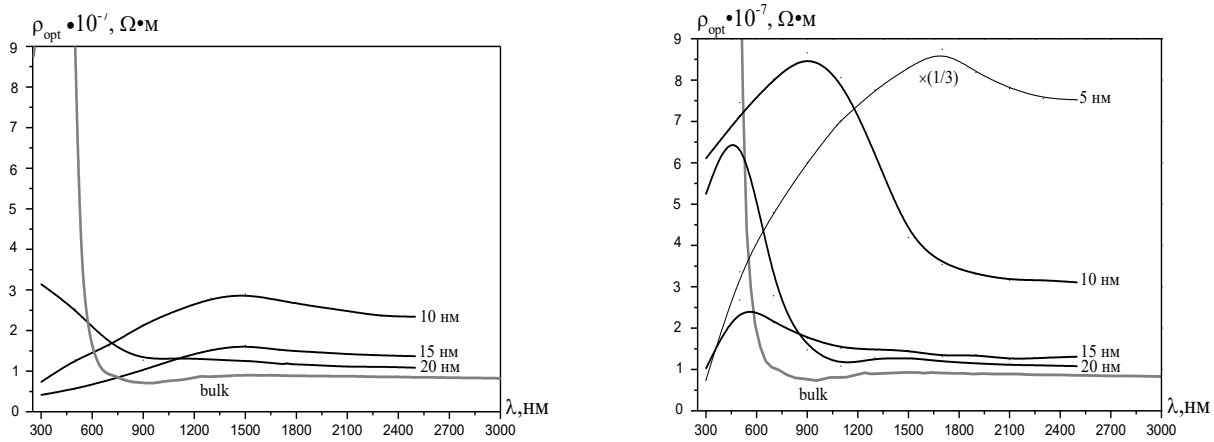


а) б)

Рис. 5.14. Спектральні залежності оптичного показника заломлення n (а) та коефіцієнта екстинції k (б) плівок золота товщиною (d = 2, 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм.

На рис. 5.15 показано спектральні залежності оптичного питомого опору $\rho_{опт}(\lambda)$ плівок золота різної товщини, з яких видно, що $\rho_{опт}(\lambda)$ зростає із зменшенням товщини плівки d. Відмінність величин $\rho_{опт}(\lambda)$ у плівках,

сформованих на чистій поверхні скла та на поверхні, попередньо покритій підшаром ґерманію, найбільш ймовірно, зумовлена впливом внутрішнього розмірного ефекту, оскільки в плівках на поверхні підшару ґерманію середні лінійні розміри кристалітів D менші за середні лінійні розміри кристалітів у плівках, нанесених на чисту поверхню скла.



а) б)

Рис. 5.15. Спектральні залежності оптичного питомого опору $\rho_{opt}(\lambda)$ плівок золота товщиною (d = 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на чисту скляну підкладку (а) та на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром ґерманію d_{Ge} = 0,5 нм (б). Величини для плівки золота товщиною 5 нм помножено на $\frac{1}{3}$.

Аналіз даних, показаних на рис. 5.15, з використанням виразів теорії Майадас-Шацкеса дозволяє стверджувати, що у випадку динамічної провідності плівок металів середня довжина вільного пробігу носіїв струму $\lambda_{опт.}$ та параметри зерномежового розсіювання r (відповідно міжзеренного тунелювання t) залежать від розмірів кристалітів та частоти світла. Подібні результати отримано при дослідженні оптичної провідності плівок срібла.

Особливості розрахунку оптичних констант плівок металів з допомогою модифікованої методики на основі співвідношень Френеля детально проаналізовані в [188]. За результатами розрахунку було показано, що показник заломлення скляної підкладки в досліджуваному діапазоні довжин хвиль залишається незмінним і становить n_{sub} = 1,43, а показник екстинції відповідно становить k_{sub} = 0.

У цьому розділі показано, що величини товщини плівок d_c металів, які характеризують оптичний перколяційний перехід, добре узгоджується з аналогічними величинами d_c, знайденими з результатів дослідження перколяційного переходу в статичній електропровідності плівок.

Встановлено, що наявність на поверхні скляної підкладки попередньо нанесеного підшару ґерманію зменшує товщину плівки d_c металу, що відповідає оптичному перколяційному переходу в порівнянні з плівками металу, сформованими на чистій поверхні скла, а поглинальна здатність плівок металів, сформованих на поверхні підшару ґерманію, більша за поглинальну здатність плівок металів аналогічної товщини, нанесених на чисту поверхню скла. Розмірні залежності оптичного питомого опору плівок металів пояснено впливом внутрішнього розмірного ефекту.

Література до розділу

26, 175 – 188.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі викладено результати дослідження можливості приготування в умовах надвисокого вакууму дрібнокристалічних плівок золота, міді і срібла із бажаною структурою та передбачуваними електропровідністю і оптичними параметрами. Керування величиною середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках здійснено з сумісним використанням методики «замороженої конденсації» пари термічно випаруваного металу, сурфактантних підшарів ґерманію, які послаблюють явище коалесценції зародків кристалізації металевої фази, і температурної стабілізації свіжонанесеного шару металу при температурах, близьких до межі першої температурної зони $T_1 \leq 0{,}3T_{\text{пл.}}$ моделі структурних зон Мовчана-Демчишина [5].

З результатів дослідження електричних властивостей плівок металів встановлено взаємозв'язки між особливостями структури плівок (середніми лінійними розмірами кристалітів) і порогом протікання струму в плівках d_{c}. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок пояснено в діапазонах товщин плівок, що відповідають режимам дифузного, квазібалістичного та балістичного перенесення заряду, з допомогою виразів сучасних теорій розмірних явищ. Вибрано оптимальний варіант поєднання теорій для надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в діапазоні товщин, що відповідають металевому характеру провідності плівок. В результаті дослідження розмірних та спектральних залежностей коефіцієнтів відбивання, пропускання та поглинання плівок металів вивчено розмірні залежності оптичної перколяційної товщини плівок та динамічної електропровідності плівок.

На основі результатів проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. Вперше внаслідок сумісного використання методики «замороженої конденсації», поверхневоактивних підшарів ґерманію та режиму термостабілізації плівок при температурах, близьких до верхньої межі першої зони T_1 моделі структурних зон Мовчана-Демчишина, створено варіант методики керованого приготування плівок металів із бажаною структурою.

2. Показано, що завдяки використанню методики препарування плівок стає можливим створення електричносуцільних шарів металів у декілька нанометрів з металевим характером електропровідності.

3. На основі аналізу результатів дослідження статичної провідності плівок золота, міді і срібла показано, що розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок у широкому діапазоні товщин плівок можуть бути надійно описані в кількісному плані при сумісному використанні теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини та теорії балістичного перенесення заряду.

4. Показано, що величини параметра h, який характеризує поверхневі неоднорідності плівок макроскопічного масштабу, розраховані з результатів електричних вимірювань, добре узгоджуються з відповідними величинами, отриманими при СТМ та АСМ дослідженнях морфології поверхні плівок.

5. Величини товщин плівок d_c, що відповідають порогу протікання, визначені з результатів дослідження розмірних залежностей статичного електричного опору плівок та коефіцієнта пропускання плівками електромагнітного випромінювання, добре узгоджуються між собою.

6. У результаті дослідження динамічної провідності плівок встановлено, що ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму при оптичній провідності залежить від лінійних розмірів кристалітів D у плівці та від довжини хвилі електромагнітного випромінювання.

7. На основі виконаного дослідження структури плівок та явищ перенесення заряду стає можливим прогнозування електричних параметрів плівок у залежності від особливостей внутрішньої будови шару.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Venables J. Introdution to Surfaces and Thin Film Process // Cambridge U. Press, Cambridge. 2000. P. 389.
2. Kaiser N. Review of fundamentals of thin-films growth // Applied Optics. 2002. Vol. 41, No 16. P. 3053–3060.
3. Палатник Л. С., Гладких Н. Т., Герловская Л. В. Влияние отжига на структуру вакуумных конденсатов металлов // ФММ. 1965. Т. 20, № 3. С. 396–400.
4. Палатник Л. С., Гладких Н. Т. Об эффекте микрогетерогенной конденсации металлов в вакууме // ДАН СССР. 1961. Т. 140. С. 567.
5. Мовчан Б. А., Демчишин А. В Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двоокиси циркония // ФММ. 1969. Т. 28, № 4. С. 653–660.
6. Thornton J. A. High rate thick film growth // Annual Review of Materials Science. 1977. Vol. 7. P. 239–260.
7. Komnik Yu. F. Characteristic condensation temperatures of thin films // Sov. Phys. Sol. St. 1965. Vol. 6. P. 2309.
8. A. van der Drift. Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers // Phillips Res. Rep. 1967. Vol. 22. P. 267–288.
9. Grovenor C. R., Hentzell H. T., Smith D. A. The development of grain structure during growth of metallic films // Acta Metall. 1984. Vol. 32, No 5. P. 773–781.
10. Barna P. B., Adamik M. Growth mechanisms of polycrystalline thin films // Science and Technology of Thin Films in F.C. Matacotta and G. Ottaviani, eds. World Scientific, Singapore. 1995. P. 1–28.
11. Зурман Р. Катализ. Электронные явления. Москва: ИЛ., 1958. 334 с.
12. Ekinci K. L., Valles J. M. Formation of polycrystalline structure in metallic films in the early stages of Zone I growth // Acta Metall. 1998. Vol. 46, No 13. P. 4549–4557.
13. Ekinci K. L., Valles J. M. Thickness dependence of the morphology of ultrathin quench condensed gold films // Ph. Rev. B. 1998. Vol. 58, No 11. P. 7347–7350.

14. Стасюк З. В., Бигун М. М., Мельничук Б. Л., Панчишин Р. С. Электронные явления в тонких пленках некоторых переходных металлов // Изв. АН СССР. Сер. физ.1974. Т. 38. С. 370–373.
15. Панченко О. А., Луцишин П. П., Птушинський Ю. Г. Гальваномагнитные явления в тонких пленках некоторых переходных металлов // ЖЭТФ. 1969. Т. 56, № 1. С. 134–138.
16. Шпак А. П., Бігун Р. І., Стасюк З. В., Куницький Ю. А. Структура та електропровідність ультратонких плівок міді, золота та срібла // Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології. 2010. Т. 8, № 2. С. 339–388.
17. Schroder K., Zhang Le. Unusual low resistivity of sub-nm thick Cr overlayers on Ge substrates // Phys. Stat. Sol. B. 1994. Vol. 183. P. k5-k8.
18. Schroder K., Nayak S. The effect of germanium overlayers on the magnetization of chromium films // Phys. Stat. Sol. B. 1992. Vol. 172. P. 679–686.
19. Schroder K., Zhang Le., Ger W. T. Absolute seebeck coefficients of ultrathin Cr films // Phys. Stat. Sol. B. 1994. Vol. 181. P. 421–426.
20. Lewowski T. Surfactant effect of Sb on the growth of Ag films on sapphire substrate // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 93. P. 85–87.
21. Бородчук А. В., Дорош О. Б., Стасюк З. В. Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2000. Т. 33. С. 328–332.
22. Morris J. E., Coutts T. J. Electrical conduction in discontinuous metal films: A discussion // Thin Solid Films. 1977. Vol. 47, Issue 1. P. 3–65.
23. Cheriet L., Helbig H. H., Arajs S. Metal-insulator transition in thin nickel films // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39, No 14. P. 9828–9830.
24. Bergman D. J., Stroud D. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media // Solid State Physics. 1992. Vol. 46. P. 147–269.
25. Oštádal I., Hill R. M. Dc conduction of stable ultrathin Pt films below the percolation threshold // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 033404(1-4).
26. Smilauer P. Thin metal films and percolation theory // Contempopary Physics. 1991. Vol. 32, No 2. P. 89–102.

27. Palevski A., Rappaport M. L., Kapitulnik A. Hall coefficient and conduction in a 2D percolation system // Journal de Physique Lettres. 1984. Vol. 45, No 8. P. 367–373.
28. Lobb C. J., Frank D. J. Percolative conduction and the Alexander-Orbach conjecture in two dimensions // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. P. 4090(R).
29. Kirkpatrick S. Percolation and Conduction // Review of Modern Physics. 1973. Vol. 45, No 4. P. 574–588.
30. Travěnec I., Markoš P. Critical conductance distribution in various dimensions // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 113109.
31. Dubson M. A., Garland J. C. Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolating networks: square lattice versus random-void // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 7621(R).
32. Stauffer D. Stauffer Scaling theory of percolation clusters // Physics Reports. 1979. Vol. 54, No 1. P. 1–74.
33. Zabolitzky J. G. Monte Carlo evidence against the Alexander-Orbach conjecture for percolation conductivity // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. P. 4077(R).
34. Smith L. N., Lobb C. J. Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 3653.
35. Mendelson K. S., Karioris F. G. Percolation in two-dimensional, macroscopically anisotropic systems // J. Phys. C: Solid St Phys. 1980. Vol. 13. P. 6197–6203.
36. Halperin B. I., Feng S., Sen P. N. Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Exponents // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 2391.
37. Halperin B. I., B. I., Feng S., Sen P. N. Transport properties of continuum systems near the percolation threshold // Phys. Rev. B. 1987.Vol. 35. P. 197.
38. Lobb C. J., Frank D. J., Tinkham M. Percolative conduction in anisotropic media: A renormalization-group approach // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 2262.
39. Octavio M., Gutierrez G., Aponte J. Conductivity and noise critical exponents in thin films near the metal-insulator percolation transition // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. P. 2461(R).
40. Korobov V., Leibovitch M., Shapira Y. Structure and conductance evolution of very thin indium oxide films // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65. P. 2290.

41. Jensen P., Melinon P., Treilleux M. Direct observation of the infinite percolation cluster in thin films: Evidence for a double percolation process // Phys. Rev. B. 1993.Vol. 47, No 9. P. 5008.
42. Lourens J. J., Arajs S., Helbig H. F. Critical behavior of the electrical resistance of very thin Cr films // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, No 10. P. 5423–5425.
43. Schmelzer J., Brown S. A., Wurl A. Finite-Size Effects in the Conductivity of Cluster Assembled Nanostructures // Phys. Rev. ett. 2002. Vol. 88, No 22. P. 226802.
44. Nayak M., Lodha G. S., Nandedkar R. V. Nucleation, Growth, Percolation, and amorphous to crystalline transition of ultrathin molybdenum films // Journal of Applied Physics. 2006. Vol. 100. P. 113709(1-6).
45. Бучковська М. Д. Вплив підшарів сурми на поріг протікання струму в тонких плівках міді // Фізика та хімія поверхні. 2012. Т. 13, № 4. С. 916–920.
46. Бігун Р. І., Бучковська М. Д., Стасюк З. В., Леонов Д. С. Перехід від квантового до класичного перенесення заряду в плівках золота манометрової товщини // Металофізика і новітні технології. 2013. Т. 35, № 12. С. 1659–1674.
47. Hansen K. Electrical Properties of Atomic-Sized Metal Contacts. Thesis of Disser. For PhD Degree in Physics. March, 2000. University of Aarhus, Denmark.
48. Tringides M. C., Jalochowski M., Bauer E. Quantum Size Effects in Metallic Nanostructures // Physics Today. 2007. Vol. 60, No 4. P. 50–54.
49. Fuchs K. H. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938. Vol. 34. P. 100–108.
50. Стасюк З. В., Лопатинський А. І. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів // ФХТТ. 2001. Т. 2, № 4. С. 521–541.
51. Sondheimer E. H. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 401–404.
52. Sondheimer E. H. The mean free path of electrons in metals // Adv.Phys. 1952. V. 1. P. 1–42.

53. Justi E., Kohler M., Lautz G. Uber die differentiale Thermokraft dunner Metallschichten // Z. Naturforsch. 1951. Vol. 6a, No 8. P. 456–459.
54. Займан Д. Электроны и фононы // Изд-во иностр. лит. 1962. С. 488.
55. Lucas M. S. R. Surface scattering of conduction electrons in gold films // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4. P. 73–76.
56. Lucas M. S. R. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike Surfaces // J.Appl. Phys. 1965. Vol. 36, No 5. P. 1632–1635.
57. Greene R. F., O'Donnel R. F. Scattering of conduction electrons by localized surface charges // Phys.Rev. 1966. Vol. 147. P. 599–602.
58. Грин Р. Ф. Перенос и рассеяние у поверхности кристаллов // В сб. "Поверхностные свойства твердых тел", под ред. М. Грина. 1972. С. 104–154.
59. Cottey A. A. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces // Thin Solid Films. 1967. Vol. 1, No 4. P. 297–307.
60. Soffer S. B. Statistical model for the size effect in electrical conduction // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38, No 4. P. 1710–1715.
61. Ghodgaonkar A. M., Tillu A. D. On the application of Ziman approximation for electrical conduction in thin films // J. Phys. D: Appl. Phys. 1977. Vol. 10, No 10. P. 1329–1333.
62. Ghodgaonkar A. M., Ramani K. An improved model for electricsl conduction in thin films // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52, No 7. P. 4869–4870.
63. Ghodgaonkar A. M., Ramani K. Further interpretation of the specularity parameter // Acta Phys. Pol. 1981. Vol. 10, No 4. P. 493–497.
64. Sambles J. R., Sambles J. R., Preist T. W. The effects of surface scattering upon resistivity // J. Phys. F.: Metal. Phys. 1982. Vol. 12, No 9. P. 1971–1987.
65. Sambles J. R., Preist T. W. The thermoelectric power of thin samples // J. Phys. F.: Metal. Phys. 1984. Vol. 14. – P. 1693–1703.
66. Kwapuliński P., Rasek J., Gierak Z. Scattering of Conductivity Electrons on Grain Boundaries in Metals // Phys. Stat. Sol.(a). 1988. Vol. 107, Issue 1. P. 299–304

67. Mayadas A. F., Shatzkes M., Janak J. F. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces // Appl. Phys. Letters. 1969. Vol. 14. P. 345–350.
68. Mayadas A. F., Shatzkes M. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces // Phys. Rev. B.: Solid State. 1970. Vol. b4. P. 1382–1389.
69. Mola E. E., Heras J. M. Exact and approximate equations for the thickness dependence of resistivity and its temperature coefficient in thin polycrystalline metal films // Thin Solid Films. 1973. Vol. 18, No 1. P. 137–144.
70. Tellier C. R., Tosser A. J. Approximate expression for the electrical resistivity of thin polycrystalline metallic films // Thin Solid Films. 1976. Vol. 33. P. L19–L20.
71. Tellier C. R., Tosser A. J. Exact and approximate expressions for the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline films using the Mayadas-Shatzkes model // Thin Solid Films. 1977. Vol. 44. P. 141–147.
72. Tellier C. R., Tosser A. J., Boutrir A. J. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model // Thin Solid Films. 1977. Vol. 44, P. 201–208.
73. Tellier C. R. A theoretical description of grain boundary electron scattering by an effective mean free path // Thin Solid Films. 1978. Vol. 51, No 3. P. 311–317.
74. Warkusz F. Electrical conductivity of thin metal films. Size effects // Acta Physica. Polonica. 1978.Vol. a54, No 1. P. 31–37.
75. Warkusz F. The size effect and the temperature coefficient of total resistance of thin metal films // J. Phys. D. 1978. Vol. 11, No 14. P. 2035–2041.
76. Warkusz F. Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects // Progress in Surface Science. 1980. Vol. 10, No 3. P. 287–382.
77. Warkusz F. Grain boundary electron scattering in the total film conduction model // Thin Solid Films. 1979. Vol. 62. P. 247–253.
78. Tellier C. R., Tosser A. J. Size effects in thin solid films. Amsterdam: Elsevier publ. Co. 1977. P. 310.

79. Pichard C. R., Tellier C. R., Tosser A. J. A three-dimensional model for grain boundary resistivity in metal films // Thin Solid Films. 1979. Vol. 62, No 2. P. 189–194.
80. Pichard C. R., Tellier C. R., Tosser A. J. Empirical result establishing the thermal independence of the grain boundary reflection coefficient // Electrocomp. Sci. and Technology. 1981. Vol. 7, No 7. P. 217–220.
81. Pichard C. R., Bedda M., Bouhala Z., Quarbya L., Tosser A. J. Energy dependence of the theoretical expressions of Ziman transport parameters in the Mayadas-Shatzkes model // Journ. Mat. Sci. 1985. V. 20, No 3. P. 867–872.
82. Pichard C. R., Tellier C. R., Quarbya L., Tosser A. J. Effect de grains non cubiques sur la conductivite electrique de coeches metalliques polycrystallines // Le Vide, les Couches Minces. 1982. Vol. 210, No 1-2. P. 3–12.
83. Tijani H., Pichard C. R., Tosser A. J. Isotropy of the grain boundary scattering in the framework of a multidimensional conduction model // Journ. Mat. Sci. 1987. Vol. 6. No 9. P. 1107–1109.
84. Tosser A. J., Pichard C. R., Lahrichi M., Bedda M. Simple calculation of the Hall coefficient of thin metal films // Journ. Mat. Sci. Lett. 1985. Vol. 4, No 5. P. 585–588.
85. Trindade G., Fermento R., Pogorelov Y., Sousa J. B. Electron scattering of polycrystalline metal transition films by in-situ electrical resistance measurements // Jornal of magnetism and magnetic Materials. 2009. Vol. 321, Issue 16. P. 2494–2498.
86. Elfalaky A. Antimony thin-film transport properties and size effect / A.Elfalaky // Appl.Phys.– 1995.– A60.– p.87-91.
87. Angadi M. A. Some transport properties of transition metal films // Journ. of Mat. Sci. 1985. Vol. 20. P. 761–796.
88. Namba Y. Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface // Jap. J. Appl. Phys. 1970. Vol. 9. P. 1326–1329.
89. Hoffmann H., Vancea J. Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films // Thin Solid Films. 1980. Vol. 85, No 2. P. 147–167.

90. Дума И. М., Козак М. М., Кушнир Р. М., Стасюк З. В. Электропроводность очень тонких пленок никеля и палладия // Физическая электроника. 1985. Т. 31. С. 81–83.
91. Стасюк З.В., Дума І. М., Довбуш М. Є. Вплив поверхневих неоднорідностей на електропровідність полікристалічних плівок // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Фіз. 1996. Т. 33. С. 81–84.
92. Wissman P., Finzel H. U. The d-3 law describing the thickness dependence of the electrical resistivity of rough metal films // Annalen der Physik. 7. Folge, Band 43, Heft 1/2. 1986. P. 5–10.
93. Wissmann P., Finzel U. Electrical Resistivity of Thin Metal Films // Springer Tracts in Modern Physics. 2007. Vol. 223. P. 128.
94. Стасюк З. В. Явления переноса в металлических пленках с учетом поверхностного и зернограничного рассеяния // II Всесоюзная конференция по физике и технологии тонких пленок. 1984г. Ивано-Франковск, Украина. Ч. 1. С. 17.
95. Стасюк. З. В. Размерный эффект в электропроводности металлических пленок с учетом неоднородности толщины слоя и зернограничного рассеяния носителей тока // УФЖ. 1986. Vol. 31, № 5. С. 742–743.
96. Стасюк З. В., Бигун М. М. Явления переноса в тонких металлических пленках неоднородной толщины // Ред. УФЖ, Киев. Деп. в ВИНИТИ. 1987. № 9018-В87. С. 1–13.
97. Бигун М. М., Стасюк З. В. Термоэлектрические свойства металлических пленок неоднородной толщины // Физическая электроника. 1987. Т. 35. С. 31–36.
98. Stasyuk Z. V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // Journ. Phys. Studies. 1999. Vol. 3, No 1. P. 102–106.
99. Ларсон Д. К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок // Физика тонких пленок, под ред. М.Х. Франкомба и Р.У. Гофмана. 1973. Т. 4. С. 97–170.
100. Fröhlich H. Die spayiliche Wärme der Electronen kleiner Metallteilchen bei tiefen Temperaturen // Physica. 1937. Vol. b4. P. 637.

101. Сандомирский В. Б. К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок // Радиотехника и электроника. 1962. Т. 7, № 11. С. 1971–1972.
102. Pogosov V. V., Kurbatsky V. P., Vasyutin E. V. Energetics of metal slabs and clusters: The rectangular-box model // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 195410.
103. Kurbatsky V. P., Pogosov V. V. Analytical model for size oscillations of energy and force characteristics of subatomic metallic slabs // Fiz. Tverd. Tela. 2004. Vol. 46. P. 526.
104. Paskin A., Singh A. D. Boundary Conditions and Quantum Effects in Thin Superconduction Films // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. 0A1965-0A1968.
105. Hoffman H., Fisher G. Electircal conductivity in thin and very thin platinum films // Thin Solid Films. 1976. Vol. 36, No 1. P. 25–28.
106. Fishman G., Hoffman H. Oscillation of the electrical conductivity with films thickness in very thin platinum films // Solid State Communacations. 1980. Vol. 35, No 10. P. 793–796.
107. Jalochowski M., Bauer E. Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38, No 8. P. 5272–5280.
108. Jalochowski M., Bauer E. Resisitivity oscillation and crossover in ultrathin gold films // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 8622.
109. Jalochowski M., Hoffman M., Bauer E. Quantized Hall effect in ultrathin metallic films // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 76. P. 4227–4229.
110. Vilfan I., Henzler M., Pfennigstotf O., Pfnur H. Anomalos thickness dependence of the Hall effect in ultrathin Pb layers on Si(111) // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 241306.
111. Vilfan I., Pfnur H. Charge-carrier transport properties of ultrathin Pb films // Eur. Phys. J. B. 2003. Vol. 36. P. 281–287.
112. Schumacher D., Stark D. Electrical conduction in superimposed metal films // Surf. Sci. 1982. Vol. 123, No 2-3. P. 284–396.

113. Luo E. Z., Heun S., Kennedy M., Wollschlager J., Henzler M. Surface roughness and conductivity of thin Ag films // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 4858–4865.
114. Михайлов Г. М., Маликов И. В., Черных А. В. Влияние квантового размерного эффекта для скользящих электронов на электронную проводимость металлических пленок // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 66, № 11. С. 693–699.
115. Tesanovic Z., Jaric M., Maekawa S. Quantum transport and surface scattering // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 57, № 21. P. 2760–2763.
116. Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport // Solid State Phys. 1987. Vol. 20, №6. P. L829–L834.
117. Trivedi N., Ashcroft N. W. Quantume size effect in transport properties of metallic films // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 4, No 17. P. 12298–12309.
118. Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: A limit law // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62, No 11. P. 1302–1305.
119. Fishman G., Calecki D. Influence of surface roughness on the conductivity of metallic and semiconducting quasi-two-dimensional structures // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43, No 14. P. 11581–11585.
120. Sheng L., Xing D. Y., Wang Z. D. Transport theory in metallic films: Crossover from the classical to the quantum regime // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, No 11. P. 7325–7328.
121. Munoz R., Vida G., Kremer G., Moraga L., Arenas C. Surface-induced resistivity of gold films on mica: Comparison between the classical and the quantum theory // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. Vol. 11. P. 299–307.
122. Meyerovich A., Stepaniants S. New Type of Size Effect in Conductivity of Quantized Metal Films // J. Phys. Cond. Mat. 2002. Vol. 14. P. 4287–4295.
123. Bigun R. I., Kunitsky Yu. A., Stasyuk Z. V. A Charge Transport in Ultrathin Electrically Continuous Metal Films // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2010. Vol. 8, No 1. C. 129–142.
124. Бігун Р. І., Стасюк З. В. Перенесення заряду в ультратонких плівках золота // Металлофізика, новітні технології. 2008. Т. 30, № 6. С. 795–800.

125. Бігун Р. І., Стасюк З. В. Вплив неоднорідностей поверхні на умови перенесення заряду в ультратонких плівках металів // Металофізика і новітні технології. 2014. Т. 36, № 6. С. 723–734.
126. Bihun R. I., Stasyuk Z. V., Balitskii O. A. Crossover from quantum to classical electron transport in ultrathin metal films // Physica B. 2016. Vol. 487. P. 73–77.
127. Бойко Б. Т., Панчеха Л. А., Копач В. Р., Поздеев Ю. Л. Межфазные взаимодействия на границе с окислом в слоистых системах металлических пленок // УФЖ. 1982. Т. 27, № 2. С. 1684–1688.
128. Слуцкая В. В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. Москва: Госэнергоиздат, 1962. 400 с.
129. Патент на корисну модель №133568. СССР. Паста для получения проводящих покритий на поверхности кераміки, стекла или слюди способом вжигания. Югов В. А., Симанович И. М. – u 665398; заявл. 28.04.1960; опубл. 01.01.1960.
130. Линс С., Кукук Х. Измеритель толщины пленок, использующий явление сдвига резонансной частоты кварцевого вибратора // Современная вакуумная техника. Москва: ИЛ, 1963. С. 397–404.
131. Кузьмин А. В., Семененко В. Е., Стервоедов Н. Г., Посухов А. С. Резонансный метод определения толщин вакуумно-осажденных тонких пленок // Радіофізика та електроніка. 2008. Т. 13, № 2. С. 214–217.
132. Мас-спектрометр типу МХ-7304, ЦФ1.560.014, технічний опис.
133. Кушнир Р. М., Стасюк З. В., Орищин Ю. М. Омегатронна установка для визначення парціальних тисків газів у вакуумних системах // Вісн. львів. ун-ту. Сер. Фіз. 1968. Т. 3, № 11. С. 100–103.
134. Ануфриев Г. С., Болтенков Б. С., Рябинков А. И. Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в металлической вакуумной системе // ЖТФ. 2006. Т. 76, № 1. С. 105–114.
135. Розанов Л. Н. Вакуумная техника. Москва: Высшая школа,1990. 320 с.
136. Батурин В. А., Карпенко А. Ю., Нагорный А. Г., Пустовойтов С. А. Измерение толщины тонких углеродных фольг методом кварцевого

резонатора // ВАНТ №1, Пленочные материалы и покрытия. 2002. С. 165–168.

137. Майселла Л., Гленг Р. Технология тонких пленок. Москва: Сов. радио, 1977. Т. 1. 665 с.
138. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. Москва: Мир, 1986. Т. 1. 598 с.
139. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронноoптический анализ. Москва: Мир, 1968. 574 с.
140. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэллан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва: Мир, 1968. 574 с.
141. Вайншейн Б. К. Структурная электронография. Москва: Изд. АН СССР, 1956. 314 с.
142. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоци С. Электронограммы и их интерпретация. Москва: Мир, 1971. 256 с.
143. Русаков А. А. Ренгенография металлов. Москва: Атомиздат, 1977. 479 с.
144. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. Москва: Мир, 1972. 300 с.
145. Hadi S., Michael A. P., Erdan Gu, Geoffrey V. M. Influence of substrate temperature, deposition rate, surface texture and material on the structure of uhv deposited erbium films // Vacuum. 1992. Vol. 43. No 10. P. 965–980
146. Singh D. P., Goel P., Singh J. P. Revisiting the structure zone model for sculptured silver thin films deposited at low substrate temperatures // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 112. P. 104324.
147. Messier R., Giri A. P., Roy R. A. Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. 1984. Vol. 2. P. 500–503.
148. Барьяхтар В. Г., Бакай А. С. Физика твердого тела: энциклопедический словарь // Наукова Думка. 1996. Т. 1. С. 656.
149. Барьяхтар В. Г., Бакай А. С. Физика твердого тела: энциклопедический словарь // Наукова Думка. 1998. Т. 2. С. 648.

150. Северденко В. П., Точицкий Э. И. Структура тонких металлических пленок // Минск: Наука и техника, 1968. 210 с.
151. Находкин Н. Г. Некоторые проблемы физики тонких пленок // Физика металлических пленок. Київ: Наукова думка, 1965. С. 4–39.
152. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Гаврилюх В. М., Леонов Д. С. Вплив підшарів ґерманію на структуру плівок золота нанометрової товщини // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 15, № 3. С. 459–468.
153. Бігун Р. І., Стасюк З. В. Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів // ФХТТ. 2009. Т. 10, № 3. С. 586–587.
154. Бігун Р. І., Стасюк З. В. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота // ФХТТ. 2009. Т. 10, № 2. С. 295–298.
155. Fedorov V. D., Zahn P., Mertig I. Size effects and conductivity of ultrathin Cu films // Thin Solid Films. 2005. Vol. 473, Issue 2. P. 346–350.
156. Fedorov V. D., Zahn P., Mertig I. Manifestation of quantum confinement in transport properties of ultrathin metallic films // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515, № 17. P. 6921–6926.
157. Boettger J. C., Trickey S. B. Quantum size effects in equilibrium lithium ultrathin layers // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45, № 3. – p.1363-1367.
158. Boettger J. C. Persistent quantum-size effect in aluminum films up to twelve atoms thick // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. P. 13133–13137.
159. Kurbatsky V. P., Pogosov V. P. Analytical model for the Fermi energy and the work function of thin metallic films // Vacuum. 2004. Vol. 74. P. 185.
160. Чопра Л. К. Электрические явления в тонких пленках. Москва: Мир, 1972. 435 с.
161. Tellier C. R., Tosser A. J., Boutrit C. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model // Thin Solid Films. 1977. Vol. 44. P. 201–208.
162. Borziak P. G., Kulyupin Yu. A. Investigations of discontinuous metal films in the U.S.S.R. // Thin Solid Films. 1977. № 44. P. 1–19.

163. Борзяк П. Г., Катрич Г. А., Кулюпин Ю. А., Томчук П. М. Электронные процессы в металлических островковых пленках // Успехи Физических Наук. 1977. Т. 122. С. 527.
164. Borziak P. G., Kulyupin Yu. A., Rudakovskaya L. A., Fedorovich R. D. Electronics and optics the temperature dependence of electrical conduction in discontinuous gold films // Thin Solid Films. 1981. № 81. P. 137–143.
165. Borziak P. G., Kulyupin Yu. A., Nepijko S. A., Shamony V. G. Electrical conductivity and electron emission from discontinuous metal films of homogeneous structure // Thin Solid Films. 1981. № 76. P. 359–378.
166. Borziak P.G., Gorban S. A., Grigorieva L. K., Nagaev E. L., Nepijko S. A., Chizhik S. P. Mutual charging of small metallic particles // Sov. Phys. 1990. Vol. 70, No 2. P. 347–352.
167. Katrich G. A., Naumovets A. G. Photoelectron spectroscopy of small particles and thin films of s- and d-metals: size effect in their electron structure // Physics of Solid Surfaces. 1988. Vol. 40. P. 123–130.
168. Katrich G. A., Klimov V. V., Miroshnichenko L. S. Dimensional effect in the electron structure of D-metals // Izv. Akad. Nauk SSSR. 1985. Vol. 50. P. 1626
169. Sugawara H., Nagano T., Uozumi K., Kinbara A. Electrical and thermoelectric properties of evaporated copper films // Thin Solid Films. 1972. Vol. 14. P. 349–365.
170. Hubin M., Gouault J. Resistivity and thermoelectric power between -100°C and +100°C of gold and silver thin films formed and studied in ultrahigh vacuum // Thin Solid Films. 1974. Vol. 24, No 2. P. 311–331.
171. Fisher G., Hoffman H. Size quantization of electronic states in very thin platinum films // Z. Phys B. 1980. Vol. 39, No 4. P. 287–297.
172. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Пастирський Я. А., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на металізацію плівок срібла // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 15, № 1. С. 15–26.
173. Строганов О., Сокирко О., Мальон Р., Фотул В., Грушецький П., Рибак Б. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні

властивості нанорозмірних плівок срібла. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017». 15–16 травня 2018 р. Львів, Україна. С. D11.

174. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2004. pp. 2656.
175. Axelevitch A., Gorenstein B., Golan G. Investigation of optical transition in thin metal films // Physics Procedia. 2012. Vol. 32. P. 1–13.
176. Ding S., Wang X., Chen D. J., Wang Q. Q. Optical percolation and nonlinearity of sputtered Ag island films // Optics Express. 2006. Vol. 14, Issue 4. P. 1541–1546.
177. Гирка И. А., Грицына В. Т., Казаринов Ю. Г., Мисюра И. Н. Оптические свойства наноразмерных металлических пленок на поверхности диэлектрика // Науковий вісник Ужгородського університету. 2011. Т. 29. С. 97–101.
178. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Леонов Д. С. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 5. С. 601–613.
179. Бігун Р. І., Строганов О. В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014». 15–17 трав. 2014 р. Львів, Україна. С. 15.
180. Cesaria M., Caricato A. P., Martino M. Realistic absorption coefficient of ultrathin films // J. Opt. 2012. V. 14. P. 105701(1-10).
181. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2017. Т. 39, № 6. С. 743–752.
182. Бігун Р. І., Строганов О. В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та

експериментальної фізики «Еврика-2014». 15–17 трав. 2014 р. Львів, Україна. С. 15.

183. Bihun R. I., Stroganov O. V. Optical Percolation in Thin Gold Films. XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 15-20 of May. 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 313.
184. Sun X., Hong R., Haihong H., Zhengxio F., Shao J. Thickness dependence of structure and optical properties of silver films deposited by magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515, Issue 17. P. 6962–6966.
185. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 39, № 9. С. 1173–1182.
186. Bihun R. I., Stroganov O. V. Dynamic conductivity of ultrathin copper and gold films. XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 11-16 of May, 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 257.
187. Hegab N. A., El-Mallah H. M. Optical Properties of $As_{36}Te_{42}Ge_{10}Si_{12}$ thin film // Acta Physica Polonica A. 2010. Vol. 118, No 4. P. 637–642.
188. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичну провідність тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 6. Р. 802–822.

ДОДАТКИ

Список публікацій за темою дисертації

1. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Гаврилюх В. М., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на структуру плівок золота нанометрової товщини // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 13, № 3. С. 459–468.
2. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Пастирський Я. А., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на металізацію плівок срібла // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 15, № 1. С. 15–26.
3. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2017. Т. 39, № 6. С. 743–752.
4. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2017. Т. 39, № 9. С. 1173–1182.
5. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Леонов Д. С. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 5. С. 601–613.
6. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д. С. Вплив підшарів германію на оптичну провідність тонких плівок золота // Металофізика та новітні технології. 2018. Т. 40, № 7. С. 931–953.
7. Бігун Р. І., Строганов О. В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014». 15–17 трав. 2014 р. Львів, Україна. С. 15.
8. Bihun R. I., Stroganov O. V. Optical Percolation in Thin Gold Films. XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 15-20 of May. 2017. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 313.

9. Bihun R. I., Stroganov O. V. Dynamic conductivity of ultrathin copper and gold films. XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 11-16 of May, 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 257.
10. Строганов О. В., Бігун Р. І., Матійчук Я. В. Вплив підшарів германію на оптичну провідність тонких плівок золота. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017». 16–18 травня 2017 р. Львів, Україна. С. 143.
11. Строганов О., Сокирко О., Мальон Р., Фотул В., Грушецький П., Рибак Б. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2017». 15–16 травня 2018 р. Львів, Україна. С. D11.

Відомості про апробацію результатів дисертації

1. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2015» (м. Львів, 15-17 травня 2015р.);
2. XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (м. Львів, 11-15 вересня 2015р.);
3. XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV) (м. Івано-Франківськ, 11-16 травня 2015);
4. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2017» (м. Львів, 16-18 травня 2017р.);
5. Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2018» (м. Львів, 15-16 травня, 2018р.).