Львівський національний університет імені Івана Франка

Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

БІГУН РОМАН ІВАНОВИЧ

УДК 539.234; 538,94; 546.3; 546.55

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕЛЕКТРОННІ ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

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

_____ Р.І. Бігун

Науковий консультант:
заслужений діяч науки та техніки України
доктор фізико-математичних наук, професор
Стасюк Зиновій Васильович

Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Бігун Р. І. Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів 2019, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Івано-Франківськ, 2019.

У дисертації вперше отримано цілісні та узагальнюючі результати по встановленню закономірностей формування структури, електричних та оптичних властивостей плівок простих (Au, Ag, Cu) і перехідних металів (Ni, Pd, Cr), сформованих на поверхні поверхневоактивних речовин (Ge, Si, Sb) у надвисокому вакуумі (тиск залишкових газів не вищий за 10^{-7} Па) в після перколяційний області товщин ($d > d_c$), з наперед заданими властивостями. Завдяки створеній методиці сумісного використання методів “замороженої конденсації” (“quench prepared”, $T_{\text{підклакди}} < 0{,}1\ T_{\text{топ}}$, де $T_{\text{топ}}$ – температура топлення металу), поверхневоактивних підшарів Ge, Si та Sb та подальшою термостабілізацією в інтервалі першої температурної зони модифікованої моделі Мовчана-Демчишина, розвинуто інструмент керованого росту полікристалічних плівок металів із заданою структурою (величина середніх лінійних розмірів кристалітів D, ізотропність властивостей, відомі параметри макроскопічних поверхневих неоднорідностей), електричними (розмірні залежності питомого опору $\rho(d)$, температурного коефіцієнту опору $\beta(d)$, термо.-е.р.с. S(d), перколяційний поріг d_c та інші) та оптичними властивостями.

Явища перенесення заряду є залежними від геометричних розмірів плівки (класичний розмірний ефект) та розмірів кристалітів у ній (внутрішній розмірний ефект). При дослідженні цих явищ, необхідна ретельна систематизація та виключення ряду проблем, пов’язаних із самою

методикою дослідження. Зокрема, проблема формування острівців у початковій стадії росту плівок на діелектричних підкладках достатньо добре відома і неодноразово висвітлювалась у літературі (сили поверхневого натягу ініціюють коалесценцію зародків металу, що перешкоджає пошаровому росту плівки).

Поява омічної провідності в дуже тонкому шарі металу можлива за деякої критичної величини товщини плівки (поріг протікання). Ця мінімальна товщина тісно пов'язана з особливостями утворення плівки, зокрема швидкістю її нанесення та температурою підкладки. Так як потреби розвитку сучасної мікроелектроніки вимагають створення суцільних електропровідних шарів якнайменшої товщини, то пошук методів формування таких провідних шарів є актуальною технологічною проблемою. Послабити процес коалесценції можна шляхом попереднього нанесення на діелектричну підкладку підшару поверхнево-активної речовини (так званого «сурфактантного» шару) субатомної товщини. Субатомні плівки сурфактантних матеріалів (наприклад, германію) змінюють умови росту металевої плівки і сприяють прискореному переходу від острівцевих до суцільних шарів.

Розвинуто квантово-механічну модель балістичного перенесення заряду в тонких плівках металів ($d > d_c$), яка дозволяє здійснити передбачення впливу поверхневих неоднорідносте на електронну структуру та режим перенесення заряду із зміною товщини плівки металу. Отриманий підхід дозволив спрогнозувати макроскопічну величину середнього відхилення поверхневих неоднорідностей Δh від середнього значення товщини $d_{\text{сер}}$ в досліджуваних плівках металів (Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Cr), значення якої Δh має добре узгодження з результатами прямих СТМ та АФМ досліджень морфології поверхні плівки металу.

Вивчення ефекту Зеебека у плівках простих (Au і Cu) та перехідних (Ni, Pd, Cr) металів показало, що електронна будова плівок металевих конденсатів є ідентичною електронній структурі масивних металів,

принаймні від товщин $d < 7$-9 нм, в той час як поверхневоактивні підшари германію, завдяки прискоренню металізації досліджуваних зразків, дозволяють закінчити формування електронної структури, яка є ідентичною електронній структурі масивного металу при товщинах близьких до 5 нм.

Розраховано оптичну провідність плівок простих металів (Au, Ag та Cu) різної товщини та здійснено оцінку вільного пробігу носіїв струму і коефіцієнтів міжзеренного розсіювання r та тунелювання t в рамках моделей внутрішнього розмірного ефекту (Маядаса-Шацкеса та Тельє-Тоссе-Пішара) в ІЧ області спектру випромінювання. Показано, що на відмінну від аналогічних коефіцієнтів, розрахованих при протіканні постійного струму, згадані величини проявляють залежність як від розмірів кристалітів так і від частоти світла.

У **розділі 1** 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 простих та перехідних металів. При розгляді особливостей формування та росту металевих плівок на поверхні діелектричної підкладки проаналізовано процеси, які відбуваються при переході від активаційного до омічного характеру в електропровідності дуже тонких металевих плівках. Обговорено проблему використання підшарів субатомної товщини слабопровідних поверхневоактивних речовин (Ge, Si та Sb) для зменшення впливу явища коалесценції на структуру плівок металів та розробки методик керування розмірами кристалітів у режимі "quench-condensed" (заморожено препарованих) плівок металів. Обговорено модель температурних зон Мовчана-Демчишина та запропоновано модифікувати даний підхід на випадок впливу розмірного. У **розділі 2** детально описано методики препарування плівок металів сумісною методикою режиму "quench-condensed" (заморожено препарованих), поверхневоактивних підшарів в межах першої температурної зони формування плівок модифікованого підходу Мовчана-

Демчишина, дослідження їхньої структури, вимірювання електричних та оптичних властивостей, аналізу методів вимірювання товщини та формування аморфних плівок вуглецю для структурних досліджень нанорозмірних плівок товщиною 2-10 нм. Показано, що сукупність використаних у роботі експериментальних методик дозволяє отримати вичерпну інформацію, необхідну для розуміння і прогнозування особливостей фізичних явищ перенесення заряду, що спостерігаються експериментально. У **розділі 3** проаналізовано результати дослідження структури та електропровідності плівок простих (Ag, Au та Cu) та перехідних металів (Ni, Pd, Cr, Mn), 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. У **розділі 4** досліджено вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на статичну електропровідність плівок металів при реалізації квазікласичного, квазібалістичного та балістичного режимів перенесення заряду. **Розділ 5** присвячений розвитку модельних уявлень про явища перенесення заряду в електросуцільних плівках досліджуваних металів. В рамках моделі Фукса-Зондгеймера здійснено уточнення та розширення даного підходу на випадок неоднорідної поверхні. Розвинуто підхід до прогнозування режимів квазікласичного та балістичного перенесення та впливу на них поверхневих неонорідностей. У **розділі 6** обговорено результати експериментального дослідження спектрів пропускання та відбивання плівок простих металів різної товщини в діапазоні видимого та ближнього інфрачервоного випромінювання (350 – 2500 нм). Отримано інформацію про оптичну перколяцію в плівках простих металів. Особливості оптичного поглинання плівок металів пояснено на основі їх структурних даних. Встановлено макисмальне поглинання світла в околі оптичного перколяційного переходу. Розрахунок Друде коефіцієнтів та розмірних залежностей оптичної електропровідності плівок металів розрахвано в наближенні

моделі вільних електронів. У висновках наведено основні результати дисертаційної роботи.

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

ABSTRACT

Bihun R. I. **Electronic phenomena of charge transport in two-component nanoscale metal film** – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for doctor's degree of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.18 - physics and surface of chemistry. Ivan Franko Lviv National University, Lviv 2019, Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, Ivano-Frankivs'k, 2019.

In this work for the first time, the integral and generalized results for establishment of phenomenon in the formation of the structure, electrical and optical properties of simple (Au, Ag, Cu) and transition metals (Ni, Pd, Cr) films formed on the surface of surface-active substances (Ge, Si, Sb) in an ultrahigh vacuum (the pressure of the residual gases is not higher than 10^{-7} Pa) after the percolation range of thickness ($d > d_c$), with predetermined properties were presented. Thanks to the developed method of "quench deposition" ($T_{sub} < 0{,}1\ T_m$, where T_m is the melting temperature of the metal) and surface-active underlayers (Ge, Si, Sb), the instrument for controlled growth of polycrystalline metal films with the desired structure (the value of the average linear dimensions of crystallites D, the isotropic properties of metal with known parameters of macroscopic surface inhomogeneities), electrical and optical properties were developed.

The charge transport phenomena are dependent on the geometric dimensions of the film (classical dimensional effect) and it crystallites sizes (internal dimensional effect). The study of these phenomena, careful systematization and the elimination of a number of problems associated with the high methodology of research is needed. In

particular, the problem of the formation of islands in the initial stage of growth of films on dielectric substrates is quite well known and has been repeatedly covered in literature (surface tension forces trigger coalescence of metal particles, which impedes layer film growth). The appearance of the ohmic conductivity in a very thin metal layer is possible for some critical size of the film thickness (percolation threshold). This minimum thickness is closely related to the peculiarities of the formation of the film, in particular the rate of its application and the temperature of the substrate. Since the needs for the development of modern microelectronics require the creation of continuous conductive layers of the least thickness, the search for methods for the formation of such conductive layers is an actual technological problem. To weaken the process of coalescence can be done by preliminary applying to the dielectric substrate in the sublayer of the surface-active substance (so-called "surfactant" underlayer) of subatomic thickness. Subatomic films of surfactant materials (for example, germanium) change the conditions of growth of a metal film and facilitate the accelerated transition from islet to continuous layers.

Thin metal films are the subject of great attention in many theoretical and experimental investigations. This interest in film properties is caused primarily by the extensive prospects of applying thin films in nowady technologies. On the other hand, the investigations of thin metal film make it possible to obtain very important information concerning some fundamental properties of solids and their surfaces. The study of electrical properties of thin films was begun by J.J Thomson who was the first to explain the deviation of thin film resistivety from that of bulk metal as a result of additional scattering of electrons by surfaces. There were many attempts to describe the electrical properties of the finite size samples. In most cases the sample size limit does not lead to neglection of the electron structure of thin metal films, and the surface effect turns out to be an additional source of electron scattering. Furthermore, the thin film structure is usually more imperfect than the bulk material structure. A fine – grained polycrystalline thin film consists of a great number of crystallites. The grain boundaries in this case appear to be the scattering centers as well. The first consistent theory of the electron transport in thin metal films was

suggested by K.Fuchs who offered the model of a uniform and homogeneous parallel plane layer. The theory was developed for free electron Sommerfeld metal films. There are two sources of electron scattering in thin films: the background (volume) scattering available in bulk materials, and surface scattering the relative contribution of which depends on the thin film thickness d. An expression for thin film conductivity is derived by considering the statistical distribution of all the electrons and by solving the Boltzmann transport equation with the appropriate boundary conditions. J.T.Fuchs originally assumed that the electrons were diffusely scattered on the surface and lost their momentum in the direction of the applied electrical field (i.e. all the electrons were unspecularly reflected), and then he modified his theory by assuming that the p fraction of the electrons was reflected specularly from the surface and the $(1-p)$ fraction of the electrons was scattered from the surfaces nonspecularly. J.J Sondheimer extended this theory to galvanomagnetic effects.

The resistivity is known to rapidly increase with the film thickness or wire diameter reduced below the bulk mean free path of the electrons. Such an increase is caused by an intensive electron – surface interaction which plays a fundamental role in nearly perfect conductors at low temperature. In this way, the problem of size effect is mainly reduced to the exploration and description of specific mechanisms of the electron scattering from surface defects. Depending on external conditions and the subjects of inquiry, two approaches are available (i.e., classical and quantum) to solve the problem formulated. The quantum-mechanical model of charge transport in thin metal films ($d > d_c$) was developed. Which allowed to establish the regularities of the influence of surface asperities on the electronic structure of a metal film. The calculated value of the mean deviation of surface inhomogeneities Δh from the average thickness value in the investigated metal films (Au, Ag, Cu, Ni, Pd, Cr, Mn) is in good agreement with the results of the similar values obtained from the results of direct STM and AFM studies.

The study of the Zeebeck effect in simple (Au and Cu) and transition (Ni, Pd, Cr) metals films showed that the electronic structure of films is identical to the electronic structure of massive metals, at least for the thickness $d < 7\text{-}9$ nm. But

surface-active germanium underlayers, due to the acceleration of metal films metallization allow us to finish the formation of an electronic structure that is identical to the electronic structure of a massive metal at thicknesses close to 5 nm.

The optical conductivity of simple (Au, Ag and Cu) metal films of various thicknesses, the mean free path of the current carriers and the grain-boundary scattering coefficients *r* and the tunneling *t* in the framework of internal dimensional effect (Tellier-Tosset-Pishard) models in the IR region radiation spectrum were calculated.

Chapter 1 reviews the publications related to the problem of work, conclusions on the methods of experimental study of films and possible theoretical models suitable for explaining the physical properties of simple and transition metals films were made. When considering the peculiarities of the formation and growth of metal films on the surface of the dielectric substrate, the processes that occur during the transition from the activation to the ohmic character in the electrical conductivity of very thin metal films were analyzed. The problem of the use of subatomic thickness of low conductive surfactant underlayers (Ge, Si and Sb) was discussed to reduce the influence of the coalescence phenomenon on the structure of metal films and to develop methods for controlling the size of crystallites in quench-condensed metal films. The approach of temperature zones of the model of Movchan-Demchishin is discussed and it is proposed to modify this approach for the case of nanosized metal films. **Chapter 2** describes in detail the methods for metal films preparing by the combined technology of quench-condensed mode, surfactant underlayers within the first temperature zone of film formation of the modified Movchan-Demchishin approach. Studying their structure, measuring electrical and optical properties, analyzing measurement methods thickness and formation of amorphous carbon films for structural investigations of nanosized films in the thickness of 2-10 nm were presented. It is shown that the set of experimental methods used in the work allows to obtain the comprehensive information necessary for understanding and forecasting the peculiarities of physical phenomena of charge transport observed experimentally. Section 3 analyzes the results of the experimental study of the structure and electrical

conductivity of simple (Ag, Au, Cu) and transition (Ni, Pd, Cr, Mn) metal films deposited onto pure amorphous glass substrate and glass substrate precoated with surfactant underlayers with mass thickness $d \leq 5$ nm depending on the temperature regime of thin films preparation. In **Section 4**, the effect of surface and grain boundary on current carriers dispersion phenomena at DC metal films conductivity under quasiclassical, quasi-ballistic and ballistic modes of charge transport were investigated. **Section 5** is devoted to the development of model about the phenomena of charge transport in investigated continuous metal films under quasiclassical and ballistic charge transport modes. Within the framework of the Fuchs-Sondheimer model, this approach was clarified and expanded in the case of a heterogeneous surface. The approach to forecasting the modes of quasiclassical and ballistic transport and the effect on them of surface asperities is developed. **Section 6** discusses the results of experimental study of the transmission and reflection spectra of different thicknesses metal films in the range of visible and near-infrared radiation (350 – 2500 nm) spectrum. The information on the percolation features of films was obtained, as well as on the basis of the free electrons model use. The features of size dependence of films optical absorption were explained base on plasmon phenomena in metal films isolated islands. It was shown that the optical percolation transition thickness d_c of copper, gold and silver films is consistent and correlated with corresponding value of percolation transition d_c calculated based on results of electrical measurements of DC current flow through metal film. Size dependencies of optical conductivity of Au, Ag and Cu metal films of various thicknesses were explained with theory of internal dimensional effect. Mean free path of the current carriers, coefficients of grain-boundary scattering r and tunneling t in the framework of internal dimensional effect (Tellier-Tosset-Pishard) models in the IR spectrum radiation region were numerically evaluated. The basic parameters of optical conductivity in the framework of free electron model were calculated. The conclusions summed up the main results of the work.

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

Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 9. Р. 1173 – 1182.

2. 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.

3. Koman B.P., Bihun R.I., Balitskii O.A. Effect of combined radiation processing on parameters of Si-based MOS transistors. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2017. Vol. 172, Issu 7-8. P. 600-609.

4. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичну провідність тонких плівок золота. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 7. Р. 931–953.

5. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Д.С. Леонов. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 5. Р. 601–613.

6. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 6. Р. 743 – 752.

7. Bihun R.I., Kunitsky Yu.A., Stasyuk Z.V. A Charge Transport in Ultrathin Electrically Continuous Metal Films. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2010. Т.8, №1. С. 129-142.

8. Бігун Р.І., Гаврилюх В.М., Коман Б.П., Пастирський Я.А., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на перенесення заряду в тонких плівках хрому нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 9. Р. 1167–1177.

9. Бігун Р.І., Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Стасюк З. В., Леонов Д.С. Квазікласичне та квантове перенесення заряду в полікристалічних плівках α – Mn нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 9. Р. 1203–1214.

10. Бігун Р.І., Гаврилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Моделювання розмірних залежностей електропровідності ультратонких плівок золота на основі теорій квантового розмірного ефекту. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 3. Р. 317–326.

11. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Колтун Н.С., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Перехід від квантового до класичного перенесення заряду в плівках золота нанометрової товщини. *Металофізика і новітні технології*. 2013. Т. 35, № 12. С. 1659–1674.

12. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Леонов Д.С., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів германію на субатомної товщини на структуру та низькотемпературну термо-е.р.с. ультратонких плівок золота та міді. *Металофізика і новітні технології*. 2013. Т. 35, № 5. С. 603–609.

13. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Колтун Н.С., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на поріг протікання струму в тонких плівках міді. *Металофізика і новітні технології*. 2013. Т. 35, № 1. С. 85–93.

14. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Пенюх Б.Р., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшару ґерманію на процес перколяції в тонких плівках паладію. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2012. Т.10, № 3. С. 503–509.

15. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність та термо-е.р.с дрібнокристалічних плівок паладію нанометрової товщини. *Металофізика і новітні технології*. 2012. Т.34, № 4. С. 469–476.

16. Бігун Р.І., Куницький Ю.А., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок золота нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2011. Т.9, № 2. С.325–332.

17. Бігун Р.І., Козак М.М., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А., Кравченко О.Є. Структура та електропровідність тонких плівок металів. *Фізика та Хімія Твердого Тіла*. 2011. Т.12, №3. С.602–605.

18. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Барабаш М.Ю., Куницький Ю.А. Вплив поверхневого перенесення заряду в тонких металевих плівках на основі неперехідних металів. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т.1, № 2. С. 128–137.

19. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на електропровідність та термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок нікелю нанометрової товщини. *Металофізика і новітні технології*. 2012. Т.34, № 3. С. 301–308.

20. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню підшару кремнію субатомної товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т.11, № 2. С. 259– 267.

21. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів. *Металофізика і новітні технології*. 2014. Т.36, № 4. С. 531–546.

22. 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.

23. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Пастирський Я.А., Стасюк З.В. Квантовий розмірний ефект в електропровідності плівок міді нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2015. Т. 13, № 1. Р. 75–84.

24. 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. Р. 459–468.

25. Бігун Р.І., В.М. Гаврилюх, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов. Перенесення заряду в полікристалічних плівках Pd нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 3. Р. 329–340.

26. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на формування плівок хрому. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 2. Р. 285–292.

27. 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. Том 15, № 1. Р. 15–26.

28. Стасюк З.В., Бігун Р.І., Бородчук А.В., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т.7, №2. С. 529–533.

29. Шпак А.П., Бігун Р.І. , Стасюк З.В., Куницький Ю.А. Структура та електропровідності ультратонких плівок міді, золота та срібла. *Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології*. 2010. Т. 8, № 2. С. 339–388.

30. Стасюк З.В., Бігун Р.І., Куницький Ю.А., Колтун Н.С., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок міді нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2011. Т.9, №3. С. 599–605.

31. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність дрібнокристалічних плівок міді нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т.11, № 3. С. 551–564.

32. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А. Вплив підшарів алюмінію на поріг протікання струму в тонких плівках марганцю. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2012. Т.13, №3. С. 781–784.

33. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2009. Т.10, № 3. С. 586–587.

34. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2009. Т.10, № 2. С. 295–298.

35. Спосіб отримання наноплівок міді: пат. 116839 Україна. № а 2016 10435; заявл. 13.10.2016; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. 8 с.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

36. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 360–361.

37. Стасюк З.В., Бігун Р.І, Пенюх Б.Р. Електронні явища в ультратонких електричносуцільних плівках металів. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 94–95.

38. Бігун Р.І., Бучковська М.Д. Квантовий перенос заряду в тонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 19-21 трав. 2010 р. Львів, 2010. С. D 5.

39. Колтун Н., Пуголь Н., Бігун Р. Електричні властивості тонких плівок нікелю. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 19-21 трав. 2010 р. Львів, 2010. С. D 17.

40. Бучковська М.Д., Н.В. Пуголь, Бігун Р.І.. Перенесення заряду в тонких плівках золота в режимі квантового розмірного ефекту. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С4.

41. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Дослідження омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 16-18 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С19.

42. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках міді. *Міжнародна конференція з електроніки Еліт-2011*: тези доп. міжнар. конф., (м. Львів 26 верес. 2011 р.). смт. Чанадієво, 2011. С. 52.

43. Bihun R.I., Buchkovska M.V., Stasyuk Z.V. Quantum electron transport in ultra thin Cu film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 79.

44. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum electron transport in ultra thin metal film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and*

Nanosystems: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 83-84.

45. Bihun R.I., Stasyuk Z.V., Kravchenko O.E., Koltun N.S. Size effect in optical properties of thin metallic Au films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 80.

46. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Дослідження електрофізичних параметрів омічного контакту до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D36.

47. Бучковська М.Д., Бігун Р.І. Вплив поверхневих неоднорідностей на електрону структуру у тонких плівках золота. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D79.

48. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Білик Р.С. Явища перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С5.

49. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Контактний опір омічних контактів до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С21.

50. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Electron transport phenomena in ultra thin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 71–72.

51. Колтун Н., Бігун Р. Динамічна провідність тонких срібних плівок. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. А13.

52. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Особливості формування омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. 113.

53. Бігун Р.І., Коплак О.В. Динамічна провідність в тонких плівках срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2014 р. Львів, 2014. С. 141.

54. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum and Classical Size Effect in "quench condensed" ultrathin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 55–56.

55. Bihun R.I., Gavrilykh V.M., Kravchenko O.E., Stasyuk Z.V. The electron structure in the transition *d*-metal films of nanomiter thickness. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 256.

56. Bihun R.I., Buchkovska M.D., Stasyuk Z.V. Quantume charge transport in ultrathin noble metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 255.

57. Kudryk Ya.Ya., Shynkarenko V.V., Slipokurov V.S., Bihun R.I., Kudryk R.Ya. A comparison of methods for determination of schottky barrier height and ideality factor regarding the contacts based on broad-band semiconductors. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 77.

58. Bihun R.I., Buchkovska M.D. The effect of underlayers on percolation threshold in copper films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 238.

59. Бігун Р.І., Строганов О.В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. конф., м. Львів, 13-15 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. А21.

60. Бігун Р.І., Бучковська М.Д. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 17-19 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. 23.

61. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum and Semi-Classical Electron Transport in Metal Films of Nanometer Thickness. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2015*, Lviv, 26-29 August 2015 p. Lviv, 2015. P. 458-459.

62. Bihun R.I., Stroganov O.V. Dynamic conductivity of ultrathin copper and gold films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 257.

63. Стасюк З.В., Бігун Р.І. Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України*: тези доп. конф., м. Київ, 25-27 трав. 2016 р. Київ, 2016. Р. 83.

64. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Classical quasi-ballistic and ballistic transport in thin metal films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 35–36.

65. Bihun R.I., Stroganov O.V. Optical Percolation in Thin Gold Films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 313.

66. Koman B.P., Bihun R.I., Yuzevich V.M., Dzhala R.M. Mechanical and thermodynamics parameters in Si-metal structures for micro- and nanoelectronics.

International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017, 23–26 August 2017 p., Lviv, 2017 p., P. 415–416.

67. Bihun R.I., Stroganov O.V. Optical properties in thin gold films. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2018*, 27–30 August 2018 p., Kyiv, 2018, P. 693–694.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ……...24

ВСТУП……....25

РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК ТА ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НИХ ….34

1.1. Формування і ріст плівок металів на поверхні діелектричної підкладки.34

1.2. Механізми перенесення заряду в диспергованих металевих системах….45

1.3. Формування перколяційної системи в металевих конденсатах……48

1.4. Вплив поверхневого розсіювання на явищах перенесення заряду в полікристалічних плівках металів……...54

1.5. Вплив поверхневих неоднорідностей на явища перенесення заряду в тонких плівках металів…….....62

1.6. Балістичне перенесення заряду в плівках металів……..67

1.7. Квантовомеханічні моделі перенесення заряду в металевих плівках…...69

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ…….82

2.1. Надвисоковакуумна металева установка…….83

2.2. Плівковий термоопір……..87

2.3. Конструкція експериментальних приладів……..88

2.4. Конструкції випаровувачів досліджуваних матеріалів……...93

2.5. Визначення товщини металевих плівок……...96

2.6. Іонно-гетерний титановий насос……...99

2.7. Омегатронний мас-спектрометр…….100

2.8. Відкачка експериментальних приладів, вакуумні умови проведення експерименту……...101

2.9. Приготування об’єктів дослідження……..102

2.10. Дослідження структури плівок…….104

2.11. Дослідження спектрів пропускання $T(\lambda_\omega)$ та відбивання $R(\lambda_\omega)$ плівок металів……..108

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ НА СТРУКТУРУ ТА УМОВИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ ПРОСТИХ (Au, Ag, Cu) ТА ПЕРЕХІДНИХ (Ni, Pd, Mn, Cr) МЕТАЛІВ……...112

3.1. Структура тонких плівок металів……...116

3.2. Електропровідність плівок металів……131

РОЗДІЛ 4. ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ.…….……140

4.1. Вплив поверхневого розсіювання на електропровідність плівок металів……..143

4.2. Вплив внутрішнього розмірного ефекту на електропровідність плівок металів……..…153

4.3. Термоелектрорушійна сила плівок золота та міді…..……...157

4.4. Вплив підшарів германію на низькотемпературну електропровідність та термоелектрорушійну силу плівок простих металів……171

б) Плівки паладію, нікелю та хрому….……..178

4.5. Вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на явища перенесення заряду в тонких плівках металів……..186

РОЗДІЛ 5. РОЗВИТОК МОДЕЛЬНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ….....200

5.1. Стан електрона в плівці металу…….…..201

5.2. Плівка металу з неоднорідною поверхнею……208

5.3. Вплив макроскопічних поверхневих неонорідностей товщини на умови балістичного перенесення заряду в плівці металу ……..211

5.4. Обговорення результатів модельного розрахунку $CoSi_2$…….213

5.5. Обговорення результатів модельного розрахунку плівок металів……..217

РОЗДІЛ 6. ВПЛИВ РОЗМІРНОГО ЕФЕКТУ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК МЕТАЛІВ…….....223

6.1. Вільні електрони в змінному електричному полі……..224
6.2. Оптичні константи тонких плівок металів…….225
6.3. Обговорення експериментальних результатів плівок Au, Ag, Cu ……..236
6.4. Оптичний питомий опір плівок металів…….248
Основні результати і висновки……..…….……....255
Список використаних джерел……...…..…….……..259
Додатки…….284

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силовий мікроскоп (-ія);

СТМ – сканувальний тунельний мікроскоп (-ія);

УСУ – універсальна надвисоковакуумна установка;

ВУП – вакуумний універсальний пост;

QSE – квантовий розмірний ефект;

ВСТУП

Актуальність теми. Плівки металів товщиною в декілька нанометрів перспективні для використання в якості омічних провідників з високим ступенем прозорості для електромагнітного випромінювання у видимій та інфрачервоній ділянках спектру в пристроях мікро- та наноелектроніки. Тому, основним завданням сучасних тонкоплівкових є розробка методів приготування ультратонких шарів матеріалів з наперед заданими структурою та передбачуваними фізичними властивостями. Методика препарування плівок у високому вакуумі шляхом осадження пари термічно випаруваного металу на охолоджену підкладку забезпечує належну контрольованість процесу формування плівок та найвищу чистоту отриманих плівкових зразків.

Реалізація сучасних методів виготовлення плівок можлива при наявності якнайширшої інформації про особливості взаємодії атомів металу між собою та поверхнею підкладки в процесі зародження конденсату, про механізми процесів росту плівки, якими можна керувати шляхом зміни температури підкладки, модифікації поверхні завдяки попередньому нанесенню на поверхню підкладки поверхневоактивних речовин. Зокрема, виявилось, що керування величиною середніх лінійних розмірів кристалітів у плівці реалізується шляхом поєднання технології "замороженої конденсації" (quench prepared) пари металу на охолоджену підкладку та попереднього нанесення на цю підкладку поверхневоактивних слабопровідних підшарів відповідної масової товщини, які послаблюють явище коалесценції зародків кристалізації металевої фази завдяки утворенню ковалентного зв'язку з атомами металу.

Для використання на практиці в елементах мікро- та наносистемної техніки цікаві електричносуцільні плівки металів, структура і фізичні властивості яких стабільні при робочих температурах вищих за кімнатну температуру. Про температурну стабільність структури плівок можна судити на основі моделі температурних зон формування плівок матеріалів, запропоновану Мовчаном Б.О. та Демчишиним А.В. на основі узагальнення результатів власних експериментальних досліджень. Згідно з моделлю Мовчана-Демчишина формування плівки матеріалу на діелектричній підкладці при температурах $T < 0{,}3T_T$ (T_T – температура топлення матеріалу) забезпечує при фіксованій швидкості конденсації пари ріст плівки з незалежними від температури та товщини d середніми

лінійними розмірами кристалітів *D*. В міру зростання масової товщини структура металевої плівки зазнає змін від гранулярної будови з активаційними механізмами перенесення заряду до електричносуцільного шару з металічним характером провідності. Даний перехід починається при деякій мінімальній товщині d_c (поріг протікання), коли виникає перший омічний канал електропровідності. Оцінка величини d_c може бути здійснена на основі результатів дослідження статичної електропровідності або оптичного пропускання плівок.

Перенесення заряду в плівках відрізняється від електропереносу в масивному металі наявністю в плівці механізмів релаксації носіїв струму відсутніх в масивному металі. Вплив цих додаткових механізмів розсіювання носіїв струму на кінетичні коефіцієнти плівок описують на основі теорій розмірних явищ, які враховують внески поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв у сумарний час релаксації носіїв струму. Крім того значне обмеження лінійних розмірів в зразках може призвести до змін його електронної структури і таким чином впливати на кінетичні явища. Для кількісного прогнозування кінетичних властивостей плівок залежних від товщини шару, лінійних розмірів кристалітів, параметрів поверхневих неоднорідностей існує низка теорій, вдалий вибір серед яких дозволить здійснити їхній надійний кількісний опис.

Робота присвячена розробці принципів створення методик контрольованого приготування плівок простих та перехідних металів із заданою структурою (керованими середніми лінійними розмірами кристалітів), морфологією поверхні, передбачуваними електричними та оптичними властивостями, на основі поєднання методу “замороженої конденсації”, використання поверхневоактивних слабопровідних шарів, які послаблюють вплив явища коалесценції зародків кристалізації металевої фази та термостабілізації шару в межах першої температурної зони модифікованого підходу Мовчана-Демчишина. Отримані результати можуть використовуватись для подальшої розробки методів керованого формування шарів більш важкоплавких металів (зокрема, Ta, Re, Hf та інших) перспективних для використання в сучасній мікро- та наноелектронній техніці.

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-75Ф “Електронні явища в тонких шарах нанометрової та субмікронної товщини” (2007-2009, держреєстрація №0107U002049), СБ-27Ф "Квантові розмірні ефекти в електронних властивостях тонких металевих плівок та адсорбційні явища на поверхні оксидних напівпровідників" (2010-2012, держреєстрація №0109U002080), СБ-125Ф "Квантові і класичні розмірні ефекти в явищах перенесення заряду в нанорозмірних одно- та двошарових системах" (2013-2014, держреєстрація №0112U001290). СБ-18ФК "Структура та електронні явища перенесення заряду у двокомпонентних плівкових системах в режимі квантового та квазікласичного розмірного ефекту" (2015-2017, держреєстрація №0112U001290), "Формування заданої структури нанометрових металевих конденсатів та електронні кінетичні явища в них" (2018-2020, держреєстрація №0118U000600).

Об’єкти дослідження: структура та фізичні властивості нанорозмірних дрібнокристалічних плівок простих (Au, Ag, Cu) та перехідних (Ni, Pd, Cr, Mn) металів, сформованих на аморфній скляній або вуглецевій поверхні та згаданих поверхнях попередньо покритих поверхневоактивними слабопровідними підшарами германію, сурми чи кремнію масовими товщинами до 8 нм.

Предмет дослідження: розмірні залежності структури, електричних та оптичних параметрів нанорозмірних електричносуцільних плівок досліджуваних металів.

Мета і завдання дослідження: розробити методику формування нанорозмірних металевих конденсатів із наперед заданими та контрольованими структурою, електрофізичними та оптичними властивостями на основі поєднання технології “quench deposition”, поверхневоактивних підшарів з подальшою термостабілізацією в інтервалі першої температурної зони модифікованої моделі Мовчана-Демчишина. Розробити теорію кількісного передбачення явищ перенесення заряду при класичному та балістичному режимах і впливу на них поверхневих неоднорідностей. Експериментально вивчити фізичні закономірності впливу розмірного ефекту на структуру, електрофізичні та оптичні властивості нанорозмірних конденсатів досліджуваних металів. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні **завдання:**

1. Розробити методику формування плівок металів з бажаними фізичними властивостями. Дослідити дрібнокристалічні металеві плівки з наперед заданою структурою та встановити критерії вибору поверхневоактивних підшарів для забезпечення пошарового режиму їхнього росту та формування.

2. Експериментально дослідити розмірні залежності середніх лінійних розмірів кристалітів D у досліджуваних плівках металів для прогнозування особливостей будови, поверхневої морфології та закономірностей зміни перколяційної товщини d_c у них.

3. Дослідити закономірності формування конденсату із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів в залежності від природи матеріалу, товщини підшару сурфактанта та температурного режиму термостабілізації.

4. Реалізувати уточнення модельних уявлень про кінетичні явища в плівках металів у режимі балістичного перенесення заряду з метою узгодження результатів розрахунків кінетичних коефіцієнтів в умовах квазікласичного розмірного ефекту з даними, отриманими при аналогічних розрахунках для балістичного режиму перенесення заряду.

5. Дослідити розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів електричносуцільних плівок металів, сформованих на поверхні аморфних підкладок та аморфних підкладок попередньо покритих підшарами поверхневоактивних речовин різної масової товщини. Здійснити кількісний опис розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів на основі сучасних моделей квазікласичного та балістичного розмірних ефектів у плівках досліджуваних металів.

6. Встановити закономірності впливу структури тонкої плівки на розмірні залежності оптичних констант (n – показник заломлення та k – коефіцієнт екстинції) нанорозмірних плівок металів.

7. Дослідити вплив структури тонких плівок металу та підшарів поверхневоактивних слабоповідних речовин на коефіцієнти Друде в ближній та середній області ІЧ випромінювання.

8. Дослідити закономірності впливу розмірного ефекту на особливості міжзеренного тунелювання в нанорозмірних металевих плівках у ближній та середній області ІЧ випромінювання..

Методи дослідження: Для одержання металевих зразків (плівок) використано методику "замороженої конденсації" пари термічно випаровуваного в умовах надвисокого вакууму (тиск залишкових газів не перевищував 10^{-7} Па) металу на охолоджену до 78 К аморфну підкладку чи підкладку попередньо покриту поверхневоактичним підшаром. Масову товщину досліджуваних плівок контролювали по зсуву резонансної частоти п'єзокварцового вібратора. Електричні та термоелектричні дослідження плівок полягали у вивчені розмірних залежностей їхніх кінетичних коефіцієнтів. Опір плівок правильної геометричної форми вимірювали двозондовим методом, термо-е.р.с. – компенсаційним методом. З допомогою методик трансмісійних електронографії та електронної мікроскопії контролювали структуру досліджуваних плівок. Морфологію поверхні плівки вивчали за допомогою сканувальних тунельної (СТМ) та атомносилової мікроскопії (АСМ). Перелічені вище завдання виконували із застосуванням взаємодоповнювальних і взаємоконтрольованих експериментальних та теоретичних методів.

Наукова новизна одержаних в роботі результатів полягає в наступному:

1. Вперше створена комплексна методика керованого формування нанорозмірних плівок металів із наперед заданою структурою та прогнозованими електрофізичними і оптичними властивостями в широкому діапазоні товщин.
2. Вперше здійснено керування процесом приготування плівок металів із заданими середніми лінійними розмірами зерна, що досягалось використанням методик замороженої конденсації, поверхневоактивних підшарів слабопровідних речовин, які перешкоджають коалесценції зародків кристалізації металу та вибору режиму температурної стабілізації при температурах близьких до верхньої межі першої температурної зони Мовчана-Демчишина.
3. Вперше створено методику формування металевих конденсатів із заданими середніми лінійними розмірами кристалітів D, величина яких не залежить від товщини плівки металу d.
4. Вперше у рамках моделі класичного розмірного ефекту Фукса-Зондгеймера передбачено поведінку температурного коефіцієнта опору $\beta(d)$ досліджуваних плівок

металів в залежності від середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей *h*, по аналогії з моделлю Намба для залежності питомого опору ρ(*d*).

5. Вперше здійснено комплексне низькотемпературне дослідження (діапазон температур 78-90 К) розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів (питомий опір ρ, температурний коефіцієнт опору β та абсолютна диференціальна термо-е.р.с. S) ультратонких електричносуцільних плівок міді та золота (масова товщина плівок від 5-6 нм) та нікелю і паладію (масова товщина плівок від 3-4 нм).

6. На основі аналізу розмірних залежностей питомого опору ρ(*d*) та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. S(*d*) плівок показано, що в ультратонких електричносуцільних плівках міді і золота формування електронної структури аналогічної електронній будові масивного металу завершується при товщині плівки біля 5 нм.

7. У результаті проведеного вперше дослідження розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів σ і *S* електричносуцільних ультратонких плівок нікелю і паладію встановлено, що при товщинах плівок більших за 4-5 нм, електронна будова шарів ідентична електронній структурі масивних зразків цих металів, що відповідає завершенню формування *s* – і *d* – зон у плівках цих металів.

8. Встановлено, що ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму в досліджуваних металевих плівках не залежить від температури та товщини поверхневоактивного підшару і середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівці, принаймні для температурного діапазону 78-300 К, а задається лише фізичними властивостями матеріалу.

9. Вперше розмірні залежності динамічного питомого опору $\rho_{опт}$ тонких плівок металів описано на основі моделі внутрішнього розмірного ефекту з допомогою теорії Тельє-Тоссе-Пішара. З аналізу спектральних залежностей коефіцієнтів міжзеренного тунелювання *t* та розсіювання *r*, показано, що для спектрального діапазону довжин хвиль 1000-2500 нм дані параметри проявляють слабку спектральну залежність, а їхні значення задаються лише фізичною природою матеріалу та будовою плівки металу (середніми лінійними розмірами кристалітів).

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в процесі виконання дисертації наукові результати дають цінну інформацію про структуру і морфологію поверхні плівок, розмірні залежності електрофізичних та оптичних властивостей тонких плівок металів і можуть бути використані в різних галузях науки і техніки, зокрема в сучасному матеріалознавстві, мікро- та наноелектроніці для виготовлення зразків нанометрової товщини з прогнозованою будовою та наперед заданими електричними і оптичними властивостями.

Розроблені методики сумісного застосування режимів "quench deposition", поверхневоактивних підшарів та підбору режиму термостабілізації плівок при температурах близьких до верхньої межі першої температурної зони моделі Мовчана-Демчишина забезпечують формування нанорозмірних полікристалічних металевих конденсатів з керованими структурою (середні лінійні розміри кристалітів), морфологією поверхні (величина поверхневих неоднорідностей) та стабільними, добре відтворюваними фізичними властивостями (кінетичні коефіцієнти) плівок металу.

Результати дослідження структури, електропровідності, температурного коефіцієнту опору, термо-е.р.с. та оптичних коефіцієнтів тонких металевих плівок у початковій стадії їхнього зародження, формування та росту підтверджують ефективність використання застосованих поверхневоактивних підшарів (германій, кремній, сурма) для зменшення перколяційної товщини плівки d_c. Отримані експериментальні результати використано для розробки технологій формування провідних, електричносуцільних металевих покрить з високою оптичною прозорістю (~ 75-80 %) масовою товщиною в декілька нанометрів.

У роботі розроблено теоретичну модель балістичного перенесення заряду в однорідному металевому шарі з випадково шорсткими поверхнями. Спільне використання створеної моделі з теорією полікристалічного шару неоднорідної товщини дозволяє реалізувати надійний кількісний опис розмірної залежності питомої провідності плівок в широкому діапазоні товщин ($2d_c \le d \le 100$ нм).

Теоретичний та експериментальний доробок дисертації покладено в основу лекційного курсу "Актуальні проблеми сучасної електроніки" та при постановці лабораторних практикумів до курсів "Тонкоплівкові технології в мікроелектроніці",

“Фізика тонких плівок” та “Фізика розмірних явищ”. Матеріали дисертації використовуються автором при викладанні спеціальних та загальних курсів у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем здійснено аналіз літературних джерел за тематикою роботи та постановку завдань роботи, особисто проведено планування і виконання експериментальних досліджень з подальшою їх теоретичною обробкою. Автор безпосередньо проводив пояснення, узагальнення та представлення отриманих теоретичних та експериментальних результатів, формулював узагальнюючі положення та висновки роботи, написання статей. Зокрема, у роботах [1-71], написаних у співавторстві, автору належать експериментальні та розрахункові результати викладені у дисертації: у [2] розроблено балістичну модель на основі підходу Больцмана при описі переходу від балістичного до квазікласичного режиму перенесення заряду в досліджуваних плівках металів; в [7-11, 18-19, 23, 25-26, 37-38, 41-44, 46, 48, 51-52, 54, 58, 60, 62, 64-65, 67] розроблено теоретичні підходи до опису впливу поверхневих неоднорідностей на перенесення заряду в режимах класичного та балістичного перенесення заряду; в [5, 8-9, 14-15, 31, 37-38, 44, 47, 51-52, 54, 58, 62, 64-65, 67-68] експериментальні вимірювання розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок досліджуваних металів; в [4, 24-25, 27-29] проведено дослідження структури тонких плівок металів осаджених на поверхневоактивні слабопровідні підшари Sb, Ge та Si; в [32- 35, 39-40, 45, 50, 53-56, 61, 70] участь у аналізі експериментальних даних та формулюванні висновків; в [12, 15, 16, 19, 27, 30, 36] експериментальні дослідження розмірних залежностей термоелектрорушійної сили тонких плівок досліджуваних металів; в [1, 4-5, 49, 55, 57, 59, 63, 66, 71] дослідження спектрів оптичного пропускання T і відбивання R та розрахунок кінетичних коефіцієнтів в рамках моделі вільних електронів Друде-Зомерфельда. Здобувачем досліджено вплив поверхневоактивних підшарів Sb, Ge та Si на структуру [17, 20-21, 29, 71] та перколяцію [5-6, 13-14, 20, 62, 66, 69, 71] у досліджуваних плівках металів. Обговорення та кінцевий аналіз результатів роботи здійснено спільно з науковим консультантом, заслуженим діячем науки та техніки України, д.ф.-м.н., проф. Стасюком З.В. Здобувач особисто доповідав основні результати дисертаційної роботи на міжнародних конференціях та семінарах.

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” (Львів, 2009-2015); Міжнародна конференція з електроніки "Еліт" (смт. Чинадієво, 2011); ICPTTFN International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2009, 2011, 2013, 2015, 2016, 2018); Nanotechnology and nonmaterials “NANO” (Lviv, 2015-2018); LUMCOS (2011); International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015); Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова, національної академії наук України (Київ, 2016); на щорічних звітних конференціях працівників факультету електроніки та комп’ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

Достовірність одержаних у дисертаційній роботі результатів гарантується використанням сучасних апробованих експериментальних методик з врахуванням можливих експериментальних похибок, широким використанням сучасного апарату математичного моделювання, порівняння одержаних результатів з опублікованими раніше експериментальними та теоретичними даними, а також добрим узгодженням одержаних експериментальних результатів з передбаченнями розроблених теоретичних моделей та підходів.

Публікації. Матеріали дисертації висвітлені в 71 науковій публікації: з них 38 статей опубліковано у фахових наукових журналах [7, 14, 16, 18, 20, 26-27, 29-34, 36-38], з яких 18 – внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз SCOPUS та/або Web of Science [1, 4-15, 19, 21-23, 25, 35], 1 – патент України на винахід [39] та 2 – у виданнях іноземних держав [2,3] та 31 матеріалі міжнародних та всеукраїнських конференцій [40-71]. Публікації, покладені в основу роботи, є оригінальними і повністю відображають результати досліджень.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 290 сторінок, 106 рисунків, 18 таблиць, бібліографічний список включає 280 посилань та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1
ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК ТА ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В НИХ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Основним завданням роботи є удосконалення відомих та створення нових методик формування ультратонких електричносуцільних металевих плівок з бажаною структурою та передбачуваними електричними і оптичними властивостями. Тому розглянемо дану проблему з точки зору аналізу 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 обумовлене забезпеченням створення в умовах надвисокого вакууму надзвичайно чистих зразків металу, а також можливістю надійного керування швидкістю процесу конденсації пари шляхом зміни температури випарника металу.

Детальний аналіз явищ перенесення заряду в плівках металів необхідний для врахування всіх відмінностей процесів релаксації носіїв струму у нанорозмірній плівці від подібних процесів у масивному зразку. На основі літературних даних зробимо висновок про необхідність вивчення окремих явищ у процесі виконання роботи.

1.1. Формування і ріст плівок металів на поверхні діелектричної підкладки.

Новітні досягнення та прогрес у галузях мікро-, наноелектроніки, оптоелектроніки та фізики і техніки за достатньо короткий час безпосередньо пов’язані із розвитком тонкоплівкових технологій. Процес виготовлення плівок металів із заданою структурою, електрофізичними та оптичними параметрами є складним технологічним процесом. Експериментатори повинні керувати низкою технологічних параметрів, таких як: особливості фізичної природи конденсату, стан та властивості поверхні підкладки, її температура, складом потоку пари металу який конденсується, його густиною та інше. Зазвичай ці параметри підбираються

емпірично з метою виготовлення потрібних систем із заданим складом та будовою, що відповідає пошуку відповідної технології. Розвиток нанотехнологій вимагає створення все більш складніших систем по складу та структурі, зокрема надпровідних, оптично прозорих плівок, квантових ниток та точок, що неможливе без аналізу низки складних фізичних явищ, які виникають в процесі росту тонкої плівки металу та закономірностей перенесення заряду при зміні товщини плівки.

Поверхня твердого тіла в загальному випадку може бути як кристалічною, так і аморфною. Формування плівки на поверхні підкладки характеризується процесом поверхневої адсорбції та виникненням зародків кристалізації. Ріст зародків спостерігається при високому перенасиченні пари конденсату S:

$$S = P/P_0, \tag{1.1}$$

де P – тиск пари осаджуваного металу, випаруваного з джерела при температурі $T_{\text{вип}}$, P_0 – рівноважний тиск пари матеріалу на поверхні підкладки при температурі підкладки $T_{\text{під}}$. У процесі конденсації однокомпонентної пари існує мономолекулярна та дисоціативна адсорбція, які при малих числах ступенях заповнення підкладки ведуть до рівномірного виникнення адатомів по не повністю зайнятій поверхні підкладки з постійною швидкістю [1]. Швидкість осадження R є функцією тиску пари осаджуваного металу P:

$$R = \mathrm{C_g} P (2\pi \mathrm{m} k_{\text{Б}} T_{\text{вип}})^{-1/2}, \tag{1.2}$$

тут C_{g} – геометричний параметр, k_{B} – постійна Больцмана, μ – молекулярна маса осаджуваного металу і $T_{\text{вип}}$ – температуру джерела випаровування. Перенасичення S надзвичайно великий по значенню параметр: $S = 10^5$-10^{50} ($S > 4$ в камері Вільсона), тому процес нуклеації – нерівноважний процес, який можна добре описати в рамках теорії нуклеації середнього поля [2]. У випадку однокомпонентних конденсатів розрізняють мономолекулярну та асоціативну десорбцію, які задаються виразами:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_1}{\tau_r},\ \tau_r = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{k_{\text{Б}} T}\right), \tag{1.3}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -D_d n_1^2,\ D_d = D_{d0} \exp\left(-\frac{E_a}{k_{\text{Б}} T}\right), \tag{1.4}$$

де n_1 – поверхнева концентрація адатомів, t – час (dn_1/dt – швидкість десорбції), τ_r – характерний час мономолекулярної десорбції, D_d – коефіцієнт асоціативної десорбції, E_a – енергія активації десорбції.

Після адсорбції атомів металу на поверхні аморфної підкладки спостерігається утворенням зародків та острівців, які із збільшенням масової товщини плівки металу збільшують свій розмір та концентрацію. Проміжки між острівцями зменшуються, з подальшим процесом коалесценції острівців та утворенням великих агрегатів (кластерів). Спостережуваний процес ілюструють експериментальні дані роботи [1, 3], де показані розмірні залеж-

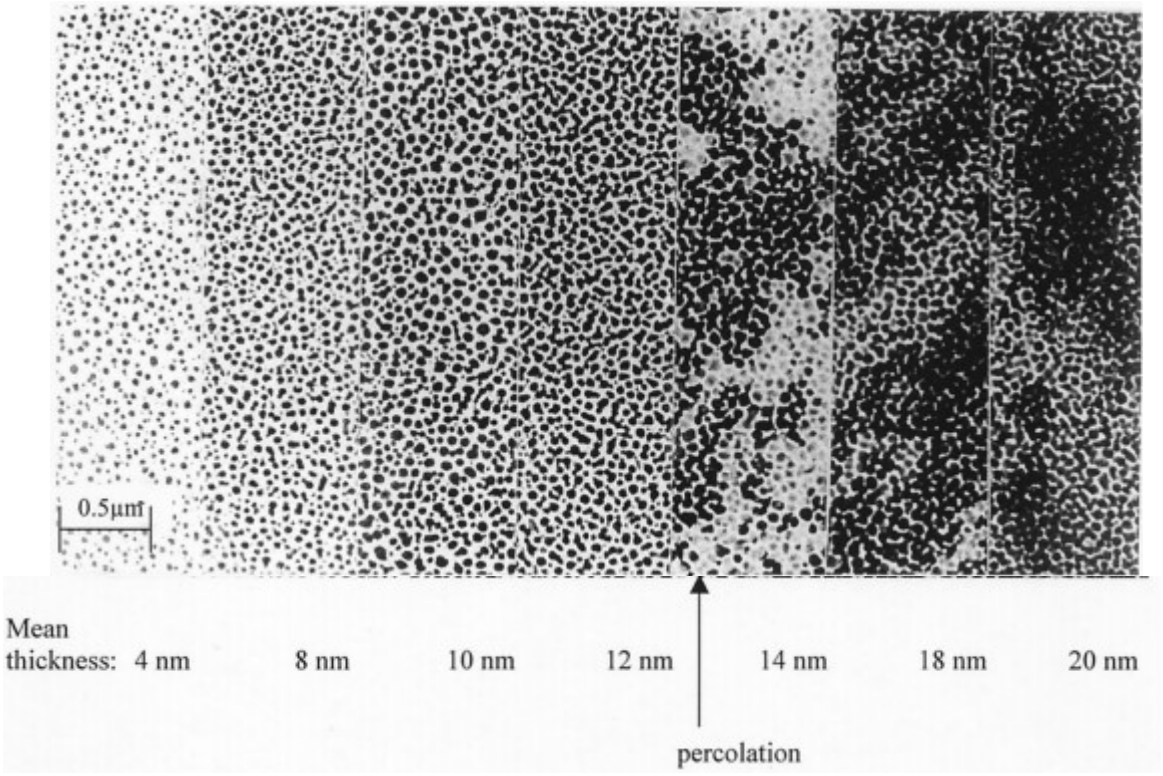


Рис. 1.1 Електронна мікроскопія на просвіт, еволюції формування (зародкоутворення, ріст зародків, коалесценція, канали, порожнини, однорідна плівка) плівок сурми Bi різної товщини.

ності зміни структури плівок Bi (рис. 1.1). Послідовне збільшення маси шару металу дозволяє формувати структури, електричні властивості яких змінюються неперервно. Більше того, існує деяка критична товщина шару d_c металу при якій металеві острівці формують суцільний канал провідності.

Залежно від особливостей взаємодії атомів підкладки з атомами плівки, можливі різні режими росту плівки металу. Розрізняють три базових режими росту плівки на

поверхні підкладки, які схематично показані на рис. 1.2. **Острівцевий режим** або режим Фольмера-Вебера (*Volmer – Weber mode*) (рис. 1.2.(а)), у цьому режимі кластери зароджуються безпосередньо на поверхні підкладки, в подальшому формують острівцеві фази конденсату. Таке формування спостерігається, у випадку коли атоми (або молекули) конденсату сильніше взаємодіють між собою, ніж з атомами підкладки. Такий ріст характерний для багатьох систем, зокрема у випадку металу, який конденсується на поверхні діелектрика, в тому числі для багатьох металів, осаджених на підкладки аморфних металів, графіту чи слюди. У **режимі шар на шар** (режим Франк-ван дер Мерва, *Frank–van der Merwe mode*) (рис. 1.2.(с)), ситуація протилежна в наслідок того, що атоми кондденсату сильніше взаємодіють з підкладкою, ніж один з одним. Перші атоми конденсуючись на поверхні підкладки формують суцільний моношар, який в подальшому покривається другим шаром конденсату, енергія зв'язку новоутвореного шару менша в порівнянні з перши моношаром. У міру заповнення поверхні підкладки шарами конденсату, сила зв'язку шарів монотонно зменшується, у досягненні значення характерного об'ємному кристалу. Цьому режиму відповідає пошаровий ріст металевого конденсату на поверхні підкладки. Ткий режим характерний для адсорбованих газів, зокрема при адсорбції інертного газу на поверхні вуглецю чи металевій підкладці, а також для деяких систем "метал-метал", та при формуванні напівпровідникового конденсату на повреxні напівпровідника. **Змішаний режим** (режим Странского-Крастанова, *Stranski–Krastanov mode*) (рис. 2(*b*)), є достатньо цікавим проміжним випадком. Де після формування першого моношару (ML) або декількох моношарів, подальше зростання шар на шар стає термодинамічно невигідним. В результаті на поверхні "проміжного шару" починають рости острівці. Є багато різних причин такого формування, тому будь-який фактор, який порушує монотонне зменшення енергії зв'язку між шарами, може бути причиною такої поведінки.

Зокрема, коли зміна параметру ґратки чи симетрії шару, чи орієнтація частинок в проміжному шарі перешкоджає подальшому пошаровому формуванню плівки, в результаті збільшується вільна енергія в системі "конденсована плівка-проміжний

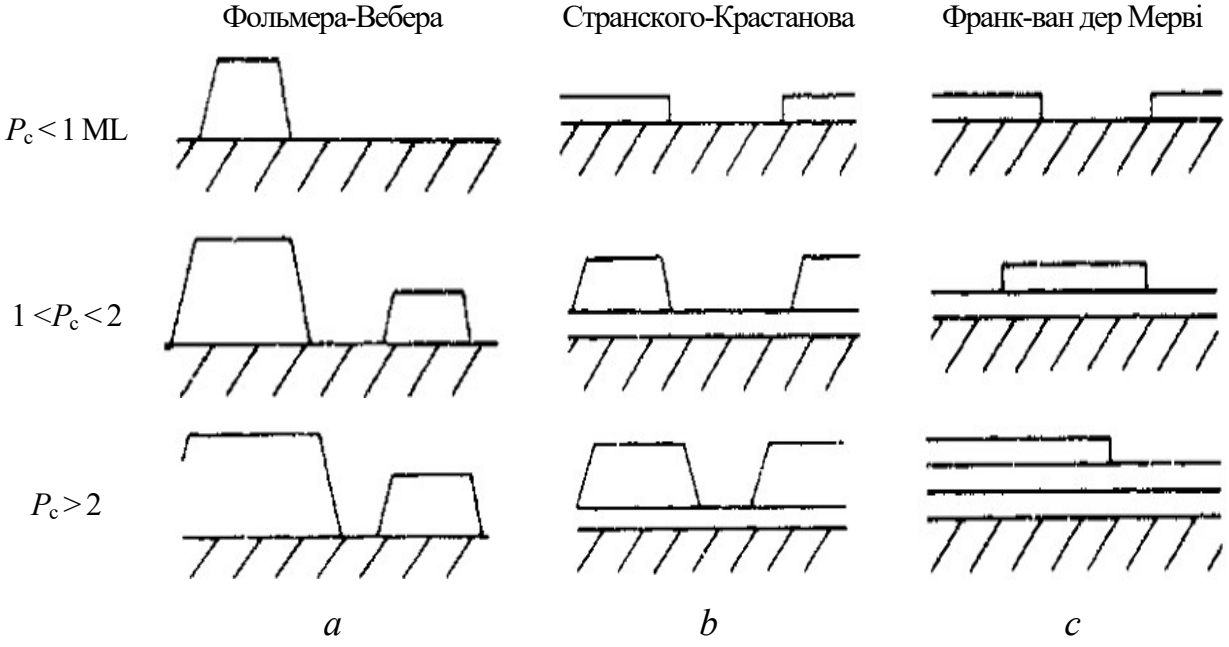


Рис. 1.2. Схематичне зображення трьох режимів росту кристалітів:
(а) острівців режим або режим Фольмера-Вебера,
(б) шар плюс острівці або режим Странского-Крастанова,
(с) шар або режим Франк-ван дер Мерві. P_c – коефіцієнт покриття в моно шарах (ML)

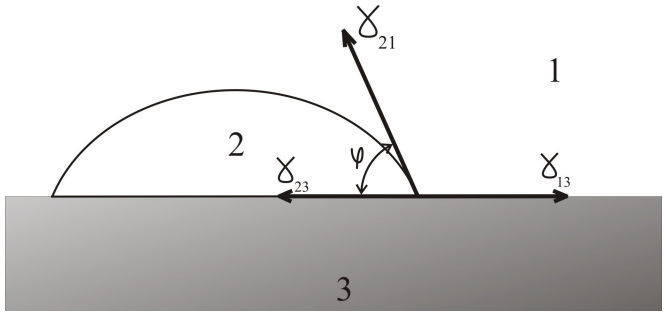


Рис. 1.3. Модель росту зародку конденсації на поверхні діелектричної підкладки, тут φ – кут змочування рідкого зародка на поверхні діелектричної підкладки, який описується рівнянням Юнга $\gamma_{13} = \gamma_{23} + \gamma_{21}\cos(\varphi)$, де γ_{13} – поверхнева енергія підкладки, γ_{21} – поверхнева енергія плівки металу та γ_{23} – між фазова енергія системи плівка-підкладка. 1 – вакуум, 2 – конденсат, 3 – підкладка.

шар", що і спричиняє подальше утворення острівців. Проміжний режим формування є набагато більш поширеним, ніж вважалося всього кілька років тому. Існує безліч прикладів такого росту в системах "метал-метал", "метал-напівпровідник", "газ-метал" чи "газ-композит".

Режимам росту плівки також можно поставити у відповідність поверхневу енергію, описану підходом Юнга (див рис. 1.3). **Острівцевий** режим росту (рис. 1.2.(*a*)) передбачає $\varphi > 0$, тобто $\gamma_{13} < \gamma_{23} + \gamma_{21}$. В той час як пошаровий ріст (рис. 1.2.(*c*)) вимагає, щоб $\varphi = 0$ і відповідно $\gamma_{13} > \gamma_{23} + \gamma_{21}$. Ріст плівки у змішаному

режимі (рис. 1.2(*b*)) спостерігається внаслідок того, що енергія міжфазної границі змінюється зі збільшенням товщини плівки. В результаті верхній шар зазнає додаткових напружень по відношенню до нижнього шару, щоб відповідати підкладці. Режим росту контролюються не тільки енергією міжфазної взаємодії, але і насиченістю S пари металу. Зазвичай, перехід від острівцевого режиму росту до пошарового спостерігається, коли насичення пари зростає. Наступним етапом формування плівки є ріст острівців до початку їх фізичного стикання один з одним та формування неперервної фізичної мережі. Така поведінка відповідає процесу злиття або коалесценції зародків на поверхні підкладки [1, 2]. Після того як, відбувся фізичний контакт між поверхнями двох острівці, на межі стику може виникнути міжзеренна границя, в результаті ці два острівці залишаться окремими кристалітами. Також можливий випадок злиття острівців, як двох краплини рідини, що генерує на поверхні новий, більший з меншою поверехневою енергією острівець конденсованої фази. Поверхнева енергія і насиченість S є тими параметрами, які контролюють ці процеси, через поверхневу та об'ємну дифузію конденсату. Перехід від ізольованих острівців до неперервної макроскопічної сітки може бути описаний за допомогою товщини порогу перколяції d_c. Під перколяцією розуміємо деякий критичний процес переходу від перервного, диспергованого стану конденсату до суцільного стану конденсату з омічною провідністю. Це явище може бути досліджене, наприклад, з вимірів електропровідності між двома макроскопічними контактами на діелектричній підкладці в процесі росту металевого шару. При товщині перколяції, внаслідок процесу коалесценції острівців на поверхні підкладки, виникає суцільний канал провідності, в результаті чого спостерігається різка зміна провідності системи на декілька порядків (див рис. 1.1).

Для більшості плівок металів, перколяційна товщина d_c змінюється в діапазоні від 1-20 нм в залежності від великої низки факторів. Зокрема, при неперервній конденсації металу на поверхні підкладки термодинамічний режим може сильно змінюватись, для нього характерні чотири ключові процеси:

1. **Затінення**. Геометрична взаємодія між падаючими адатоми та шорсткістю поверхнею конденсату. Цей ефект є домінуючим при низьких температурах

підкладки T_S і відбувається внаслідок того що молекулярні пучки від джерела випаровувача спрямовані на поверхню підкладки.

2. **Поверхнева дифузія.** Адатоми рухаються по поверхні підкладки та на міжфазних границях, зокрема, на міжзерених границях. Даний процес має сильну залежність від температури підкладки $T_{під}$.

3. **Об'ємна дифузія.** Рухливість молекул в об'ємі зерен, процес домінує при високих $T_{під}$.

4. **Перекристалізація**. Фазовий перехід, як повна зміна орієнтації кристаліта. Проявляється при перколяційному переході, великих товщинах плівки та високих температурах підкладки $T_{під}$.

Для більшості металів та діелектриків, енергія активації дифузії залежить від температури топлення матеріалу $T_{топ}$. У різних температурних діапазонах слід очікувати домінування того чи іншого процесу. Вперше дану проблематику зауважили Мовчан та Демчишин [4-6] в плівках металів товщиною 100 нм. Згідно [4, 6] процесом реструктеризації конденсату на поверхні діелектричної підкладки можна керувати через температурні зони (рис. 1.4.):

1. **Перша температурна зона** $T_{під} < 0{,}3T_{топ}$ (характеризується низькою рухливістю атомів, адатоми прилипають до місця приземлення на поверхні підкладки, в результаті формується дрібнокристалічна, пориста плівка конденсату);

2. **Друга температурна зона** $0{,}3T_{топ} < T_{під} < 0{,}5T_{топ}$ (поверхнева дифузія виникає при енергії активації 0,1-0,3 eV, спостерігається колоноподібний ріст плівки конденсату);

3. **Третя температурна зона** $T_{під} > 0{,}5T_{топ}$ (виникає об'ємна дифузія при енергії активації більшій 0,3 eV, в результаті формується); формуються плівка з великих одновісних кристалітів.

В подальшому модель температурних зон уточнювалась. Зокрема в [5] при досліджені структури тонких плівок золота осаджених на діелектричну підкладку було виділено чотири температурні зони. При низькій температурі підкладки $T_{під}$, яка відповідала критерію $T_{під} < 0{,}1\,T_{топ}$, спостерігався режим різкоохолодженної конденсації ("quench deposited"). Режим "quench deposited" використовують для

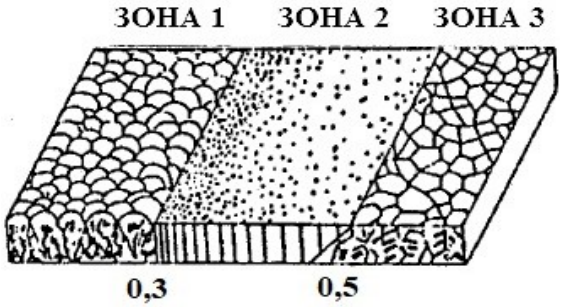


Рис. 1.4. Температурні зони формування конденсату плівки [4-6].

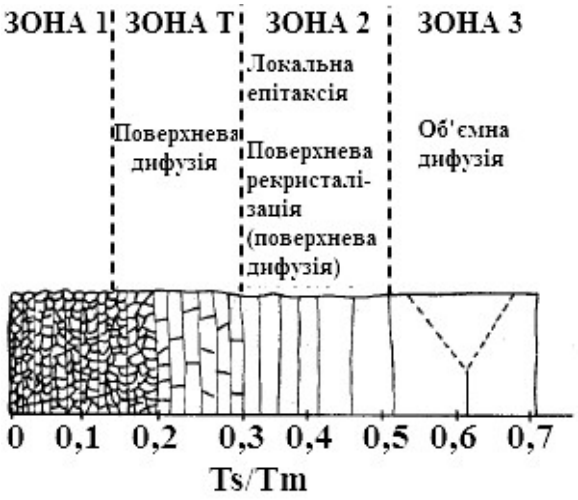


Рис. 1.5. Структурні зони згідно Ґровенора (Grovenor) [7].

фундаментальних досліджень проблем надпровідності, локалізації та квантового фазового перенесення. Одним із недоліком “quench deposited” є виникнення метастабільних станів, які сильно впливають на кінетичні явища в конденсатах. Проте рентгенівські і електронно-мікроскопічні дослідженя “quench deposited” плівок Au, Cu, Ag, Pb та Cs товщиною більшою 10 нм вказують на їх стабільну, полікристалічну структуру [5]. Критична товщина формування полікристалічної структури має сильну залежність від природи матеріалу і може змінюватись в широкому діапазоні товщин.

На сьогодні опис росту плівок металів на поверхні діелектрика здебільшого здійснюється на основі моделі Ґроновера [7] (рис. 1.5), доповненій висновками [5], в яких виділено роль домішок у конденсованій плівці. Домішки сильно впливають на термодинаміку росту плівки та сприяю формуванню переважаючих дрібнозернистих структур.

Із підвищенням температури підкладки з наявністю 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 дозволяє зробити висновок, що пошаровий ріст плівки забезпечується конденсацією матеріалу на підкладках, температура T_s яких не

перевищує 0,1 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 [8], а в подальшому методика отримала широке використання і розвиток у багатьох інших дослідженнях [5, 9-20]. Зменшення швидкості конденсації до малих величин дозволяє підвищити величину T_s для отримання пошарового росту плівки (цей висновок випливає з даних [7]).

Узагальнення гомологічних моделей структурних зон з точки зору фізичних процесів зародження та росту плівки металу має фундаментальну цінність для керованого формування плівок із заданою структурою та електрофізичними властивостями. Чистота вакуумних умов є визначальною для формування таких систем. В умовах високого вакууму ($P \sim 10^{-4}$ Па) поширеному у виробничій галузі, швидкість молекул залишкових газів води, вуглеводні і т.д. стикаються з поверхнею підкладки і по швидкості осадження, відповідають швидкості осадження плівки металу. При тиску $P \sim 10^{-4}$ Па молекули залишкового газу формують на поверхні підкладки один моношар молекул за 1 с. Домішки, чи то внаслідок присутності на поверхні підкладки, чи в результаті випаровування з джерела металу або із залишкового газу вакуумної системи, відіграють критичну роль при формуванні та рості плівки металу, оскільки вони можуть виступати додатковими центрами конденсації. Вплив домішок подібний до ефекту впливу температури підкладки, оскільки приступність домішок на поверхні підклади змінює поверхневу енергію на всіх стадіях зародження та формування плівки металу. Домішки, які є не розчинні в об’ємі конденсату, локалізуються на міжзерених границях та поверхні плівки. При критичній концентрації домішки формують так званий “пасивуючий шар”, який є джерелом вторинного зародкоутвореня, а нерозчинювані домішки локалізуються на між фазних границях. Значні концентрації домішок можуть проявляти себе по аналогічній дії до низьких температур підкладки. В результаті, структурні зони зміщені по осі $T_{під}/T_{топ}$ в область дрібнокристалічної, пористої структури. В [3]

представлена структурна модель плівки сформованої без присутності домішок та з високою концентрацією домішок (рис. 1.6.). Домішки зміщують умови формування плівки металу в область більш дрібнозернистої структури з високою концентрацію пор в системі. Збільшення температури підкладки за наявності домішки чи бруду, перешкоджає процесам коалесценції металевого конденсату. Тому, структура плівки металу залишається полікристалічною, на противагу вакуммно чистих систем, для яких має місце перехід до монокристалічного режиму формування.

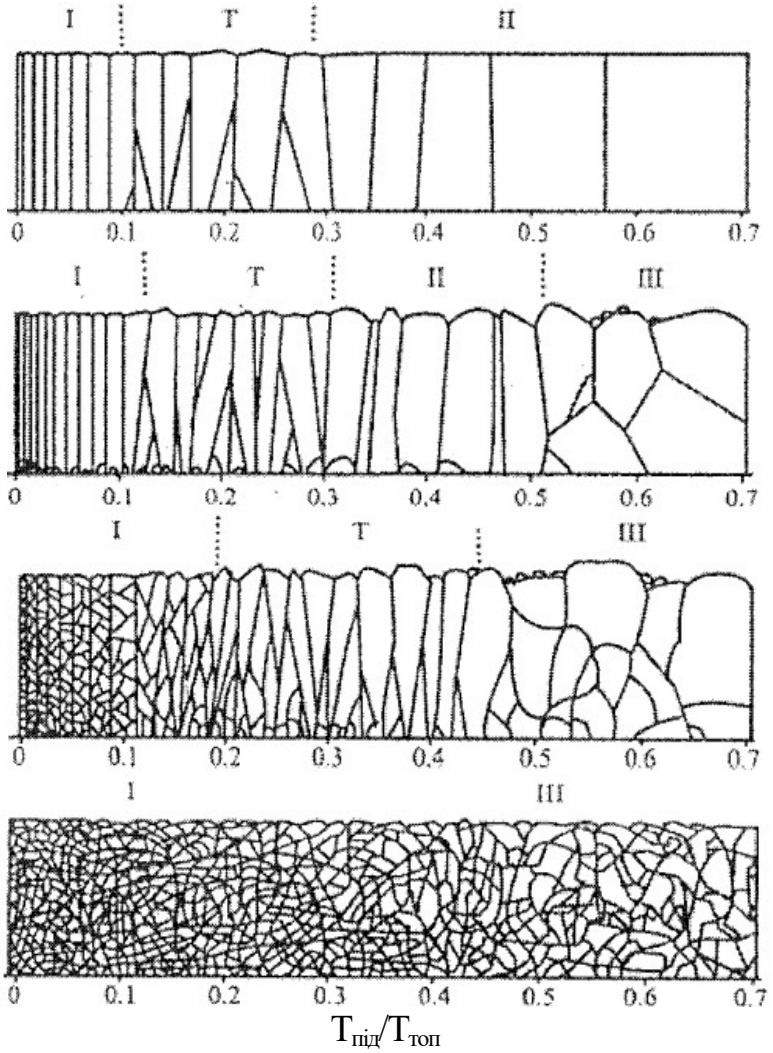
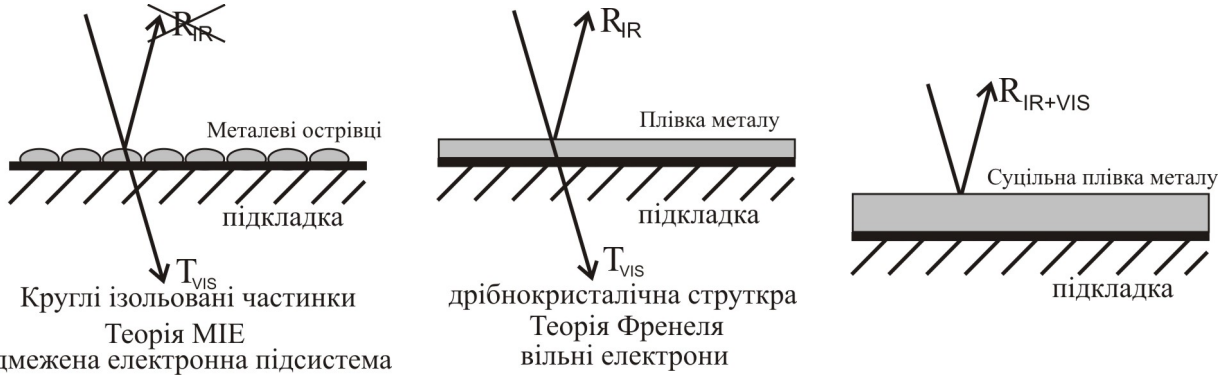


Рис. 1.6. Структурна модель плівки без домішок (а), при низькій (б), середній (с) та високій (д) концентрації домішок в плівці металу.

Аналіз особливостей впливу структури плівки металу з огляду її оптичних властивостей, відокремлю три основних розмірних діапазона, розглянемо їх. На початковій стадії формування металевої плівки на поверхні аморфної діелектричної

підкладки пари металу конденсується на центрах кристалізації підкладки, в результаті формується острівціва, сдиспергована плівка металу, що характерно механізму Фольмера-Вебер (*Volmer – Weber mode*). Система зольованих острівці проявляють прозорість для видимого та інфрачервоного випромінювання (рис. 1.7.*а*). При досягненні плівкою товщини перколяції d_c в конденсаті одночасно співіснують дві фази: ізольовані острівці та перколяційний суцільний канал (безмежно великий кластер) з металевим характером провідності. Утворена структура володіє напів-прозорими властивостями (рис. 1.7.*б*), які сильно різняться від диспергованої плівки металу та залежать від низки факторів, конроль яких дозволяє впливати на оптичні характеристики плівки металу. Крім того, при перколяційній товщині d_c електричні та оптичні властивості не залежать від масової товщини плівки, а задаються лише її структурою та фізичною природою конденсату [21]. Досягненні півкою металу товщини суцільності, коли ізольовані кластери відсутні, плівка проявляє високі відбиваючі характеристики та є оптично непрозора (рис. 1.7.*в*). Чіткі розмірні та спектральні межі оптичних властивостей, які відповідають цим трьом розмірним умовам (рис. 1.5), мають сильну залежність від природи матеріалу та технології їх формування (структури) [21].



а) острівцева *б) напівпрозора* *в) непрозора*

Рис. 1.7. Формування плівки металу від острівцевої (а), напівпрозорої (б) та не прозорої (в).

Спостережуваний процес є одним з найцікавіших явищ з точки зору структури, електрики та оптичних властивостей, оскільки фізичні властивості плівки змінюються в широкому діапазоні, при достатньо невеликій зміні товщини плівки металу [1, 3, 21].

1.2. Механізми перенесення заряду в диспергованих металевих системах.

Ранні стадії формування конденсату на поверхні підкладки супроводжується утворенням ізольованих острівці в (див рис. 1.1), в результаті виникає диспергована (гранульована) плівка. Перенесення заряду в такому конденсаті має активаційний характер [14]. Величина електропровідності диспергованих плівок на порядки менша від електропровідность масивних зразків, і звичайно володіє від'ємним температурним коефіцієнтом опору ($\beta < 0$). Згідно моделі Ареніуса електропровідність такої плівки експоненційно залежить від величини оберненої до температури. Це підтверджує термічно активаційних механізм провідності. Енергія активації електропровідності пов'язана з подоланням електроном провідності електростатичного потенціального бар'єру при перенесенні заряду між острівцями. Згідно [16] енергія активації електропровідності гранульованих плівок залежить від середнього радіусу r ізольованого острівця і середньої відстані між острівцями s, а також від відносної діелектричної проникності середовища, в якому перебуває металеві острівці ε_r:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon}\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{2r+s}\right). \qquad (1.5)$$

Експериментальні дані для гранульованих плівок трактуються на основі різних механізмів провідності: термоелектронна, шотківська емісія, тунелювання крізь вакуумний проміжок та пастки на діелектричній підкладці [15]. Відомо [15], що термоелектронна емісія переважає лише тоді, коли проміжок між частинками великий ($s > 10$ нм), а при величинах проміжку $s \sim 2$-5 нм, домінуючим механізмом перенесення заряду є квантово-механічне тунелювання. Струм термоелектронної емісії експоненційно залежить від висоти потенціального бар'єру між частинками. Коли дві частинки розташовані дуже близько одна від одної, висоту бар'єру можна значно знизити перекриванням потенціалів сил відображення, завдяки чому провідність підвищується. При накладанні зовнішнього поля E між частинками (емісія Шоткі) ефективна робота виходу зменшується. Емісія Шоткі призводить до експоненційної залежності електропровідності від величини оберненої температури, взятої зі знаком мінус.

Квантовомеханічне тунелювання передбачає дуже слабку залежність наскрізного струму від температури і експоненційну його залежність від величини оберненої напруженості електричного поля. Тунелювання, як механізм провідності в острівцевих плівках, розглядалося багатьма авторами [15-18]. Тунелювання носіїв заряду можливе як крізь вільний простір між частинками, так і через поверхню підкладки. Робота виходу при тунелюванні через діелектрик є набагато меншою, вона чисельно рівна різниці роботи виходу металу та електронної спорідненості діелектрика. Оскільки, значення величини діелектричної проникності підкладки є великим, то енергія активації в результаті є меншою, ніж у вакуумі. У результаті тунельна провідність через поверхню підкладки повинна бути значно вищою, ніж через вакуумний проміжок.

Термічно збуджене тунелювання електронів крізь потенціальний бар'єр розглядається в моделі Нейгебаура і Вебба [17]. У результатах дослідження електропереносу у плівках платини, золота і нікелю, підтверджено експоненційну залежність провідності від величини оберненої температури. Також встановлено, що при зменшенні розмірів острівців та збільшенні відстаней між ними зі зменшенням товщини плівки величина енергії активації зростає.

В міру збільшення масової товщини дисперсної плівки збільшується концентрація острівців на поверхні підкладки, про що свідчить зменшення величини енергії активації. В подальшому окремі острівці збільшують свої розміри, а проміжки між ними *s* стають дедалі меншими, що призводить до злиття острівців (коалесценція), і утворення при цьому кластерів великих розмірів. Характерною особливістю такої системи кластерів є існування критичної заповненості поверхні підкладки p_c, при якій виникає перший провідний кластер (який контактує з контактними доріжками плівки), а тому виникає канал з металевим (омічним) характером провідності. Область переходу структури плівки від острівцевої до електричносуцільної вважається переходом діелектрик-метал та супроводжується різкою зміною фізичних властивостей плівки, зокрема електричних та оптичних [16-21]. Пояснення закономірностей даного ефекту може бути проведене з допомогою перколяційного підходу [21]. Згідно цього підходу у двовимірній системі, провідність

в перехідній ділянці пропорційна до $(p\text{-}p_c)^{-\gamma}$, де p – ймовірність ступеня заповненості поверхні підкладки металевим конденсатом та p_c – критичне ймовірність ступеня заповненості поверхні підкладки, при якій виникає перший канал провідності. В [22] показано, що товщина плівки d у випадку пошарового формування конденсату (рис. 1.2(c)), пропорційна до p в широкому діапазоні товщин:

$$(p - p_c) \sim (d - d_c), \tag{1.6}$$

де d_c – критична товщина, що відповідає критичному значенню p_c. Тому, в околі переходу метал – діелектрик теорія перколяції для опору R металевої системи дається закономірністю:

$$R \sim (d\text{-}d_c)^{-\gamma}, \tag{1.7}$$

де γ – критичний показник перколяції, величина якого дозволяє прогнозувати режими росту плівки (2D або 3D режими росту [21, 23]).

В роботах Лобба і Франка [24] для двомірних систем та Кіркпатріка [23] для тривимірних систем, досліджено механізми виникнення провідності з допомогою перколяційного підходу [21]. Травені і Марков теоретично розрахували розподіл критичної провідності для двох-мірної перколяції [25]. Дубсон і Гарланд [26] при вивченні електричної провідності для 2D системах встановили значення показника критичної експоненти $\gamma = (1{,}29 \pm 0{,}03)$. Для моделі неперервної перколяції на вузлах показано, що $\gamma = (1{,}34 \pm 0{,}07)$. В [23] для 3D перколяції встановлено, що $\gamma = (1{,}6 \pm 0{,}1)$, а на вузлах надґраток $\gamma = (1{,}5 \pm 0{,}2)$. В [27] проведено експериментальне вимірювання показника перколяції з допомогою фотолітографічного генерування анізотропних мереж, в результаті отримали значення $\gamma = 1{,}3$. В експериментальній роботі [28], де в двовимірному середовищі створювали вільні місця (вакансії) показано, що значення γ знаходиться в інтервалі 1,1-1,6. В [29,30] показано, що γ є універсальним параметром системи для випадку 2D перколяційної структури. Хан та ін [31-32] сформували 2D анізотропну перколяційну систему з діелектричних випадково розподілених еліпсоїдів на тонкій алюмінєвій плівці та підтвердили, що експонента γ незалежить від мікроструктури системи. Універсальність показника критичної експоненти γ експериментально підтверджено в [31-34].

1.3 Формування перколяційної системи в металевих конденсатах.

Перколяційний підхід [21] універсальний модельний підхід до опису широкого класу критичних явищ у диспергованих система. Свій початок дана модель бере з публікацій у 1957 році роботи Броадбента та Хаммерслі [33], які ввели поняття “перколяції” та математично обґрунтували явище класичного перколяційного порогу (percolation threshold). Розвинутий підхід був застосований до ґраткової моделі під час опису потоку рідини через стаціонарне випадково розподілене середовище. Вважалось, що рідина не буде протікати, якщо концентрація активного середовища буде меншою за деяке ненульове порогове значення (percolation threshold). Незважаючи на статистичну природу невпорядкованої системи її властивості описуються дуже чіткими закономірностях [21, 33]. Яскравим прикладом невпорядкованої системи може бути так звана перколяція випадково розподілених вузлів на періодичній двомірній ґратці. На рис. 1.6 приведено серію скінченних квадратних ґраток(50×50), вузли яких представлені квадратами та можуть знаходитися в одному з двох станів: “зайнятими“ (чорні квадрати) або “порожніми” (білі квадрати). Кожен вузол заповнюється абсолютно випадково (ніяким чином не корелює із сусідніми місцями) з імовірністю p або порожнин з імовірністю $(1-p)$. Група s зайнятих вузлів, пов'язаних відстанню між найближчими сусідами, називається перколяційним s – кластером, а кількість порожніх вузлів, які є найближчими сусідами вузлів, що утворюють s – кластер, називається периметром t. Якщо p є малим (скажімо, $p = 0{,}1$), більшість зайнятих вузлів ізольовані або утворюють дуже малі кластери (рис. 1.6 *а*). Із збільшенням заповнення p починають з’являтися все більші і більші комплекси кластерів різних форм (рис. 1.6 *б* - *д*) і при деякому значенню p_c формується кластер, який шириться по всій ґратці (рис. 1.6 *д*). У наближенні нескінченної ґратки таке значення p_c визначається певним числом і називається порогом перколяції p_c, при якому з’являється кластер протяжністю системи ґратки. Результати чисельного розрахунку p_c в роботі Зіффа і Саповала [34] на квадратній ґратці показали, що $p_c = (0{,}592745 \pm 0{,}000002)$. Поріг протікання p_c – це значення, що перебуває між станом з короткодіючим зв’язком (нескінченного кластера не існує) і зв’язком далекої дії (нескінченний кластер існує), в якій власти-

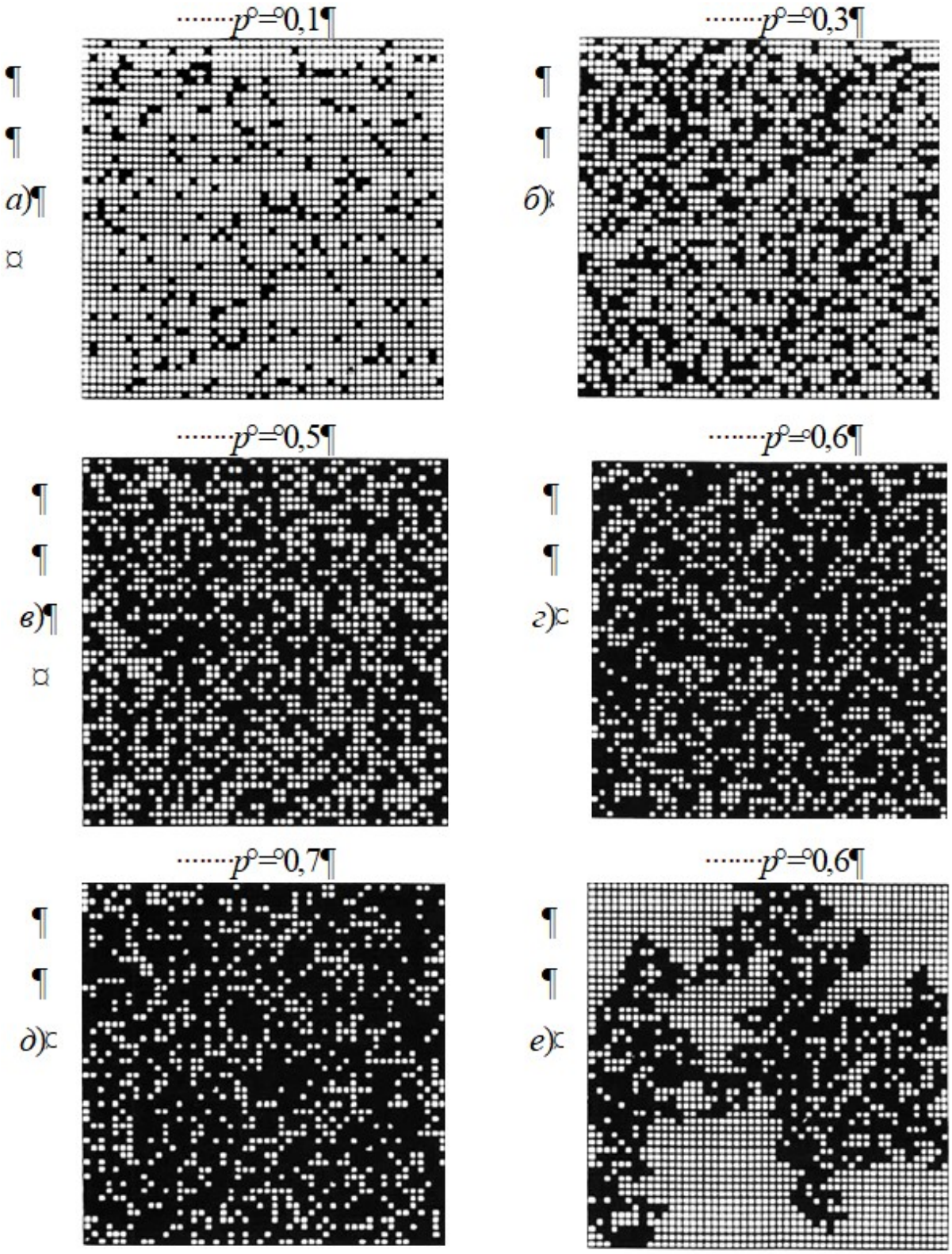


Рис. 1.6. Перколяційні мережі на квадратних ґратках (50 × 50) з різним ступенем заповненості p (p = 0,1(а), p = 0,3(б), p = 0,5(в), p = 0,6(г), p = 0,7(д)). Зайняті та порожні вузли позначені відповідно темними і білим кольором. Неперервний перколяційний кластер виділений окремо при p = 0,6 (е).

вості перколяційної системи несподівано (критично, спонтанно та інше) змінюються, коли ступінь заповнення поверхні підкладки *p* неперервно збільшується

(перколяційний фазовий перехід, який є різновидом фазового переходу другого роду). При досягненні $p > p_c$ нескінченний кластер співіснує з меншими скінченними кластерами, які приєднуються до нього при подальшому збільшенні p. В околі порогу перколяції p_c нескінченний кластер є однорідним з густиною [35]:

$$p_\infty \sim (p - p_c)^\beta, \tag{1.8}$$

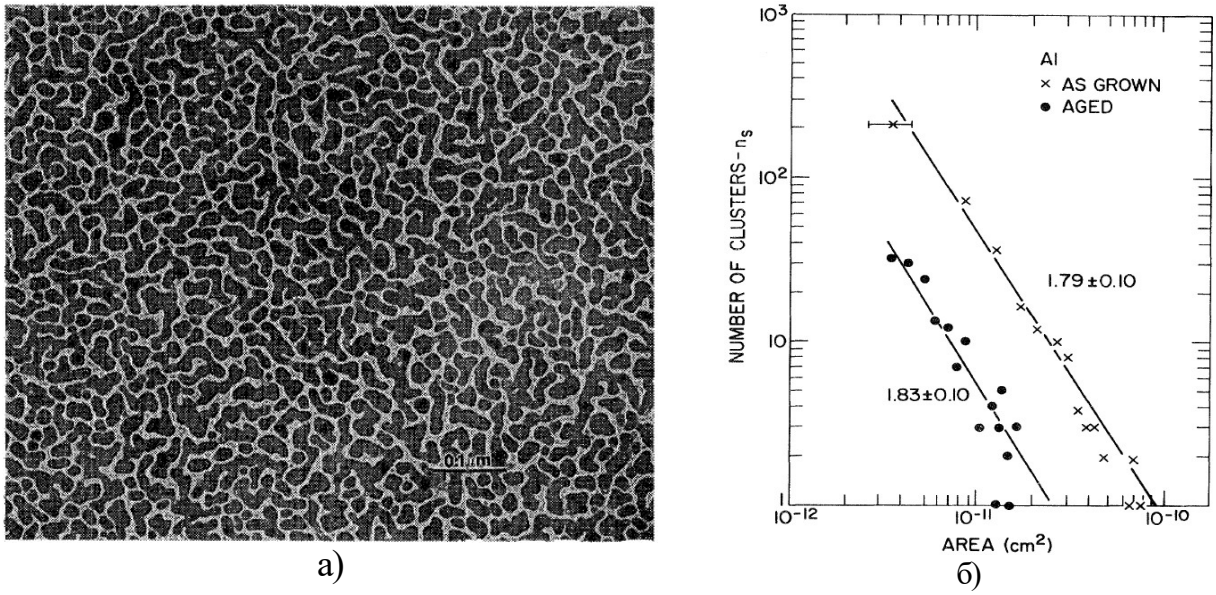
де β – критичний показник структури. Важливі характеристики такої кластерної системи, як і її фізичні властивості поблизу переходу p_c описуються універсальними степеневими функціями з різними критичними показниками (α, β, χ, δ, ν, η), ці показники не залежать ні від типу ґратки, ні від типу моделі, яка їх описує, а задаються лише від просторовою розмірністю [33].

Вивчення статистичних властивостей перколяційних кластерів формує основну частину перколяційних досліджень [33]. Зокрема, інтенсивно досліджуються властивості розподілу кластерів за їх розмірами і геомерією дуже великих кластерів поблизу перколяційного порогу p_c. У розмірній перколяційній моделі [36], дуже великий кластер біля перколяційного порогу можна розглядати в рамках так званої моделі "швейцарського сиру": незважаючи на багато внутрішніх вакансій, загальна форма кластера є близькою до сферичної, схожої на "краплю дощу". Стауффер [36] показа, що поблизу перколяційного порогу p_c число кластерів n_s, що містять s вузлів змінюється по закону:

$$n_s = s^{-\tau} f\left(\frac{s^\sigma}{|p - p_c|}\right), \tag{1.9}$$

де функція f є апроксимацією степеневої залежності $s^{-\tau}$ для кластерів розміром $s_\zeta = |p - p_c|^{-1/\sigma}$. В перколяційному околі, коли $p = p_c$, $f = 1$. В режимі 2D формування кластера теоретичні розрахунки [37] дають граничне значення перколяційних параметрів $\tau = 2{,}05$ і $\sigma = 0{,}4$. Рівняння (1.9) справедливе лише при виконанні критичної умови $(p - p_c)/p_c << 1$, в границі $s \to \infty$. Густина та розподіл кластерів за розмірами, теоретично досліджувався на основі аналізу мікроструктури тонких перколяційних плівок [38]. Підтвердження теоретичних результатів здійснено в роботі [37], де автори, використовуючи методику електронної мікроскопії на просвіт, експериментально досліджували структуру тонких плівок $Al - Al_2O_3$ в околі переходу метал-діелектрик

з часткою металевого покриття порядку $p = 0{,}47$. Показано, що отриманий експериментально розподіл кластерів за розмірами добре описується рівнянням (1.9) з $\tau_s = (1{,}83 \pm 0{,}10)$ (див рис. 1.7 *б*).



а) б)

Рис. 1.7. Мікроструктура тонких плівок $Al - Al_2O_3$ (а) та залежність числа кластерів n_s від їх площі S в логарифмічному масштабі [37].

Подібний результат отримано в роботі [35] для плівок Pb на аморфних підкладках Ge, для яких $\tau_s = 2{,}1 \pm 0{,}2$. В [36] зазначено, що за геометрією кластери великих розмірів далекі від круглої форими, а співвідношення периметра до площі кластера для досліджуваного діапазону розмірів кластерів, що охоплюють більше одного порядку величини, є постійним у межах 20% та добре узгоджується з теорією [21, 36].

Оптичні властивості диспергованих плівок металів в області перколяційного переходу p_c, в першому наближенні, можна пояснити з допомогою моделі "ефективного середовища" запропонованого Ландауером [39]. Запропонований підхід базується на двох основних припущеннях:

(1) розмір металевого зерна (кластера) набагато менший, за оптичну довжину хвилі ($D << \lambda_\omega$);

(2) однорідна (наприклад, еліпсоїдальна чи сферична) форма металевого зерна.

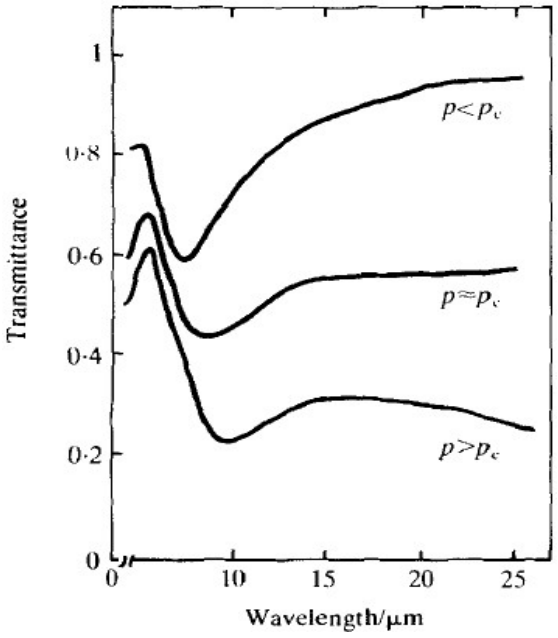
В області перколяційного переходу p_c дані припущення порушуються в силу неправильної форми та структури кластерів. Тому, наближення "ефективного середовища" добре для однорідного режиму ($\lambda_\omega > \xi$), в той час як, у випадку квазісуцільних плівок такий підхід є сумнівний ($\lambda_\omega < \xi$) [39]. Результати

експериментальних досліджень коефіцієнта пропускання $T(\lambda_\omega)$ плівок золота та алюмінію в інфрачервоному діапазоні спектру ($\lambda_\omega > 15$ μм) [39, 40] показали, що оптичні властивості цих плівок визначаються поведінкою вільних електронів, що в свою чергу добре корелює з електрофізичними вимірюваннями при постійному струмі (D.C. current), які в свою чергу визначаються структурою ситеми. Узагальнення отриманих результатів може бути сформульоване у наступних тезисах:

(1) Спектральна поведінка коефіцієнтів відбиття R та пропускання T в околі перколяційного порогу $p = p_c$ є універсальною функцією для будь-яких металів та не залежить від розміру кристалітів D плівки.

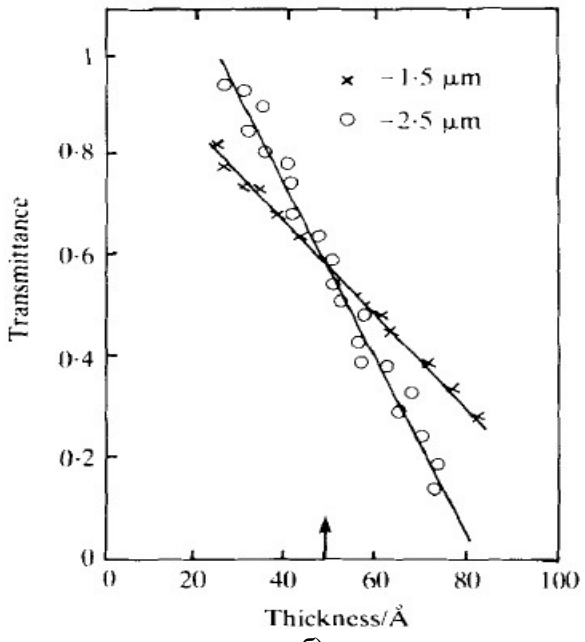
(2) При досягненні перколяційного порогу $p = p_c$, коефіцієнти відбивання R і пропускання T майже не залежать від довжини хвилі λ_ω і володіють майже лінійною поведінкою від p та λ_ω (рис. 1.8 а).

(3) При досягненні перколяційного порогу $p = p_c$ в плівці металу харахтеризується максимальним поглинання (~ 40%), яке проявляє не залежність від довжини хвилі λ_ω.



а)

Рис. 1.8. Залежність коефіцієнта пропускання T плівок від довжини хвилі λ_ω для різних p [21].



б)

Рис. 1.9. Залежність коефіцієнта пропускання T від товщини плівки золота для довжини хвилі $\lambda_\omega = 15$ μм та $\lambda_\omega = 25$ μм. Точка перетину прямих відповідає порогу перколяції p_c [21].

Ягіл і Дойчер [21] запропонували достатньо спрощений феноменологічний підхід на основі мережі з металевих кластерів та змогли пояснити припущення (1) і (2) Ландауера [39]. Суть їх підходу базується на зміні масштабу шкали довжин хвиль, який базується на методиці усередненні. Запропонована процедура зводиться до розбиття області ґратки на квадрати лінійного розміру більшого за сталу ґратки (але менших за кореляційу довжину ξ) та заміні відповідних клітинок на елементи "надґратки".

Зауважимо, що при $p = p_c$ мережа є самоузгодженою у всіх масштабах довжини, тому p залишається незмінним (де p_c в даній задачі є сталою усереднення). Якщо ми досліджуємо квазісуцільну металеву плівку то мікроскопічним масштабним коефіцієнтом довжини ми приймаємо середній лінійний розмір зерна D в плівці. Коли електромагнітна хвиля λ_ω взаємодіє із ґраткою результатом її дії є усереднення по λ_ω (або по $\lambda_\omega/2\pi$, що є оберненою величиною до хвильового вектора k). В результаті, якщо ґратка переважаючи покрита металевою фазою, то система реагує як метал, якщо в переважаючій більшості покрита діелектричною фазою, то система проявляє себе як діелектрик. Нехай металевої фази на поверхні ґратки (p'), відповідно діелектричної фази ($1-p'$), тоді кореляційна довжина в масштабах D та $\lambda_\omega/2\pi$ запишеться:

$$\xi = D(p-p_c)^{-\nu} = (\lambda_\omega/2\pi)(p'-p_c)^{-\nu}, \tag{1.10}$$

звідки можемо показати:

$$p' = p_c + (\lambda_\omega/2\pi D)^{1/\nu}(p-p_c). \tag{1.11}$$

Після переходу до шкали довжин, повна пропускна здатність плівки T є сумою вкладів металевої $T_м$ та діелектричничних T_i підсистем [41]:

$$T = p'T_м + (1-p')T_i. \tag{1.12}$$

Після підстановки (1.7) в (1.8) отримаємо:

$$T = p_cT_м + T_i(1-p_c) + (\lambda_\omega/2\pi D)^{1/\nu}(p-p_c)(T_i-T_м). \tag{1.13}$$

Вираз (1.13) передбачає лінійну поведінку коефіцієнта пропускання T та його незалежність від λ_ω згідно припущень (1) та (2) [39], припущення (3) може бути пояснене причиною виникнення плазмонного коливання в ізольованому кластері [42].

1.4. Вплив поверхневого розсіювання на явищах перенесення заряду в полікристалічних плівках металів

Проблема відмінності електричної провідності металевої плівки від провідності масивного металу вперше була розглянута в роботах Томсона (1901) та Ловелла (1936) [43,44]. Вони виходили з припущення геометричного ефекту, який полягав у обмеженні довжини вільного пробігу електрона λ поверхнями провідника. Згідно моделі Зомерфельдівського металлу, існує зв'язок між питомою провідністю σ_0 та довжиною вільного пробігу носіїв струму у масивного зразку металлу λ_0, на онові якого можна оцінити концентрацію вільних носіїв струму: *n*: $\frac{\sigma_0}{\lambda_0} = \frac{ne^2}{m\langle v\rangle} = \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2 n^{2/3}}{h} = 7{,}1\times 10^7 n^{2/3}$, де $e-$заряд електрона, $h-$стала Планка. Перший послідовний математичний підхід, до опису впливу поверхневого розсіювання носіїв на перенесення заряду в плівці, розвинута Фуксом [43] та Зондгеймером [13]. Розглядаючи плоскопаралельний металевий зразок із Зоммерфельдівським газом вільних електронів, Фукс скориставшись динамічним рівнянням Больцмана з відповідними граничними умовами, які враховували вплив розмірного ефекту, розрахував розмірну залежність питомої провідності металевої плівки σ(*d*). Модель Фукса використана Зондгеймером [13] для розвитку розмірних гальваномагнітних явищ плівок металів. Функція розподілу $f(\vec{p},\vec{r},t)$ дозволяє оцінити число електронів з $\vec{p}$ в точці простору $\vec{r}$ в момент часу *t*:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} - \dot{\vec{r}}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \dot{\vec{p}}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{p}} f = 0\,. \qquad (1.14)$$

Запишемо відхилення функції $f(\vec{p},\vec{r},t)$ від стану рівноваги $g(\vec{p},\vec{r},t) = f(\vec{p},\vec{r},t) - f_0(E)$, та припустимо, що зіткнення електронів, які вивили їх з стану рівноваги є настільки малими, що процес задовольняє наближення часу релаксації:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{g}{t}\,. \qquad (1.15)$$

В наближенні часу релаксації, для загального випадку, рівняння перенесення заряду можна записати:

$$\left[\vec{v}\cdot\vec{\nabla} + \frac{1}{\tau}\right] g(\vec{v},\vec{r}) = \frac{e}{m}\vec{E}\cdot\vec{\nabla}_v f_0 = e\vec{E}\cdot\vec{v}\frac{\partial f_0}{\partial E}\,, \qquad (1.16)$$

де $\dot{\vec{p}} = -e\vec{E}$ та $\vec{v} = \vec{p}/m$. У випадку застосування рівняння (1.16) до реальних систем швидкість буде пов'язана з імпульсом наступним дисперсійним співвідношенням $v_k = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E_k$, де $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$. Знайшовши функцію розподілу з рівняння (1.16) можна розрахувати густину струму в плівці металу:

$$J(\vec{r}) = -\frac{e}{(2\pi)^2}\int d^3k\vec{v}_k g(\vec{v}_k, \vec{r}). \tag{1.17}$$

Дослідження одношарових та багатошарових плівок в рамках даного підходу, можна здійснити в припущенні, що в кожному шарі існує своя функція розподілу $g^i(\vec{v}, z)$, яка володіє граничними умовами даного шару. Загальний розв'язок рівняння (1.16) для *i*-го шару можна записати в наступному вигляді:

$$g^i(\vec{v}, z) = \frac{e\tau_i}{m}\vec{E}\cdot\vec{v}\frac{\partial f}{\partial E}\left[1 + F^i(\vec{v})e^{-\frac{z}{v_z}}\right], \tag{1.18}$$

де $F^i(v)$ задається граничними умовами шару *i*, який знаходиться між шарами *i*-1 та *i*+1. Подібне наближення застосував Фукс для суцільних плівок (модель плоскопаралельного шару). Най розумніше було б розбити плівку на три області перпендикулярних осі OZ в напрямку товщини плівки металу *d*. Перша область – підкладка ($z < 0$), друга область – плівка металу ($0 < z < d$) та область вакуум ($z > d$). На межі підкладка – плівка ($z = 0$), функція розподілу не повинна мати електронів з швидкостями $v_z > 0$, окрім тих, що відбилися від внутрішньої поверхні. Параметром розсіювання носіїв струму на межі плівка-вакуум є феноменологічний параметр *p* ($0 \le p \le 1$), який називається коефіцієнтом дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму. Веичина *p* є "інтегральною" характеристикою механізмів розсіювання електронів: на поверхневих неоднорідностях, міжзерених границях, домішках, дефектах та інше. Тому, з'ясування переважаючого внеску того чи іншого механізму розсіювання у загальний час релаксації носіїв струму є відкритим питанням. Результат інтегрування виразу (1.17) для випадку одношарової плівки, дається відомою функцією Зондгеймера [43, 45]:

$$\Omega(k) = 1 - \frac{3(1-p)}{2k}\int_1^\infty\left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right)\cdot\frac{1-e^{-kt}}{1-pe^{-kt}}dt, \tag{1.19}$$

де λ – середня довжина вільного пробігу електронів, $k = d/\lambda$ – зведена товщина плівки металу. Функція Зондгеймера дозволяє здійснити оцінку розмірної залежності питомого опору $\rho(d)$ або питомої провідності $\sigma(d)$ тонкої електричносуцільної плівки металу:

$$\rho_\infty/\rho = \sigma/\sigma_\infty = \Omega(k), \tag{1.20}$$

де ρ_∞ – питомий опір плівки безмежної товщини ($d \to \infty$), структура якої ідентична структурі досліджуваної плівки. Слід зауважити, що в наближенні класичного розмірного ефекту вважається, що електронна структура металу є аналогічна структурі масивного зразка. В реальних плівках металів, наближення Зомерфельдівського металу, не завжди є коректним, що собливо актуальне для діапазону товщин плівки співмірної довжині хвилі де-Бройля електрона λ_F. Проте підхід Фукса-Зондгеймера виявився дуже корисним при інтерпретації експериментальних даних в наближенні товстих плівок металів ($d >> \lambda$). У рамках класичного розмірного ефекту були отримані розмірні залежності інших кінетичних коефіцієнтів тонких плівок металів: температурного коефіцієнта опору β, постійної Холла R та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. S [45]:

$$\beta/\beta_\infty = F(k), \tag{1.21}$$

$$R/R_\infty = F(k)/\Omega(k), \tag{1.22}$$

$$S/S_\infty = [1 + U\,F(k)]/(1 + U), \tag{1.23}$$

де $F(k) = 1\text{-}[k/\Omega(k)]\cdot\partial\Omega(k)/\partial k$, $U = 2$, β_∞, R_∞, S_∞ – відповідні кінетичні коефіцієнти плівки безмежної товщини ($d \to \infty$). З аналізу розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів тонких плівок металів (вирази 1.26-1.29) видно, що найсильніше розмірний ефект проявляється у змінах питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β (Рис. 1.10), а найслабше для постійної Холла R. Саме тому, при дослідженні властивостей плівок в діапазоні товщин ($d \geq \lambda$) зміни R з товщиною плівки, зазвичай, не враховують. На практиці, більш зручнішими є наближені вирази кінетичних коефіцієнтів, які розглядаються в двох граничних розмірних областях: товстих плівок ($\lambda << d$):

$$\rho/\rho_\infty = \sigma_\infty/\sigma = 1+0{,}375\lambda(1\text{-}p)/d, \tag{1.24}$$

$$\beta/\beta_\infty = 1\text{-}0{,}375\lambda(1\text{-}p)/d, \quad (1.25)$$

$$R \approx R_\infty, \quad (1.26)$$

$$S/S_\infty = 1\text{-}0{,}375\lambda(1\text{-}p)U/[d(1\text{-}U)]. \quad (1.27)$$

та тонких плівок ($\lambda >> d$):

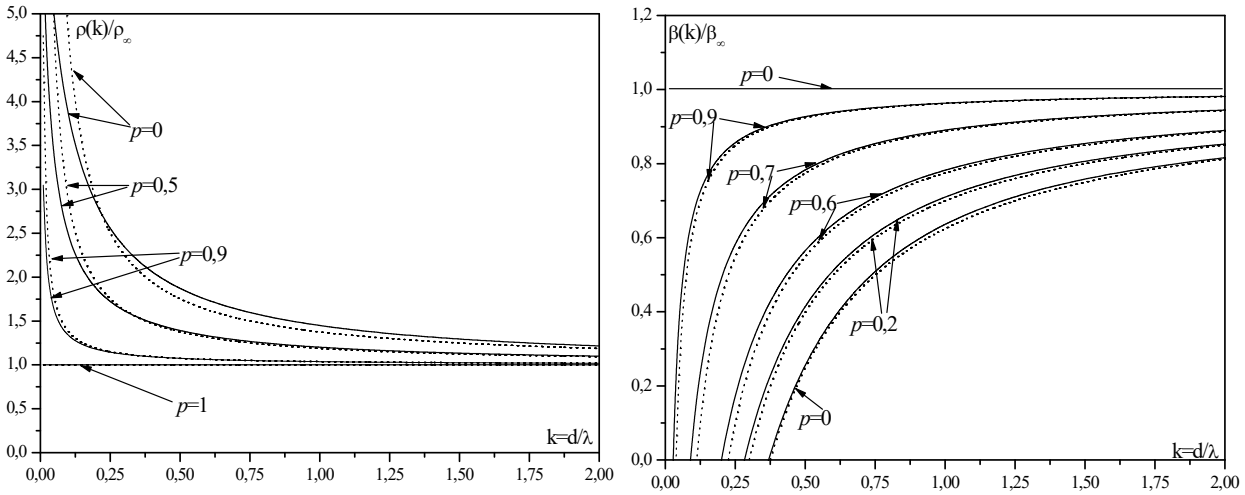
$$\rho/\rho_\infty = \sigma_\infty/\sigma = 4\lambda(1\text{-}p)/[3d(1+2p)\ln(\lambda/d)] \quad (1.28)$$

$$\beta/\beta_\infty = \ln(\lambda/d), \quad (1.29)$$

$$R/R_\infty = 4\lambda(1\text{-}p)/[3d(1+2p)\ln^2(\lambda/d)], \quad (1.30)$$

$$S/S_\infty = \{1+U[\ln(d/\lambda)\text{-}1{,}42]\}/[(1+U)[\ln(d/\lambda)\text{-}0{,}42])]. \quad (1.31)$$

Співвідношення (1.24) – (1.31), з точністю не гіршою за 5%, в діапазоні товщин $d \geq (0{,}1\text{-}0{,}2)\lambda$ добре описують експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів. Аналіз розмірної залежності зведеного коефіцієнта питомого опору (рис. 1.10) вказує та той факт, що у випадку дзеркального розсіювання ($p = 1$) розмірний ефект у зміні питомого опору $\rho(d)$ не



а) *б)*

Рис. 1.10. Розмірні залежності зведених кінетичних коефіцієнтів: питомого опору $\rho/\rho_\infty = f(k)$ (а) та температурного коефіцієнта опору $\beta/\beta_\infty = f(k)$ (б) від $k = d/\lambda$, p – коефіцієнта дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму. Суцільні криві – теоретичні вирази функції Зондгеймера, не суцільні криві – наближені вирази підходу Фукса-Зондгеймера в наближенні товстих плівок (1.11) та (1.12).

проявляється, окрім випадку збільшення внеску поверхневого розсіювання ($p = 0$) розмірний ефект проявляється для ширшого діапазону товщин плівки металу. Аналіз поведінки розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів (1.30) – (1.37) детально обговорено в [45].

На основі сказаного вище введемо поняття залишкової провідності σ_{res}, яка буде фізичною характеристикою впливу поверхневого розсіювання:

$$\sigma_{res} = 1/(\rho(d)-\rho_\infty). \qquad (1.32)$$

Відповідний аналіз залишкової провідності згідно виразу (1.30), показує, що $\rho_\infty\sigma_{res} = 8d/[3\lambda(1-p)] \sim d$. Відповідне представлення $\rho_\infty\sigma_{res}$ згідно даних рис. 1.10 (а) подано на рис. 1.11. Аналіз розмірних залежностей $\rho_\infty\sigma_{res} = \rho_\infty\sigma_{res}(k)$ вказує на те, що

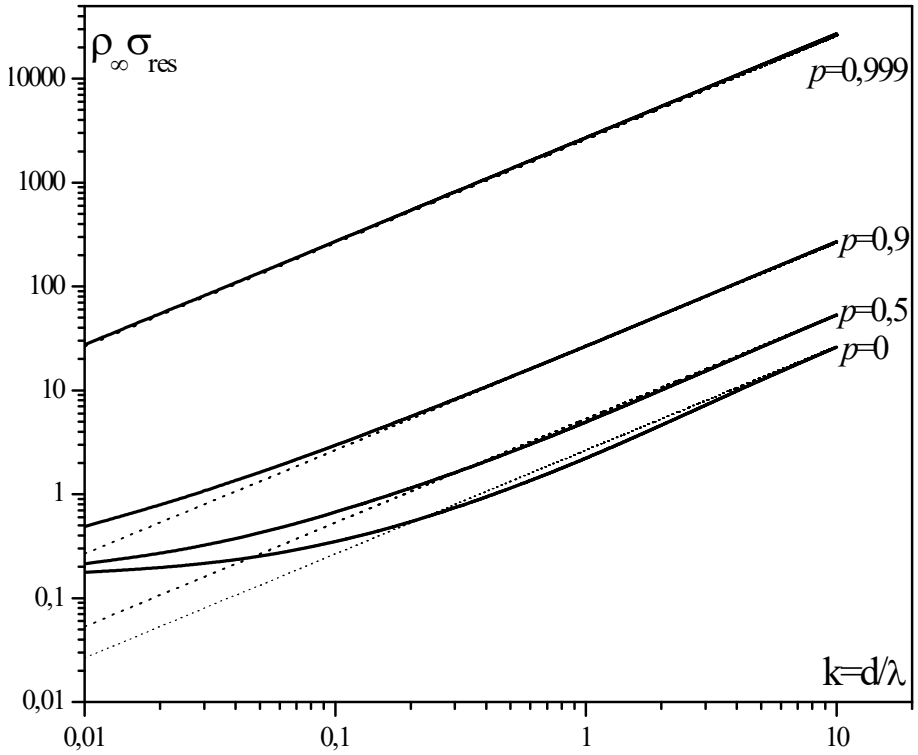


Рис. 1.11 Розмірні залежності $\rho_\infty\sigma_{res} = \rho_\infty\sigma_{res}(k)$, p – коефіцієнта дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму. Суцільні криві – теоретичні вирази функції Зондгеймера (1.19), не суцільні криві – наближені вирази підходу Фукса-Зондгеймера в наближенні товстих плівок (1.19).

зміна коефіцієнта поверхневої дзеркальності p слабо впливає на зміну величини добутку $\rho_\infty\sigma_{res}$, в той час як, величина нахилу кривої (показник степеня товщини плівки металу) залишається майже незмінним та близьким до одиниці в широкому діапазоні товщин плівки.

Подальший розвиток підходу Фукса-Зондгеймера передбачає уточнення коефіцієнта поверхневої дзеркальності p. Оскільки умови розсіювання поверхнею плівки, що прилягає до підкладки, повинні відрізнятися від умов розсіювання поверхнею, яка перебуває у контакті з вакуумом, Лукас [46,47] запропонував два незалежні коефіцієнти поверхневого розсіювання p та q. У роботах Гріна і о'Доннела

[48,49] розглянуто випадок розсіювання носіїв струму в плівці локалізованими поверхневими зарядами і зроблено висновок, що розсіювання є анізотропне та залежить від кута падіння. Існування залежності коефіцієнта дзеркальності поверхневого відбивання від співвідношення між довжиною хвилі де-Бройля електрона і параметрами неоднорідностей поверхні підтверджено в [50]. У роботах Котті [51] та Соффера [52, 53] було пояснено існування кутової залежності p. Зокрема в роботі [52] отримано вираз, що відображає зв'язок між p і кутом падіння електрона на поверхню плівки. Він також показав [53], що параметр дзеркальності p різко зменшується, коли величина поверхневих неоднорідностей стає сумірною довжині хвилі де-Бройля носіїв струму. Більшість авторів намагались вникнути в природу параметра p та постаратись виділити її складові, з метою відокремлення окремих внесків від конкретних механізмів розсіювання, проте вагомого результату на цьому шляху не було досягнуто [45].

Реальна плівка металу за звичай полікристалічна, лінійні розміри кристалітів з яких вона складається, є сумірними з середнім вільним пробігом електронів λ, тому зерномежове розсіювання є додатковим джерелом розсіювання електронів. Одна з перших моделей, яка постаралась описати внесок меж кристалітів у сумарне розсіювання електронів була модель, створена Майадасом і Щацкесом (MS) [54,55]. Припускається, що плівка складається з одного шару кристалітів рівних розмірів з контактуючими межами між ними, перпендикулярними до зовнішніх паралельних площин, які обмежують плівку (рис.1.12 *а*). Для характеристики меж зерен вводиться потенціал δ-функції, причому вважається, що розсіювання електронів відбувається лише на межах, перпендикулярних до вектора електричного поля $\overline{E}$. Приймається, що зернограничне розсіювання відбувається одночасно з об'ємним та незалежно від нього. У результаті Маядас і Шацкес отримали загальне співвідношення для питомого опору полікристалічної плівки:

$$\frac{1}{\rho(d)} = \frac{1}{\rho_g} - \frac{6(1-p)}{\pi k \rho_0} \int_0^{\pi/2} d\Phi \int_0^{\infty} dt \frac{\cos^2 \Phi}{H^2(t,\Phi)} \left(t^3 - t^2\right) \frac{1 - \exp\left(-\left[ktH(t,\Phi)\right]^{-1}\right)}{1 - p\exp\left(-\left[ktH(t,\Phi)\right]^{-1}\right)}, \quad (1.33)$$

де $H(t,\Phi)=1+\alpha/\left(\cos\Phi\sqrt{1-t^2}\right)$, $a=\lambda_0 r/D(1-r)$ – структурний параметр, де D – середній діаметр зерна; r – коефіцієнт зернограничного розсіювання на границях зерен, що залежить від типу границь та наявності домішок на них ($0\le r\le 1$); λ_0 – довжина вільного пробігу носіїв струму в монокристалі; ρ_0 та ρ_g – питомі опори монокристалічного та полікристалічного (фонони, точкові дефекти і межі зерен) масивних зразків відповідно; Φ – параметр, що описує кут падіння електрона на межу зерна. В граничному випадку безмежнотовстої плівки ($d >> \lambda$) було отримано вираз:

$$\sigma_\infty/\sigma_0=\rho_0/\rho_\infty\approx f(\alpha), \qquad (1.34)$$

де $f(\alpha)$ – зернограничная функція:

$$f(\alpha)=1\text{-}1{,}5\alpha+3\alpha^2\text{-}3\alpha^2\ln(1+1/\alpha), \qquad (1.35)$$

графік якої подано на рис. 1.12 *в*.

Оскільки порівняння виразу (1.39) з експериментальними результатами досить складне, багато авторів намагалися отримати наближені вирази, зручні для даної процедури. Розвиток модельних уявлень про внутрішній розмірний ефект висвітлено в роботах Варкуша [56-59] та Тельє-Тосе-Пішара (ТТР) [60-69 та ін.]. Зокрема ними було використане припущення про можливість опису зерномежового розсіювання за допомогою методу, запропонованого Котті для розсіювання носіїв зовнішньою поверхнею [51]. Котті здійснив уточнення моделі поверхневого розсіювання Фукса-Зондгеймера з допомогою імовірнісного опису послаблення інтенсивності електронної хвилі при багатократному відбиванні від зовнішніх поверхонь плівки.

Тельє, Тосе і Пішар [60-69] розрахували параметри електроперенесення в полікристалічних плівках у припущені, що кристаліти ростуть у вигляді кубів, які щільно прилягають один до одного (рис. 1.12 *б*). У роботі [69] було розвинуто модель ефективної довжини вільного пробігу, а в [60] – ізотропного розсіювання. У моделі Т-Т-П зроблено висновок про відсутність температурної [62] та енергетичної залежності [63] коефіцієнта зерномежового розсіювання *t*. Відхилення реальної форми кристалітів у плівці від кубічної форми проаналізовано в [65] та показано, що відхилення реальної огранки кристалітів від кубічної слабо впливає на поздовжні ефекти (питому електропровідність, температурний коефіцієнт опору, термо-е.р.с.), а

від так на *t*. Вирази для електропровідності плівок металів із формозмінною текстурою отримано в [70, 71].

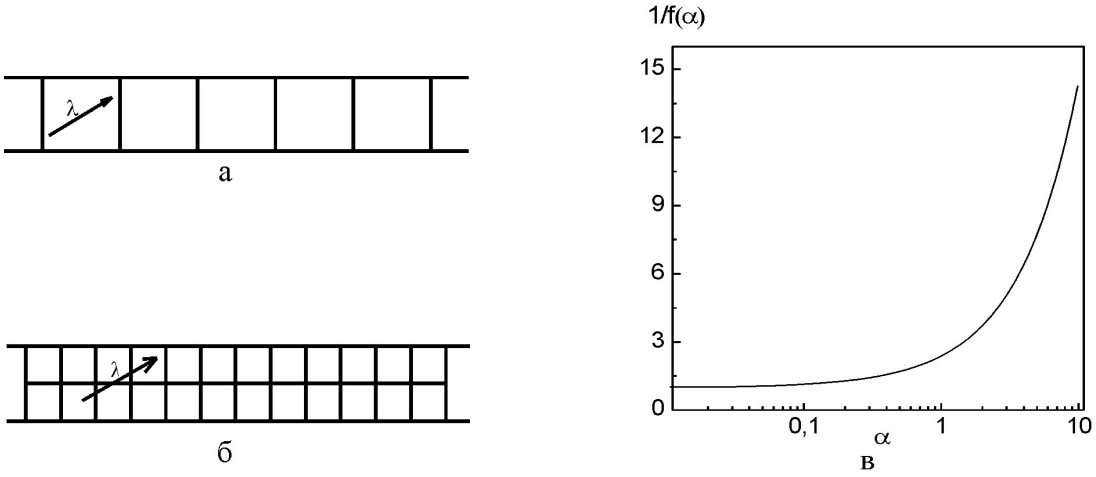


Рис. 1.12 Модель плоскопаралельної плівки: (*а*) *моноблочна за товщиною плівка; (б) дрібнокристалічна плівка та* (*в*) *графік зерномежової функції f*(*α*) (*1.10*).

У межах перелічених моделей внутрішнього розмірного ефекту отримано ряд виразів для оцінки кінетичних коефіцієнтів, зручних для пояснення експериментальних результатів. Для цього, провівши виміри відповідного кінетичного коефіцієнт $\rho(d)$ або $\sigma(d)$, товщину плівки d, середній лінійний розмір зерен D, здійснюють апроксимацію розмірної залежності відповідним наближеним виразом, де в якості підгоночних параметрів виступають: параметр дзеркальності поверхневого розсіювання p, коефіцієнт зерномежового розсіювання r або t – імовірність зерномежового тунелювання (для теоретичних підходів Т-Т-П [66]) та середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному кристалі λ_o. Проте, як слушно зауважено в [45], вирази теорій Майадаса-Шацкеса, Варкуша та Тельє-Тосе-Пішара достатньо коректно описують лише властивості суцільних полікристалічні плівки відносно великої товщини ($d \geq \lambda$). В області малих товщин ($d < \lambda$) згадані підходи не працюють і дають фізично не коректні результати. Однією з причин такого відхилення є відмінність реальної будови поверхні полікристалічної плівка в порівнянні з моделлю плоскопаралельного шару, оскільки за звичай на поверхнях знаходяться неоднорідності більших розмірів, ніж прийняті за основу моделі Фукса неоднорідності атомного масштабу. Спроба вирішити дану проблему проводились

різними дослідниками. Найбільш відомі з них є моделі Намба [72] та Віссмана [73, 74].

1.5. Вплив поверхневих неоднорідностей на явища перенесення заряду в тонких плівках металів

Поверхневі неоднорідності виявляють інший вид впливу на провідність тонкої плівки металу, який не включений в коефіцієнт поверхневої дзеркальності. Поверхневі неоднорідності формують так звану плівку неоднорідної товщини. В результаті оцінка провідності тонкої плівки передбачає включення обох цих ефектів. Послідовна модель плівки з поверхневими неоднорідностями була розвинута Намбом [72] та Віссманом [73-74], які у своїх підходах відійшли від моделі плоскопаралельного шару, оскільки реальна плівка металу лише при великих товщинах d може вважатись плоскопаралельним шаром. У випадку полікристалічної плівки припущення плоскопаралельного шару можливе, якщо товщина плівки значно перевищує середні лінійні розміри кристалітів D ($d >> D$). Наявність на поверхні плівки макроскопічних виступів та заглибин співмірних з D накладають свій додатковий вклад у перенесення заряду, що особливо актуальне, для товщин d співмірних з D та λ. Намба розглянув плівку з одномірними неоднорідностями товщини, при цьому вважав, що неоднорідності товщини розподілено в напрямку протікання струму за гармонічним законом. Локальну товщину плівки $d(x)$ в напрямку протікання струму x можна записати у наступному вигляді (рис. 1.13):

$$d(x) = d_{\text{сер}} + h\sin(2\pi x/L), \tag{1.36}$$

де $d_{\text{сер}}$ – середня товщина плівки; h – параметр неоднорідностей товщини плівки (має сенс середньої амплітуди відхилення товщини плівки від $d_{\text{сер}}$); L – період повторюваності макроскопічних неоднорідностей товщини в напрямку осі OX. Скориставшись виразом (1.42), середнє значення питомого опору плівки товщиною d можна розрахувати з виразу:

$$\frac{\rho}{\rho_\infty} = \frac{d_{сер}}{L}\int_0^L \frac{\rho(d(x))}{d(x)}\,dx\ , \tag{1.37}$$

де ρ_∞ – питомий опір плівки безмежної товщини (при цьому $d >> h$); $\rho(d(x))$ – локальний питомий опір плівки в точці x, для якої товщина $d = d(x)$.

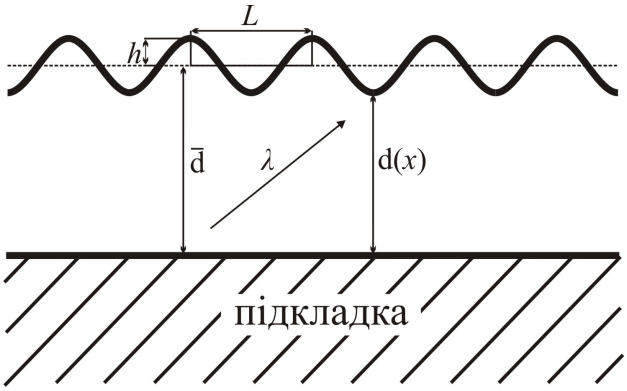


Рис. 1.13. Модель плівки металу Намба [72].

Співставлення експериментальних даних з (1.20) проводять шляхом підбору h, який виступає в якості підгоночного параметра. Залежність $\rho = \rho(d)$, обчислена з допомогою (1.20) в області великих товщин $d >> h$ співпадає з теоретичною кривою Фукса-Зондгеймера, а при $d \approx h$ ця залежність прямує до нуля швидше, ніж передбачено теорією Фукса-Зондгеймера. При $d < h$, $\rho \to \infty$, що не суперечить результатам експерименту. Омічна електропровідність плівки стає помітною при певній критичній товщині, яка відповідає переходу до електричносуцільних плівок. В наближенні великих товщин $d >> \lambda$ вираз (1.37) можна звести до вигляду:

$$\rho(d) = \rho_\infty \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{3\lambda(1-p)}{8d} \left[1 - \left(\frac{h}{d} \right)^2 \right]^{-1} \right], \qquad (1.38)$$

який при $h << d$ переходить у відомий нам із теорії Фукса-Зондгеймера вираз для питомого опору в наближенні великих товщин (1.11).

Зауважимо основні упущення підходу Намба:

1. Моделювання неоднорідностей товщини здійснено спрощеною гармонійною функцією.

2. Моделювання неоднорідностей товщини здійснюється за допомогою одномірної функції і тому теорія не враховує можливих двовимірних ефектів, що проявляються як наслідок нерівномірності $d(y)$ в напрямку перпендикулярному до x.

3. В ділянці дуже малих товщин ($d << h$) теорія не може бути використаною оскільки шар не є суцільним. В провідності такого шару появляються нові механізми переносу заряду (зокрема активаційні). Дана ділянка товщин простягається аж до порогу протікання струму.

Віссман [73, 74] вважав, що сумарний опір плівки металу є сумою трьох джерел розсіювання електронів: розсіюванням на об'ємних неоднорідностях зразка, розсіювання границями кристалітів та розсіювання на поверхневих неоднорідностях. Згідно з його підходом, границі кристалітів є перпендикулярними до поверхні плівки, як це показано на рис. 1.14. Метою моделі Віссмана було представлення нових можливостей з урахуванням впливу неоднорідностей на опір плівки, які усувають недоліки теорії Фукса-Зондгеймера. Відправною точкою моделі є припущення про симетричний розподіл середніх лінійних розмірів кристалітів плівки в околі середнього значення товщини плівки (рис. 1.14). Результати прямих СТМ та АФМ досліджень структури поверхні плівки металу підтверджують такий розподіл поверхневих неоднорідностей.

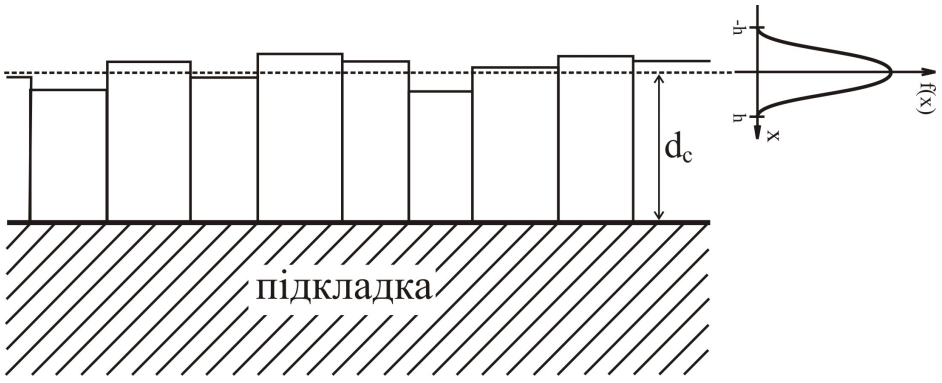


Рис. 1.14. Модель плівки металу згідно моделі Віссмана [73].

Середнє значення питомого опору плівки металу розрахуємо з наступного співвідношення:

$$\rho = \frac{\int \rho(x) f(x) dx}{\int f(x) dx}, \tag{1.39}$$

де x – відхилення товщини плівки від середнього значення d відповідно до рис. 1.14, $f(x)$ – функція розподілу поверхневих неоднорідностей по товщині плівки металу.

Типовим прикладом є квазі-гауссівський розподіл (з повною шириною $2H$, див. рис. 1.14). Інтегрування проводимо по межах від $-H$ до $+H$. Величина H – чисельно рівна максимальному відхиленню поверхневої неоднорідності від серенього значення товщини плівки металу $d_{\text{сер}}$. З рівнянь (1.39) та (1.24) при повністю дифузному розсіюванню електронів поверхнею плівки ($p = 0$) отримуємо вираз для питомого опору плівки Віссмана:

$$\rho(d,\lambda,h) = \frac{\int_{-H}^{+H}\left(1+\frac{3}{8}\frac{\lambda}{d-x}\right)f(x)dx}{\int_{-H}^{+H}f(x)dx}, \qquad (1.40)$$

звідки

$$\rho(d,\lambda,H) = \rho_\infty + \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}\rho_\infty + \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}\rho_\infty \frac{\int_{-H}^{+H}\frac{x/d}{1-x/d}f(x)dx}{\int_{-H}^{+H}f(x)dx} \qquad (1.41)$$

У випадку малих поверхневих шороховатостей $h < d$, вираз $1/(1 - x/d)$ можна розкласти в ряд Тейлора, відповідно:

$$\rho_r = \frac{3}{8}\frac{\lambda}{d}\rho_\infty\left(\frac{H^2}{d^2}G_2 + \frac{H^4}{d^4}G_4 + \ldots\right), \text{ де } G_n = \frac{\int_{-1}^{+1}x^n f(x)dx}{\int_{-1}^{+1}f(x)dx}. \qquad (1.42)$$

Доданок $\rho_{\text{г}}$ можна віднести до питомого опору обумовленого розсіюванням на поверхневих неоднорідностях максимальною амплітудою H. Чисельні значення G_2 і G_4, можуть бути розраховані лише при наявності інформації про функцію профілю поверхневих неоднорідностей. У наближенні квазі-гаусівського симетричного розподілу матимемо, що $G_2 = G_4 = 1$, тоді $\rho_{\text{г}}$ набуде вигляду:

$$\rho_{\text{г}} = 3\lambda\rho_\infty[H^2/d^2 + H^4/d^4 + \ldots]/(8d). \qquad (1.43)$$

До основних упущень моделі Віссмана можна віднести:

1. Використовується спрощений симетричний розподіл товщини плівки в околі середнього значення товщини $d_{\text{сер}}$.
2. Вважається, що границі кристалітів перпендикулярні до поверхні плівки.
3. В ділянці дуже малих товщин ($d < h$) модель Віссмана, подібно до моделі Намба

не може використовуватися оскільки шар металу є несуцільним, а реальна структура плівки далека від моделі плоскопаралельного шару.

Якщо припустити, що функція розподілу поверхневих неоднорідності може бути описана гармонійною функцією, тоді зв'язок між середньою амплітудою поверхневих неоднорідностей h моделі Намба та максимальних відхиленням поверхневих неоднорідностей від середнього значення товщини плівки металу H моделі Віссмана, набуде вигляду: $H = \sqrt{2}\,h$.

Ще одна модель, яка здійснила спробу подолати невирішені труднощі попередніх підходів, до опису впливу поверхневих неоднорідностей та вивченню впливу гранулярної будови плівок на явища перенесення заряду, була модель полікристалічного шару неоднорідної товщини Стасюка З.В-Бігуна М.М. [75-79]. Вважається, що полікристалічна металева система складається з кристалітів, розміщених випадково в шарі неоднорідного перерізу. Амплітуда поверхневих макроскопічних неоднорідностей h співмірна з середнім радіусом зерна D. Підхід базується на припущенні, що в плівці процеси розсіювання є адитивними: в об’ємі матеріалу плівки, зерномежового розсіювання (описуться теоріями внутрішнього розмірного ефекту Майадаса-Шацкеса або Тельє-Тосе-Пішара) та поверхневого розсіювання (описується з допомогою моделі Намба). У результаті було отримано наближений вираз для розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів, придатний для опису експериментальних залежностей [75-77]. Найбільш зручним для прогнозу середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей з розмірних залежностей питомого опору [77]:

$$\rho\left(\mathrm{d}_{\text{сер}}\right) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)}\left[1-\left(\frac{h}{\mathrm{d}_{\text{сер}}}\right)^2\right]^{-1/2}\left\{1+\frac{3\lambda_0(1-p)f(\alpha)}{8\mathrm{d}_{\text{сер}}}\left[1-\left(\frac{h}{\mathrm{d}_{\text{сер}}}\right)^2\right]^{-1}\right\}, \quad (1.44)$$

який в наближенні $h \ll d_{\text{сер}}$ трансформується у вираз теорії Маядаса-Шацкеса [54-55]. Вираз (1.14) був використаний в [80] для пояснення властивостей тонких плівок ванадію та нікелю. Узагальнення результатів розрахунків, виконаних в [75-79], та їх порівняння з висновками попередніх теоретичних моделей проведено в [81]. У роботах [82, 83] також використано подібні модельні уявлення про перенесення

заряду в плівках з макроскопічними поверхневими неоднорідностями. Зауважимо, що модель полікристалічного шару неоднорідної товщини [75-79] виявилась узагальнюючою моделлю до опису явищ перенесення заряду в полікристалічних зразках в рамках класичного розмірного ефекту. З іншої сторони даний підхіє дозволяє оцінити явища перенесення заряду в полікристалічних плівках металів, середні лінійні розміри кристалітів D яких змінюються у процесі формування плівки металу (за звичай із ростом товщини плівки спостерігається тенденція до збільшення D) [84].

Зауважимо, що в усіх розглянутих вище класичних модельних підходах пояснення розмірнозалежних кінетичних ефектів проводиться у припущені, що всі механізми релаксації носіїв є адитивні, тим самим стверджується справедливість правила Маттісена. Ці теорії, також, справедливі при відсутності впливу розмірного квантування на електронний енергетичний спектр низькорозмірного зразка, що накладає особливі обмеження їх використання в ультратонких металевих плівках, де проявляється балістичне перенесення заряду.

1.6. Балістичне перенесення заряду в плівках металів

Розмірний ефект визначає режим перенесення електронів у низькорозмірних системах при низьких температурах (див. таб. 1.1).

Таблиця. 1.1 Розмірний коефіцієнти в низькорозмірних системах при низькій температурі

Довжина вільного пробігу	$\lambda = v_F \tau_e$	Довжина хвилі Фермі	$\lambda_F = 2\pi/k_F$
Фазова когерентна довжина	$l_Ф = (D\tau_Ф)^{1/2}$	Термінчна довжина	$l_T = (\hbar D/kT)^{1/2}$
Магнітна довжина	$l_Ф = (\hbar/eB)^{1/2}$	Циклотронний радіус	$l_c = (\hbar k/eB)$

Довжина вільного пробігу електрона λ у виродженому електронному газі, визначається пружним розсіюванням електронів на стаціонарних домішках. В однорідних зразках класичний перенос заряду можна описати локальною провідністю Друде: $\sigma_D = ne^2 l_e/mv_F$, де n – концентрація електронів, v_F – швидкість

електронів на поверхні Фермі та m – ефективна маса електронів. Для двомірного електронного газу, класичний вираз Друде набуває вигляду: $\sigma_D = (e^2/h)k_F\lambda$, де k_F – хвильовий вектор Фермі. Провідність Друде для випадку двомірного електронного газу (2-DEG) в каналі з довжиною L та шириною W відповідно запишеться: $G_D = (W/L)\sigma_D$. Найменший двохмірний канал для якого справедливе співвідношення Друде повен мати розміри не менші λ. Таким чином, вираз для G_D можна розглядати як результат класичного додавання руху на таких ділянках ($\lambda \times \lambda$) в площині $(W/\lambda)\times(L/\lambda)$ (див. рис. 1.15).

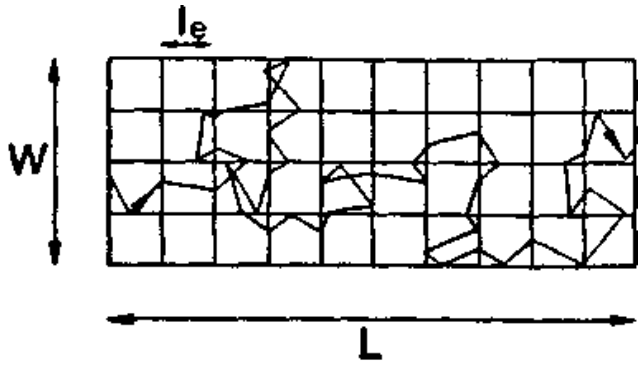


Рис. 1.15. Ідеалізована картина провідності Друде. Дифузійний рух є наслідком рух електронів на віддалях більших за λ ($L >> \lambda$), а балістичний рух відповідно на менших віддалях ($L < \lambda$).

Зрозуміло, що в рамках класичного підходу, будь-якою кореляцією електронів в процесі їх руху нехтуть.

Кореляційні явища мають місце, як результат квантових інтерференційних явищ [85,86], які ведуть до порушення правила Матісена. Інтерференційні ефекти, які виникають на розсіяних електронних хвилях, призводять до зменшення провідності системи, що відомо як явище слабкої локалізації. Передумовою для квантової інтерференції є те, що електрони володіють фазовою когерентністю протягом часу τ_Φ більшого в порівнянні з часом пружного розсіяння $\tau_e = \lambda/v_F$ ($\tau_\Phi >> \tau_e$).

Довжина когерентної фази – це дифузійна довжина, яка задається співвідношеням $l_\Phi = (D\tau_\Phi)^{1/2}$, де $D = v_F\lambda/2$ – константа дифузії. Локалізація є одномірною (1 D), якщо $l_\Phi > W$. Другим ефектом інтерференції є поява універсальних (магніто) провідних флуктуацій (UCF) у малих зразках, викликаних інтерференцією

електронів на різних траєкторіях [87]. Цей ефект має два характерних масштабних параметри: фазову когеретнівсь $l_Ф$ та теплову довжину $l_T = (\hbar D/kT)^{1/2}$.

Класичний вираз $G_D = (W/L)\sigma_D$ перестає працювати в інтервалах довжин менших за значення довжини вільного шляху λ електрона. Тому балі-

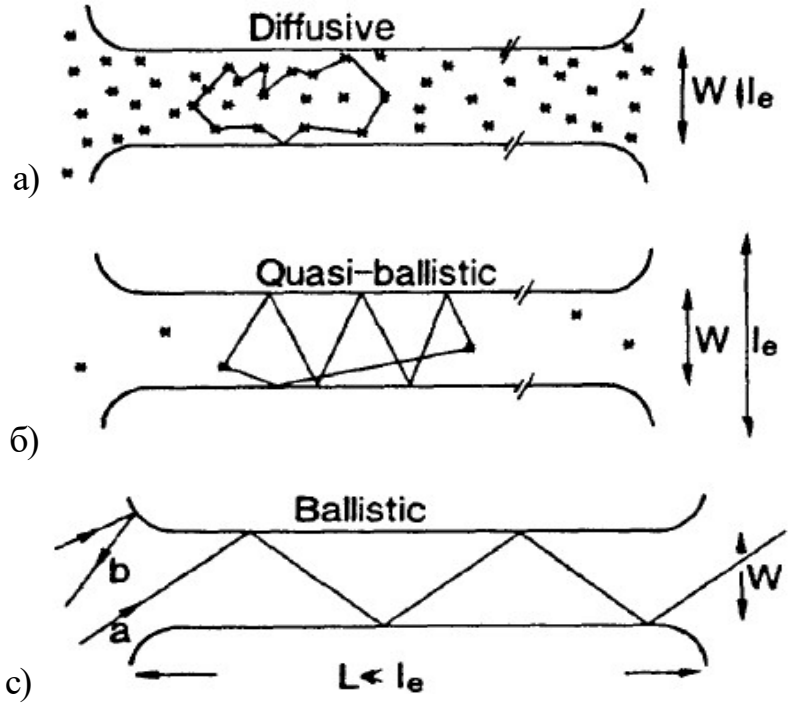


Рис. 1.16. Перенесення заряду в провідному каналі довжиною L та шириною W для трьох режимів руху (а – дифузійному, б – квазі-балістичному та с – балістичному). Замкнені траєкторії, необхідні для слабкої локалізації, проявляються при дифузійному та квазібалістичному режимах. При балістичному перенесенні спостерігаються лише відкриті (а) траєкторії, де опір є геометричним ефектом, який обмежує траєкторію руху (б).

стичний режим перенесення заряду проявлятиметься при умові $L >> \lambda > W$, при цьому електрони рухаються по балістичних треекторіях (без зіткнень) вздовж ширини зразка (W), проте дифузно вздовж її довжиною (L) та повністю балістичний режим перенесення ($\lambda >> W, L$) (див рис. 1.16. с).

1.7. Квантовомеханічні моделі перенесення заряду в металевих плівках

Незважаючи на значні успіхи у вив'чені металевих плівок та їх широке практичне використання в галузях мікро- та наноелектроніки, недавні досягнення у виготовленні атомно однорідних металевих зразків повністю змінили дану галузь досліджень, оскільки вимірювання товщини зразка може бути здійснене з точністю в

декілька атомних шарів. Однією з причин відмінності фізичних властивостей ультратонких плівок металів від їх масивних аналогів обумовлена залежною від товщини електронною структурою. Більш складніші електронні явища можуть виникнути в результаті когерентного зв'язку між електронними станами плівки та електронними станами поверхні плівки металу. В основному енергетичному стані системи із N вільних електронів, зайняті стани можна описати точками всередині сфери у $k-$просторі. Енергія, яка відповідає поверхні цієї сфери, що обмежує всі зайняті стани N вільних електронів, називається поверхнею Фермі. Хвильові вектори, що "торкаються" поверхні цієї сфери, мають довжини рівні k_F, а величина енергії Фермі відповідно обчислюється з виразу: $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$. Кожній трійці квантових чисел в $k-$просторі відповідає елемент об'єму $(2\pi/d)^3$ [88]. Відповідно число дозволених станів або ж число N електронів, що зайняли енергетичні рівні становить: $2\frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/d)^3} = \frac{d^3}{3\pi^2} k_F^3 = N$, двійка відповідає подвійному виродженню енергетичного електронного рівня. Хвильовий вектор Фермі пов'язаний з концентрацією електронів співвідношенням: $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, де $n = N/V = N/d^3$, а енергія Фермі пов'язана з концентрацією частинок n: $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2 n\right)^{\frac{2}{3}}$. Тоді, концентрація частинок в твердому тілі становить: $N = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$. Число енергетичних станів на одиницю енергетичного інтервалу рівне для масивного кристала: $g(\varepsilon) = \frac{dN}{Vd\varepsilon} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ [88]. На основі вище сказаного проведемо аналіз сучасних модельних підходів до пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в режимі балістичного перенесення заряду.

Tesanovich – Jarich – Maekawa (TJM).

Авторами [89,90] розглянуто вплив поверхневого розсіювання на квазі-балістичне перенесення заряду в тонких плівках металів. Вони показали, що повністю квантово-механічний підхід до чистих (монокристалічних) металевих

систем, веде до результатів якісно відмінних від результатів квазікласичних підходів. Для розрахунку провідності плівки металу у випадку розсіювання електронів лише на поверхневих неоднорідностях, нам необхідно знати конкретний розподіл поверхневих неоднорідностей. Для спрощення приймемо, що поверхневі неоднорідності розподілені по поверхні довільним, не корельованим чином, а сааме: $\langle w(\vec{q})w(-\vec{q})\rangle = a^2 h_{RMS}^2$, де $a \sim k_F^{-1}$, h_{RMS} – середнє квадратичне відхилення (RMS) поверхневих неоднорідностей від середньої товщини плівки металу, які можна виміряти з допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ). Залишкову провідність плівки металу σ_{res} почислимо в рамках підходу Кубо, який в наближенні об'ємних дефектів дає класичний Больцманівський результат, якому відповідає наближення товстих плівок ($d >> \lambda$), де $n_c \approx k_F d/\pi >> 1$,

$$\sigma_{res} = \frac{e^2}{\hbar} 6\pi \frac{N_c^3}{k_F^2 h_{RMS}^2} \sum_{n=1}^{N_c} \left(\frac{1}{n^2}\right)\left(1 + O\left(\frac{k_F^4 H^4}{n_c^2}\right) + \ldots\right). \qquad (1.45)$$

Введемо поняття ефективної довжини вільного пробігу для поверхневого розсіювання $\lambda_{res} = 6\pi d\left(\frac{n_c^2}{k_F^2 h_{RMS}^2}\right)\sum_{n=1}^{N_c}\left(\frac{1}{n^2}\right)$, де $\sigma_{res} = (e^2/(\pi\hbar))k_F\lambda_{res}$. Як ми можемо бачити, залишкова провідність визначається найбільшим значенням довжини вільного пробігу $\lambda_{max} = 6\pi\left(\frac{n_c}{k_F h_{RMS}}\right)^2 d$, що відповідає $n = 1$. Як правило λ_{res} значно більше товщини плівки металу d, оскільки $\lambda_{res}/d \sim n_c^2 >> 1$. Для випадку різних підзон n довжина вільного пробігу дається виразом $\lambda_n = \lambda_{max}/n^2$. Як наслідок підзон залежної ефективної довжини вільного пробігу λ правило Маттісена для тонких плівок в режимі сильного поверхневого розсіювання невиконується. Відхилення від правила Маттісена справедливе і для випадку наближення часу релаксації. З фізичної точки зору це означає, що у випадку інших джерел розсіювання, таких як розсіювання на дефектах, фононах чи електрон-електронне розсіювання, сумарний питомий опір не є адитивною величиною, тобто не є сумою всіх компонент розсіювання, внаслідок різної природи цих механізмів розсіювання. У випадку однорідного розподілу розсіюючих центрів, питомий опір системи може бути заданий наступним співвідношенням:

$$\rho = \frac{\pi\hbar}{k_F e^2}\left[\sum_{n=1}^{n_c}\left(\frac{n_c}{\lambda}+\frac{n^2}{\lambda_{MAX}}\right)^{-1}\right]^{-1} = \frac{12909{,}6}{k_F}\left[\sum_{n=1}^{n_c}\left(\frac{n_c}{\lambda}+\frac{k_F^2 h_{RMS}^2}{6\pi d n_c^2}n^2\right)^{-1}\right]^{-1}, \qquad (1.46)$$

де λ – ефективна довжина вільного пробігу для всіх однорідно розподілених центрів розсіювання електронів $\lambda^{-1} = \lambda_{imp}^{-1} + \lambda_{phon}^{-1} + \lambda_{el-el}^{-1}$. У випадку досконалих металевих зразків (монокристалічних), необхідно врахувати інтерференційні ефекти між об'ємним та поверхневим розсіюванням електронів. В цьому випадку в рамках даної моделі і ефективної довжини вільного пробігу отримано наступне співвідношення для зведеної залишкової провідності $\sigma_{res}/\sigma_\infty$:

$$\frac{\sigma_{res}}{\sigma_\infty} = \frac{1}{n_c}\sum_{n=1}^{N_c}\left(1+\lambda\frac{n^2}{\lambda_{\max}}\right)^{-1} = \frac{1}{n_c}\sum_{n=1}^{N_c}\left(1+\lambda\frac{k_F^2 h_{RMS}^2}{6\pi N_c^2 d}n^2\right)^{-1} = \frac{1}{n_c}\sum_{n=1}^{N_c}\left(1+\frac{k_F^2 h_{RMS}^2}{6\pi N_c^2 k}n^2\right)^{-1}. \qquad (1.47)$$

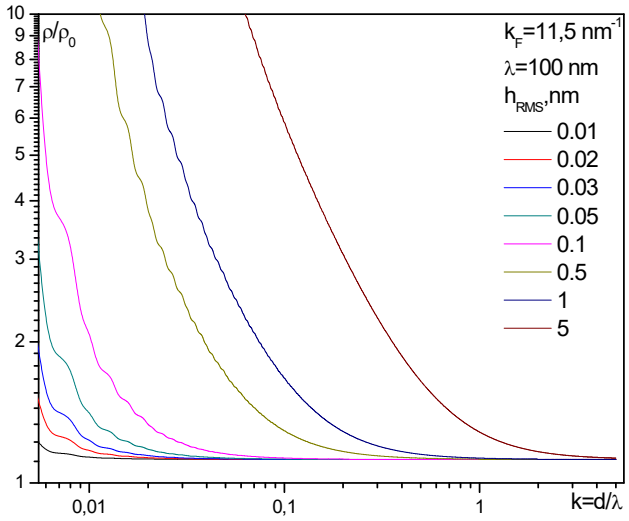


Рис. 1.17. Залежності $\rho/\rho_0 = \rho/\rho_0(k)$ згідно виразу (1.46).

Результат табулювання виразу (1.47) приведено на рис. 1.17. Вираз може бути використаний для аналізу розмірних залежностей залишкової провідності σ_{res} тонких плівок металів. Зокрема, опису переходу від переважаючого поверхневого ($d << \lambda$) до переважаючого об'ємного ($d >> \lambda$)

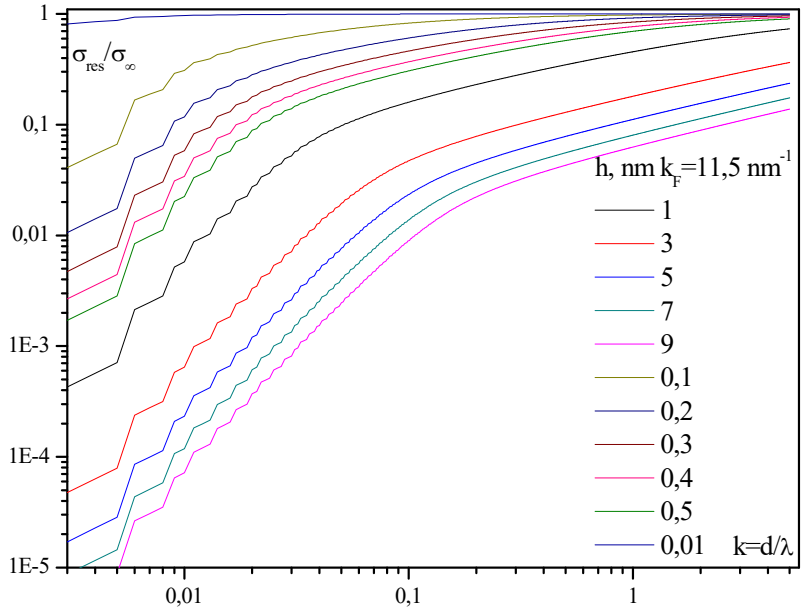


Рис. 1.18. Залежності $\sigma_{res}/\sigma_\infty = \sigma_{res}/\sigma_\infty(k)$ згідно виразу (1.47).

розсіювання, що відповідає переходу від балістичного режиму перенесення заряду ($\sigma \sim d^\alpha$) до класичного ($\sigma \sim d$) (рис. 1.18), тут $\alpha = 2{,}1$. Зауважимо, що величина α не залежить від величини поверхневих неоднорідностей h_{RMS}.

Trivedi – Ashcroft (TA).

В своїй роботі автори [91] поставили за ціль розглянути поведінку електронної системи в тонкій плівці металу та розрахувати провідність такої системи при наявності на поверхні плівки поверхневих неоднорідностей. Розглянемо основі моменти їх підходу. Вважатимемо, що електрон знаходиться в потенціальній ямі з плоскими безмежно високими стінка, в такому разі енергетичний спектр електрона можна описати виразом:

$$\varepsilon_{kn} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2} n^2, \quad n = 1,2,\ldots \tag{1.48}$$

де k – хвильове число, n – номер підзон. Хвильова функцію електрона в плівці товщиною d:

$$\Psi_{kn}(r) = \sqrt{2/\Omega}\sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right)e^{ik\cdot\vec{\rho}}, \tag{1.49}$$

де $\vec{\rho}$ – вектор в площині x-y та $\Omega = Ad$ об’єм плівки. Для хвильових функцій (1.49) густину станів на один спін можна записати наступним чином:

$$g(\varepsilon)=\frac{1}{\Omega}\sum_{(k,n)}\delta(\varepsilon-\varepsilon_{kn})=\frac{m^*}{2\pi\hbar^2 d}\,Int\left[\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \qquad (1.50)$$

В основному стані, загальна електронна густина станів $n=n(\vec{r}\,)$ виражається виразом:

$$n=\frac{2}{\Omega}\int_0^\infty d\varepsilon\, g(\varepsilon)\, f(\varepsilon). \qquad (1.51)$$

У випадку незалежності хімічного потенціалу від товщини плівки (зонна енергетична структкруа аналогічна зонній енергетичні стрктурі масивного зразка), вираз (1.51) після підстановки (1.50) набуде вигляду:

$$\frac{n}{n_0}=\frac{3n_c}{2\kappa}\left[1-\frac{S(n_c)}{n_c\kappa^2}\right], \qquad (1.52)$$

де $\kappa=k_{\mathrm{F}}d/\pi$, $n_{\mathrm{c}}=\mathrm{Int}(\kappa)$, та $S(n_{\mathrm{c}})=n_{\mathrm{c}}(n_{\mathrm{c}}+1)(2n_{\mathrm{c}}+1)/6$, $n_0=k_F^2/(3\pi^2)$ – густина електронних станів у масивному зразку.

Вплив поверхневих неоднорідностей розраховано через внесення в гамільтоніан плоскопаралельної плівки металу додаткового збурюючого потенціалу:

$$V_I(\vec{r})=\sum_{j=1}^{N_i}U(\vec{r}-\vec{R}_j), \qquad (1.53)$$

який в свою чергу призведе до розсіювання електронів між не збуреними енергетичними рівнями. Імовірність такого процесу може бути оцінена в рамках Борнівського наближення:

$$<k'n'\mid W_I\mid kn>=\frac{2\pi}{\hbar}\left[\frac{U_0}{\Omega}\right]^2\left|F_{nn'}(q)\right|^2\delta(\varepsilon_{k'n'}-\varepsilon_{kn}), \qquad (1.54)$$

де

$$F_{nn'}(q)=\sum_{j=1}^{N_i}2\sin\left[\frac{n\pi z_j}{d}\right]\sin\left[\frac{n'\pi z_j}{d}\right]e^{-iq\rho_j}. \qquad (1.55)$$

З метою спрощення розрахунків вважатимемо, що потенціал розсіюючих неоднорідностей описується δ - функцією з амплітудою U_0, відповідно величина часу релаксації електрона в плівці металу матиме вигляд:

$$\frac{1}{\tau_{kn}^l}=\sum_{(\vec{k}',n')}\left\langle\vec{k}'n'\middle|W\middle|\vec{k}n\right\rangle=\frac{1}{\tau_0(\varepsilon_F)}\frac{m+\frac{1}{2}}{\kappa}\ \text{або}\ \frac{\tau_0(\varepsilon_F)}{\tau_{kn}^l}=\left(m+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{k_F d}, \qquad (1.56)$$

де $1/\tau_0 = 2\pi U_0^2 n_i g(\varepsilon_F)$ – розсіювання в масивному зразку з густиною об'ємних центрів розсіювання n_i та $m = \text{int}[(\varepsilon_{kn}/\varepsilon_0)^{1/2}]$. Можливими інтерференційними ефектами, які можуть виникнути в результаті розсіювання електронів між різними енергетичними станами ми нехтуємо.

Провідність плівки металу розрахуємо з рівняння Больцмана [91]:

$$\sigma_{xx}^{I} = 2e^2 \frac{1}{\Omega} \sum_{(k,n)} \upsilon_x^2 \tau_{kn} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{kn}), \tag{1.57}$$

де v_x – швидкість частинок в напрямку протікання струму. Здійснивши інтегрування по хвильвому вектору k електронів та сумування по енергетичних станах n отримано вираз для відносної питомої провідності плівки металу:

$$\frac{\sigma_{xx}^{I}}{\sigma_0} = \frac{n(d)\tau(d)}{n_0\tau_0}, \tag{1.58}$$

де $\sigma_0 = n_0 e^2 \tau_0 / m^*$ – Друде провідність, $n(d)$ беремо з виразу (1.52), $\tau(d)$ з виразу (1.56), де $m = n_c$. Зауважимо, що до аналогічного виразу питомої провідності прийшов Сандомирський [92-93] при аналізі квантового розмірного ефекту в плівках Bi.

Зрозуміло, що оцінку вкладу поверхневих неоднорідностей можна здійснити лише при наявності інформації про конкретний розподіл поверхневих неоднорідностей. Для простоти вважатимемо, що поверхневі неоднорідності слабо впливають один на одного тому поверхневі неоднорідності можна описати з допомогою δ – функції. Якщо вважати плівку металу однорідним по товщині зразком, а відхилення товщини плівки металу від її середнього значення опишемо кеякою величиною δd, яка зодовільняє насупну рівність: $\langle \eta(\vec{q})\eta(-\vec{q}) \rangle \sim (\delta d/d)^2$. Тоді, вираз для питомої провідності плівки металу в присутності лише поверхневих центрів розсіювання набуде вигляду:

$$\sigma_{xx}^{s} = \frac{1}{2} \frac{e^2 k_F}{\hbar} \left[\frac{d_0}{\delta d} \right]^2 \frac{f(n_c)}{s(n_c)} \left[1 - \frac{6n_c}{f(n_c)(\pi\kappa)^2} \right], \tag{1.59}$$

де $f(n_c) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{N_c} \frac{1}{n^2}$, $\kappa = k_F d/\pi$ та $s(n_c) = 3S(n_c)/n_c^3$.

У випадку одночасної присутності об'ємних та поверхневих центрів розсіювання, необхідно провести процедуру сумування всіх внесків у сумарний час

релаксації носіїв струму. Після реалізації цієї процедури питома провідність набуде вигляду:

$$\sigma_{xx}^{I+S} = \frac{e^2 k_F}{\hbar \pi^2} \frac{1}{\kappa} \sum_{n=1}^{n_c} \frac{1 - n^2/\kappa^2}{\left[\frac{2n_c + 1}{k_F \lambda \kappa} + \left[\frac{\delta d}{d_0} \right]^2 \frac{s(n_c) n^2}{3\kappa} \right]}, \tag{1.60}$$

де $\lambda = v_F \tau_0$ – довжина вільного пробігу електрона.

Fishman – Calecki (FC)

Авторами [94-97] розглянуто зміну енергетичного спектру електронів в плівці металу в результаті впливу поверхневих неоднорідностей та здійснено оцінку провідності в рамках загально підходу. Вираз для провідності двох-мірного виродженого електродного газу, в якому частинки пружно розсіюються поверхневим потенціалом U:

$$\sigma = \frac{Sm^2 e^2}{\pi^2 \hbar^6 d} \sum_{v=1}^{N} \sum_{v'=1}^{N} (E_F - E_v)(E_F - E_{v'}) C^{-1}(E_F)_{vv'}, \tag{1.61}$$

E_F – енергія Фермі, N – номер підзони з енергією E_v меншою за E_F, $C^{-1}(E)$ – обернена матриця до матриці C(E), елементи якої визначаються за формулою:

$$[C(E)]_{vv'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k \sum_{k'} \{ \delta_{v,v'} \sum_{\mu} \left| \langle v\vec{k} | U | \mu\vec{k}' \rangle \right|^2 k^2 \delta(E - E_{vk}) \delta(E - E_{\mu\vec{k}'}) - \left| \langle v\vec{k} | U | \mu\vec{k}' \rangle \right|^2 \vec{k}\vec{k}' \delta(E - E_{vk}) \delta(E - E_{v\vec{k}'}) \} \tag{1.62}$$

Запишемо обмежуючий потенціал у формі: $U \approx -Vf(\rho)\delta(z - \frac{1}{2}d)$, тоді:

$$S \left| \langle v\vec{k} | U | v'\vec{k}' \rangle \right|^2 = A_v A_{v'} \int_S d^2\rho e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{\rho}} \langle f(\vec{\rho}') f(\vec{\rho}' + \vec{\rho}) \rangle, \tag{1.63}$$

даний вираз характеризує поверхневу шорохуватість. Якщо Δ описує середнє квадратичне відхилення амплітуди поверхневої шорохуватості і ξ є кореляційною довжиною шорсткостей то автокореляційна функція для ізотропної поверхні може бути записана:

$$\langle f(\vec{\rho}') f(\vec{\rho}' + \vec{\rho}) \rangle = \Delta^2 G(\frac{\rho}{\xi}), \tag{1.64}$$

тепер визначивши $F(q)$, як фур'є образ функції Гріна $G(\rho)$ $S \left| \langle v\vec{k} | U | v'\vec{k}' \rangle \right|^2 = A_v A_{v'} \Delta^2 \xi^2 F(\xi |\vec{k} - \vec{k}'|)$, вираз для провідності редукується:

$$\sigma = \frac{e^2 d^5}{4\pi^6 \hbar \Delta^2} \sum_{v=1}^{N} \sum_{v'=1}^{N} k_v^2 k_{v'}^2 \left(D^{-1}\right)_{vv'}, \tag{1.65}$$

$$k_v = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_F - E_v)}, \tag{1.66}$$

$$D_{vv'} = \frac{d^6 \xi^2 m^2}{4\pi^6 \hbar^4} A_v \int_0^{2\pi} d\Theta \left[\delta_{vv'} k_v^2 \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu F(\xi k_{v\mu}) - A_{v'} k_v k_{v'} F(\xi k_{v\mu}) \cos\Theta \right], \tag{1.67}$$

$$k_{vv'} = \sqrt{k_v^2 + k_{v'}^2 - 2k_v k_{v'} \cos\Theta}. \tag{1.68}$$

Вирази (1.64-1.68) є точними співвідношеннями для провідності плівки металу в рамках Борнівського наближення. Оскільки A_v пропорційне до m^{-1}, тому $D_{vv'}$ та σ кінцево незалежне від маси носіїв струму m. Отриманий висновок, свідчить про те, що нам непотрібно знати масу носіїв струму для апроксимації експериментальних розмірних залежностей питомої провідності.

В наближенні фізичної області, коли ξ є набагато меншим за k_1^{-1}, де k_1 це найбільше значення хвильового вектора на поверхні Фермі. В наближенні $\xi k_1 << 1$, отримаємо $\xi k_{vv'} << 1$ для всіх $vv' \le N$, тоді запишемо $D_{vv'} \approx \delta_{v,v'} \frac{d^6 \xi^2 m^2}{2\pi^5 \hbar^4} F(0) k_v^2 A_v \sum_{\mu=1}^{N} A_\mu$.

Крім того вважаємо, що хвильові функції носіїв повністю обмежуються геометрією плівки (модель частинки в потенціальній ямі безмежної глибини), тоді ми можемо вважати потенціал V нескінченним. Тоді вираз для провідності плівки металу можна записати:

$$\sigma \approx \frac{e^2}{\hbar} \frac{d^5}{2\pi^6 \Delta^2 \xi^2} \frac{\pi}{F(0)} \frac{6}{N(N+1)(2N+1)} \sum_{v=1}^{N} \frac{k_v^2}{v^2}. \tag{1.69}$$

Слід зауважити, що не тільки σ залежна від d, але і N та k_F є функціями товщини плівки. В наближенні $\xi k_1 << 1$, зміна σ від d є нечутливою до конкретного вигляду кореляційної функції поверхневих неоднорідностей. При сталій густині носіїв, коли товщина зростає при сталому N, провідність також зростає. Якщо товщина плівки продовжу зростати, число підзон також росте і збільшується дискретно від N до $N+1$, що в свою чергу веде до дискретного зростання σ з товщиною плівки. Проте передбачені моделюю розриви на експериментальних кривих не спостерігаються, оскільки їх значення є ненабагато більшими за похибку експерименту. Значення $F(0)$ залежить від функції G. Якщо гаусівським розподілом $G(\rho/\xi) = \exp(-\rho^2/\xi^2)$, ми

отримаємо $F(0)=\pi$. У випадку функції експоненціального розподілу $G(\rho/\xi)=\exp(-\rho/\xi)$, отримаємо $F(0)=2\pi$. В наближенні дуже малої кореляційної довжини закон зміни σ від d отримується для довільного опису поверхневої шорсткості і без будь-яких під гоночних параметрів. Розглянемо граничні випадки даної моделі. В рамках даної моделі коли $N=1$ (випадок напівпровідникових плівок), тоді $(k_1)^2=2\pi nd$, де n густина носіїв і ми отримуємо відомий вираз $\sigma\sim d^6$. В іншому граничному випадку коли $N>>1$ (випадок металів) ми маємо $\sigma\sim d^2\left(1-\frac{6}{(3n\pi^5)^{1/3}}\frac{1}{d}\right)$. В даному наближенні отриманий вираз набуває граничний випадок: $\sigma\sim d^{2,1}$. Основною ідеєю роботи є те, що показник степеню в режимі балістичного перенесення заряду змінюється в інтервалі від 2,1 до 6, що відповідає переходу від напівпровідникового типу провідності (що відповідає одному каналу провідності) до металевого (що відповідає безмежному числу каналів провідності) характеру перенесення заряду. В роботі показано, що конкретний профіль поверхневих неоднорідностей має визначальний вплив на хід розмірної залежності питомої провідності тонких плівок металів та формування енергетичних підзон. Знання реального профілю поверхневих неоднорідностей на поверхні плівки металу, природи цих шороховатостей відіграє фундаментальну роль у розсіюванні носіїв струму поверхнею в режимі балістичного перенесення заряду.

SXW та mSXW

Формалізм mSXW [98-105] в рамках багато частинкової квантової теорії базується на моделі Фукса-Зондгеймера. Вважаючи, що коефіцієнт поверхневого розсіювання R залежить від умов розсіювання на поверхні електронами, здійснив його розрахунок з наступного співвідношення:

$$R(k_{||})=\left(\frac{1-k_z Q(k_{||})}{1+k_z Q(k_{||})}\right)^2, \qquad (1.70)$$

де $Q(k_{\|})$ – дисипативна частина енергії електронного газу внаслідок розсіювання електронів поверхневими неоднорідностями; з $(k_z)^2=(k_F)^2-(k_{\|})^2$, де k_F – хвильовий вектор Фермі, $k_{\|}=(k_x,\ k_y)$ – квазіімпульс електрона в площині плівки. Вираз для

провідності плівки металу з урахуванням коефіцієнта відбиття R (1.70) в рамках формалізму mSXW набув вигляду [98]:

$$1-\frac{\sigma(d)}{\sigma_0}=\frac{3}{2}\frac{l}{d}\frac{1}{X_0 N_c}\sum_{n=1}^{N_c}u_n\left(1-u_n^2\right)\frac{\left(1-R(u_n)\right)\left(1-E_d(u_n)\right)}{1-R(u_n)E_d(u_n)}, \qquad (1.71)$$

тут d – товщина плівки металу, l – довжина вільного пробігу носіїв у відсутності поверхневого розсіювання, $u_n = q_n/k_F = \cos\theta_n = n\pi/(dk_F)$, $X_c = dk_F/\pi$, $N_c = \mathrm{int}(X_c)$, де $\mathrm{int}(M)$ – ціла частина величини M, $X_0 = 3[1-(N_c/X_c)^2(1+1/N_c)(1+1/(2N_c))/3]/2$ та $E_d(u_n) = \exp[-d/(u_n l)]$.

Дисипативна функція $Q(k_\parallel)$ містить в собі інформацію про параметри поверхневих неоднорідностей, загальний вигляд якої залежить від конкретного профілю поверхневих неоднорідностей. Для випадку, коли поврехневі неоднорідності задаються Гаусівським профілем $f(x,y) = \delta^2 exp[-(x^2+y^2)/\xi^2]$, дисипативна функція набуває вигляду [102]:

$$Q\left(k_{||}\right)=\frac{\xi^2\delta^2}{2d}\pi\exp\left[-\frac{\xi^2}{4}\left(k_{||}^2+k_F^2\right)\right]\sum_{n=1}^{N_c}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2\exp\left[\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2\frac{\xi^2}{4}\right]I_0\left(\frac{\xi^2}{2}k_{||}\sqrt{k_F^2-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}\right), \qquad (1.72)$$

тут $I_0(x)$ – модифікована функція Бесселя нульового порядку. У випадку експоненціального профілю: $f(x,y) = \delta^2 exp[-(x^2+y^2)^{1/2}/\xi]$, матимемо [102]:

$$Q\left(k_{||}\right)=\frac{2\xi^2\delta^2}{t}\sum_{n=1}^{N_c}\left(\frac{n\pi}{t}\right)^2\frac{E\left[r^2\left(k_{||},q_n\right)\right]}{\left[1+\xi^2\left(k_{||}-q_n\right)^2\right]\sqrt{1+\xi^2\left(k_{||}-q_n\right)^2}}, \qquad (1.73)$$

тут $r^2\left(k_{||}-q_n\right)=\frac{4\xi^2 k_{||}q_n}{1+\xi^2\left(k_{||}+q_n\right)^2}$, $E(r^2)$ – еліптичний інтеграл другого порядку.

Якщо розглянути реальну будову плівки металу, особливо на початкових етапах формування, то поверхневі неоднорідності можуть бути описані в рамках само-узгодженої фрактальної структури. В цьому випадку неоднорідності можна описати трьома незалежними параметрами: середньоквадратичним відхиленням поверхневих неоднорідностей (RMS) δ, латеральною кореляційною довжиною ξ та експонентою неоднорідностей H, яка задає локальну фрактальну розмірність кластера ($0 \le H \le 1$). В цьому випадку дисипативна функція $Q(k_\parallel)$ набуде вигляду [104,105]:

$$Q(H,k_{\parallel}) = \frac{\pi\delta^2\xi^2}{t}\sum_{n=1}^{N_c}\left(\frac{n\pi}{t}\right)^2 \frac{F(1+H,1/2,1;z)}{\left[1+A+\xi^2(k_{\parallel}+q_n)^2\right]^{1+H}}, \qquad (1.74)$$

де $F(a,b,c;z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)}\int_0^1 t^{-1/2}(1-t)^{c-b-1}(1-tz)^{-a}\,dt$, $\mathrm{Re}(a) > \mathrm{Re}(b) > 0$, $A = [1-(1+A k_C^2 \xi^2)^{-H}]$, $k_C = \pi/a_0$.

Формаліз mSXW шляхом квантово-механічного уточнення виразів моделі Фукса-Зондгеймара здійснив спробу передбачити та описати процеси розсіювання на поверхні плівки металу, проте кількісні результати опису величини поверхневих неонорідностей не відповідають результатам СТМ дослідження морфології поверхні і по своєму значенню є заниженими.

На основі аналізу сучасних квантовомеханічних підходів при описі явищ перенесення заряду в ультратонких плівках металів в режимі балістичного розмірного ефекту та впливу на нього поверхневих неоднорідностей, варто зауважити, що чисельні значення величин поверхневих неоднорідностей не тільки суперечливі між різними модельними підходами, але й суттєво відрізняються від величин отриманих при СТМ дослідженнях реальної морфології поверхні плівки металу. Однією з причин негативного результату є невідповідність модельної геометрії теоретичної системи реальній будові плівки металу. Дана проблема особливо актуальна для ультратонких плівок товщиною близькою товщині перколяції d_c, оскільки їхня структура далека від плоскопаралельного шару. З іншої сторони, поверхневі неоднорідності макроскопічного масштабу можуть суттєво впливати на енергетичну структуру плівки [171,179]. Дана проблематика більш детально буде розкрита в **розділі 4**. Розглянуті підходи виходять з припущення, що зонна енергетична структура плівки незалежна від товщини плівки (адіабатне наближення) та є аналогічною електронній структурі масивного метал. Тому, вплив розмірного ефекту зводиться до зміними внеску поверхневого розсіювання у сумарну релаксацію носіїв струму під час зміни товщини плівки. Для режиму квазікласичного перенесення заряду такий підхід можливий в силу адитивності внесків об'ємного та поверхневого розсіювання. У випадку балістичного перенесення заряду це недопустимо по причині невиконання правила Матісенна в режимі квантового

перенесення заряду [98,99]. При описі впливу поверхневого розсіювання в режимі квантового розмірного ефекту необхідно розглядати реальну електронну структуру низкорозмірної плівки, як єдину квантовомеханічну систему, в якій вплив поверхневих неоднорідностей макроскопічного масштабу невід'ємно пов'язаний з електронною структурою об'єму зразка [171].

В оглядовій частині роботи проаналізовано сучасні модельні підходи до розуміння режимів конденсації пари металу, його формування та росту на поверхні аморфної діелектричної підкладки. Встановлено, що початковий режим формування металевого конденсату, чистота вакуумних умов та температурний рижими визначають подальшу структуру тонкої плівки металу.

Проаналізовано сучасні теоретичні підходи пояснення розмірних кінетичних явищ у металевих плівках у широкому діапазоні товщин, а також межі та критерії застосовності вище описаних моделей до опису явищ перенесення заряду в низкорозмірних металевих плівках.

Показано, що для інтервалу товщин, при яких спостерігається зміна механізму перенесення заряду від активаційного до омічного, кінетичні коефіцієнти можна описати з допомогою перколяційної моделі універсальним ромірними степеневими законами.

Виявлено, що в тонких металевих плівках товщиною $d > \lambda$ розмірні кінетичні явища є сумою вкладів поверхневого, міжкристалітного та об'ємного механізмів розсіювання заряду і можуть бути описані з допомогою квазікласичних модельних уявлень про перенесення заряду в низькорозмірних металевих системах.

Для опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в області товщин переважаючого поверхневого розсіювання ($d < \lambda$) найбільш придатними є модель балістичного перенесення заряду.

У полікристалічних металевих плівках осциляції кінетичних коефіцієнтів не спостерігаються внаслідок порушення умов когерентного відбивання носіїв струму неоднорідностями поверхні атомного та макроскопічного масштабу.

Посилання до розділу

[1-106, 171]

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою експериментальних досліджень розмірних залежностей питомого опору ρ, температурного коефіцієнта опору β, диференціальної термоелектрорушійної сили S та спектральних залежностей коефіцієнтів пропускання $T(\lambda_\omega)$ і відбивання $R(\lambda_\omega)$ плівок різних товщин, з подальшим встановлення закономірностей поведінки динамічної провідності σ_{opt}. Для співставлення результатів електрофізичних досліджень необхідно вивчити структуру металевих конденсатів з допомогою електронної мікроскопії на просвіт та морфологію їх поверхні через прямі АСМ та СТМ дослідження. Комплексні структурні та електрофізичні результати вимірювань досліджуваних плівок необхідні для отримання достовірної інформації про закономірності впливу поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму в режимі постійної та динамічної провідності. Для отримання надійних, відтворюваних експериментальних результатів необхідно створити умови створення плівок металів із заданою структурою та відтворюваними електрофізичними властивостями. З цією метою, в роботі застосовано та удосконалено існуючі методики приготування та дослідження суцільних металевих конденсатів в умовах статичного надвисокого вакуум, при тиску залишкових компонент газу під час проведення експерименту 10^{-7}– 10^{-8} Па, у металевих та скляних приладах, що поряд з відтворюваністю забезпечило високу чистоту досліджуваних об’єктів.

Виготовлення плівок металів базувалось на модифікованій методиці запропонованій Зурманом [106], яка дозволяє отримати однорідні полікристалічні металеві зразки. Пара металу з невеликою швидкістю (< 0,1 нм/с) конденсується на поверхні чистої чи попередньо модифікованої поверхневоактивними слабопровідними речовинами (зокрема, Ge, Si чи Sb) скляної аморфної підкладки при температурі зрідженого азоту 78 К чи зрідженого кисну 90 К. Вдосконалений режим виготовлення плівок ви-

ключам можливість утворення великих кристалічних зростків та можливих продуктів реакції плівки металу з поврехневоактивними слабопровідними підшарами Sb, Ge чи Si.

2.1. Надвисоковакуумна металева установка

Дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ плівок металів проведено у металевій установці, реалізовано на базі модифікованих надвисоковакуумної установки УСУ-4, яка призначена для проведення електрофізичних досліджень в умовах безмасляного вакууму при тисках залишкових газів у межах від $2{,}67\cdot10^{-6}$ Па до $2\cdot10^{-8}$ Па. Схема установки приведена на рис. 2.1.

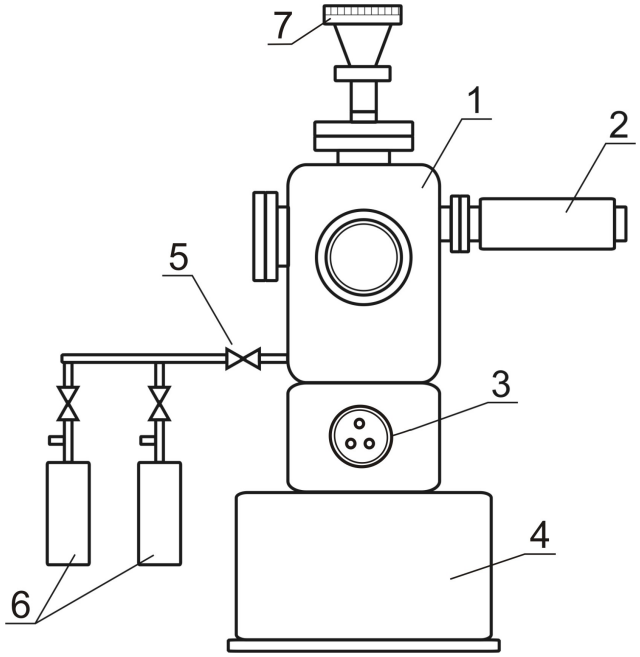
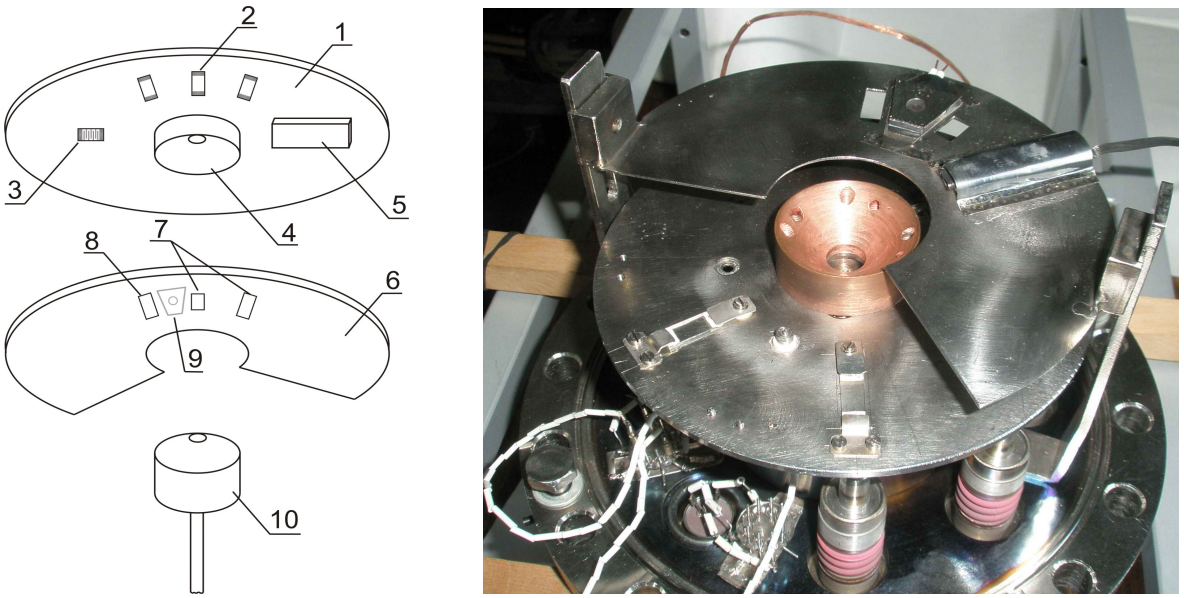


Рис. 2.1 Схематичне зображення експериментального комплекту на базі надвисоковакуумної установки УСУ-4.

Надвисокий вакууму ($\sim 10^{-7}$ Па) у робочому об'ємі (рис. 2.1, інд. 1) досягали з допомогою методики безмасляної відкачки, яка включає в себе три види насосів: цеолітовий, магніторозрядний та сублімаційний. Попереднє розрідження до тиску $\sim10^{-2}$ Па здійснюється за допомогою цеолітових сорбційних насосів типу ЦВН 1-2 (інд. 6), контроль тиску під час даного режиму відкачки здійснють з допомогою термопарного перетворювача ПМТ-2 у комплекті з приладом ВИТ-2. Після запуску магніторозрядного насоса

(починаючи з 10^{-2} Па) НМД-0,25 (інд. 4) із швидкістю відкачки 250 л/с, робочу камеру від'єднують від цеолітових насосів за допомогою ручного вакуумного вентиля (інд. 5). Після чого, насос, робоча камера з мас-спектрометром (інд. 2) являє собою надвисоковакуумну частину системи, в якій є можливість прогріву (до 200°С), це 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 (інд. 7).

У робочій камері на рухомому предметному столику (рис. 2.2, інд. 1) були закріплені три скляні плоскопаралельні підкладки (інд. 2) із попередньо нанесеними срібними контактами [107, 108]. Напилення плівок проводилось у два етапи: послідовного нанесення сурфактантного підшару та досліджуваного металу [109-114]. Для цього використовувалась нерухома маска (інд. 6) наступним чином: потрібна підкладка позиціонується за допомогою гоніометра напроти відповідного отвору у масці (інд. 7), менший отвір призначений для нанесення сурфактанту, більший – для осадження досліджуваного металу.



а) *б)*

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

Система керування температурою столика складається із мідного стакана (інд. 4), що має заглиблення і жорстко з’єднаний із столиком та суцільної мідної втулки (інд. 10) із конічним опуклим торцем, що має можливість поступально рухатися (вверх-низ) за допомогою спеціального зовнішнього важеля. До неї підводиться охолодження через гнучку товсту мідну шину, яка з’єднується із азотною пасткою у середині установки. Піднімаючи важіль – мідна втулка (інд. 10) щільно контактує із стаканом (інд. 4) на столику та забезпечує добру теплопередачу.

Товщину плівок визначали за зсувом резонансної частоти п’єзокварцового резонатора, розміщеного на нерухомій масці (інд. 9) [109, 110]. Над отвором (інд. 8) змонтований резистивний нагрівник-пічка (на схемі не показана), який дозволяє здійснювати відпал напилених металевих плівок при бажаних температурах. Вимірювання температури проводили за допомогою давача температури (інд. 3), виготовленого з плівки нікелю. Для знегаження та швидкого прогріву столика від кріогенних до кімнатної та вищих температур використовувалась загальний резистивний нагрівник (інд. 5). Дослідження розмірних залежностей електричних коефіцієнтів металевих плівок використовували розроблене кріплення підкладки до предметного столика (рис. 2.3).

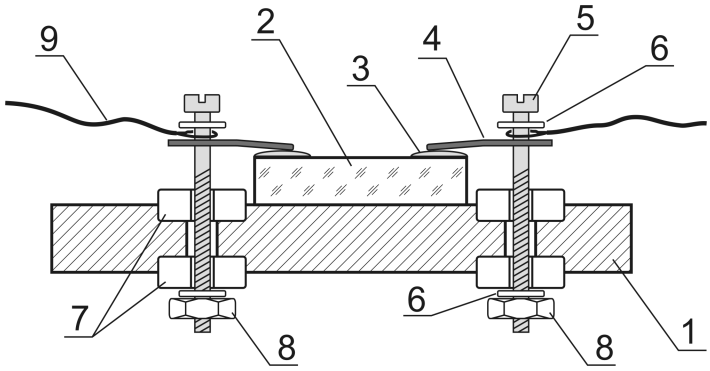


Рис. 2.3 Схематичне зображення конструкції кріплення підкладки до предметного столика.

Скляну підкладку прямокутної форми (рис. 2.3, інд. 2), на яку попередньо впалено срібні контакти (інд. 3), притискають до рухомого столика (інд 1) через прижимні контакти (інд. 4), які окрім механічного утримування

підкладки, відіграють ще роль омічних контактів. До них з допомогою гвинтового з'єднання (інд. 5 – гвинти, 6 – шайби, 8 – гайки) приєднані ізольовані мідні провідники (інд. 9), які виводяться назовні установки через герметичні ізольовані електроди до вимірювальної схеми. Сумарний опір змонтованої вимірної ланки не перевищував 1,0 Ом. З метою запобігання електричного контакту столикі та плівкою, фіксуючі гвинти ізольовували від столика керамічними шайбами (інд. 7) [114].

Термо-е.р.с. вимірювали за допомогою фотокомпенсаційного нановольтметра Р341. На шкалі 10 μV точність такого вимірювань не перевищувала 5 %. Принципова схема вимірювальної системи для дослідження термоелектричних властивостей плівок металів показана на рис. 2.4.

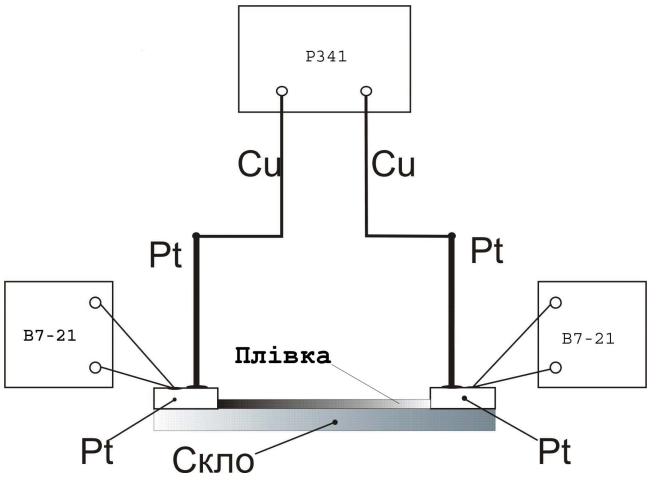


Рис. 2.4 Схема вимірювальної системи для вивчення термо-е.р.с. плівок міді

Для дослідження залежності електропровідності плівок металів від температури у діапазоні 78-370 К розроблено спеціальну конструкцію тримача підкладок (для скляної системи) рис. 2.5. До дна скляного відростку впаювали два молібденові стрижні ∅ 3,5 мм до яких прикріпляли підкладку спеціальними пружними танталовими тримачами. Кріотемператури підкладки (78-90 К) отримували безпосередньо при заливанні зріджених газів у скляний відросток, вводи з молібдену відігравали роль холодопроводу.

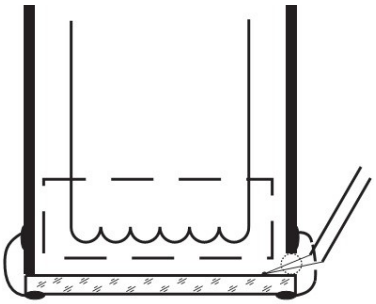


Рис. 2.5 Схема тримача підкладок для дослідження ТКО плівок

Нагрівання підкладки здійснювали за допомогою вольфрамової спіралі з рефлектором, температуру зразка контролювали мідь-константановою термопарою.

2.2. Плівковий термоопір

У зв’язку з необхідністю прямого вимірювання температури плівки металу на поверхні підкладки було використано прокалібрований плівковий термоопір, виготовлений з нікелю за власною розробленою методикою. Перевагою розробленого нами здавачами є на сам перед геометрія, розміри та матеріал підкладки, які тотожні з відповідними розмірами та матеріалом підкладки, на яку наносили досліджуваний метал. Такий підхід забезпечив однакову теплопередачу між системою "столик – плівка" та системою "столик – давач", тим самим значно підвищив точність вимірювання температури зразка. Ключовим завданням при формуванні термоопору було отримання плівки нікелю (рис. 2.6, інд. 1) на скляній підкладці із попередньо нанесеними срібними контактами (інд. 2) до заданої величини опору зразка (який регулювався відповідною товщиною).

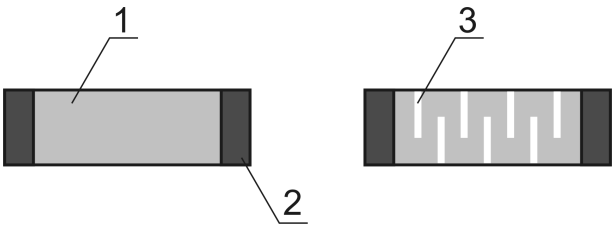


Рис. 2.6. Схематичне зображення конструкції нікелевого термоопору.

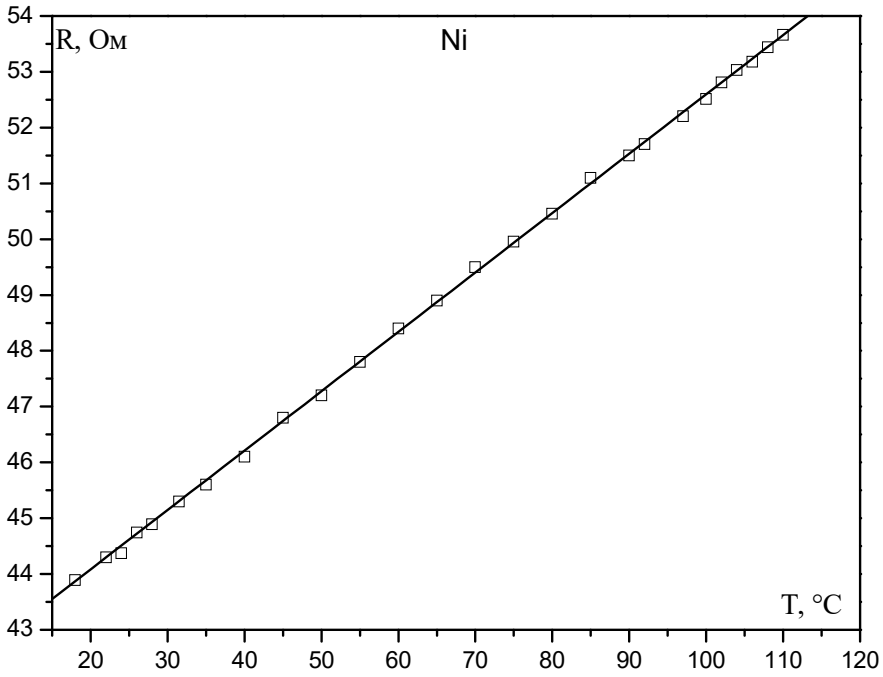


Рис. 2.7 Градуювальна крива нікелевого термоопору.

Плівки нікелю одержували із заданою конфігурацією меандра (рис. 2.6, інд. 3) з метою збільшення загального опору, а від так термо-чутливості давача. У подальшому плівка нікелю проходила процес термостабілізації, що призводило до безповоротної, стійкої зміни структури давача-терморезистора із стабільними електричними характеристиками. Опір прокаліброваного давача-терморезистора змінюється при зміні температури підкладки у відповідності із температурною залежністю показаною на рис. 2.7. Прокалібрована температурна залежність нікелевого термоопору дозволяє здійснювати надійний моніторинг температури плівки металу.

2.3. Конструкція експериментальних приладів.

Дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок металів також проходило в умовах статичного над-високого вакууму (тиск залишкових компонент газу не перевищував 10^{-9} мм.рт.ст) в спеціальних відпаяних експериментальних приладах-лампах, конструкція яких схематично показана на рис. 2.8. Підкладкою для досліджуваних плівок служила поверхні відпаленого чи полірованого дна скляного відростка інд. 1 (рис. 2.8). По зсуву резонансної

частоти п'єзокварцового вібратора (інд. 2, рис. 2.8) контролювали процес напилення. Досліджуваний метал випаровували з випаровувача інд. 3, рис. 2.8. Оцінку вакууму в експериментальному приладі, здійснювали з допомогою іонізаційного манометр Баярда-Альперта (інд. 4, рис. 2.8). В окремих випадках до приладу приєднували давач омегатронного мас-спектрометра РМО-4С з метою контролю складу газового середовища. Завдяки використанню іонно-гетерного титанового насосу (інд. 5, рис. 2.8) підтримували належні вакуумні умови на протязі всього часу експериментих вимірювань. Електричний контакт досліджуваної плівки із вимірювальною схемою забезпечувався через ланку молібден-платина-паста безпосередньо вмонтованих в дно відростка інд. 1, рис. 2.8, власний опір якої не перевищував 0,1 Ом. До молібденових стрижнів впаяних в скло приварювали платинові дротини (діаметром 0,15-0,2 мм), які потім вплавляли в скло та наносили низькотемпературну срібну пасту з подальшим її відпалом у відповідності з технологією температурних режимів з метою досягнення задовільної якості контакту (температура відпалу не перевищувала 450^0C) [115]. Необхідну геометрію плівки формували завдяки спеціальній масці, розташованій на віддалі 2 – 2,5 мм від торця відростка. При нанесенні сурфактантних підшарів різної товщини, користували рухомі маски-заслінки. Оскільки, попадання сурфактантного матеріалу на поверхню вимірних срібних контактів недопустиме через погіршення контакту досліджуваної плівки металу. Чистота контактів особливо актуальна при дослідженні плівок металів товщиною в декілька нанометрів. Під час вимірювання опору плівок використовували двозондову схему вимірювань (в якості вимірних приладів були задіяні: Щ-301 або В7 - 34 А). Виміри проводили для дискретного (плівки різної товщини отримували послідовним допиленням металу на підкладку) та неперервного нанесення плівки металу на чисту аморфну підкладку чи попередньо модифіковану підкладку поврехневоактивними підшарами [111-112]. При неперервному режимі нанесення плівки металу

значення опорів реєструвались в реальному часі комп'ютером через паралельний порт (ЛПТ) підключений до цифрового виходу приладу В7 -

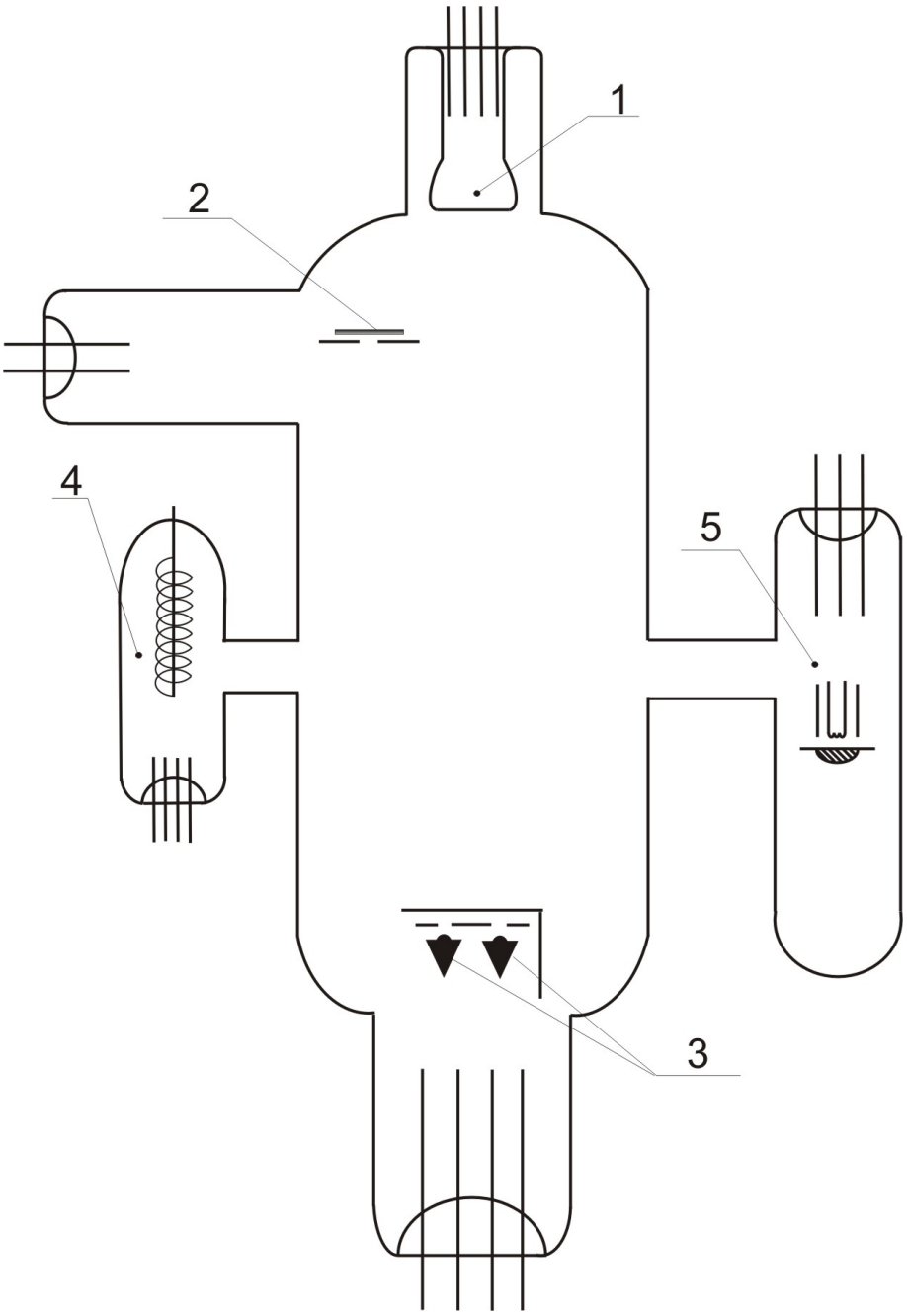


Рис. 2.8. Схема експериментального приладу для дослідження розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок. 1 – дюарівський відросток; 2 – п'єзокварцовий вібратор; 3 – випаровувачі досліджуваного металу; 4 – іонізаційний манометр; 5 – іонно-гетерний насос

34 А [113]. Синхронізація сигналу цифрового виходу В7-34А з LPT здійснювалась через демультиплексор. Використовуючи комутатор на високоякісних реле (РЕС-233) проводили одночасне вимірювання

електропровідності декількох зразків (опір у закритому стані $R > 10^6$ Ом) в реальному часі. Дана технологія дозволила дослідити вплив підшарів поверхневоактивних підшарів на кінетичні явища в металевих плівках у початкових стадіях їх зародження шляхом послідовного комутування зразків різної товщини у вимірювальну схему. Мінімальна частота запису даних у випадку комутації трьох плівок становила 0,4 Гц і обмежувалась часом спрацювання герконів. Максимальне значення частоти запису даних – 20 Гц. Оптимальною частотою комутації зразків є 1 Гц. Даний підхід запобігав резистивному відпалу досліджуваних металевих конденсатів.

Схему лампи-приладу при дослідженні термоелектрорушійної сили плівок металів подано на рис. 2.7 (а). Основною відмінністю даного приладу від попередньо (рис. 2.8) розглянутого є конструкція пристрою для кріплення підкладки. Підкладкою для плівок служили скляні та кварцові плоскопаралельні відпалені пластинки прямокутної форми (рис. 2.3). Для створення омічних контактів у торець скляної пластинки впаювали платинові дротини діаметром 0,2 мм з наступним нанесенням та відпалом платинової пасти.

Підкладку з нанесеними контактами за допомогою двох пружних прижимів закріплювали до плоских торців двох впаяних в прилад скляних відростків. Приготування відростків відбувалось наступним чином: до масивних мідних циліндрів з відполірованими торцями припаювали за допомогою латуні коварові трубки з привареними трубками молібденового скла. Температуру спаїв плівка-платина задавали шляхом заливу зріджених газів відповідної температури у скляні відростки (інд.5, рис. 2.9). Контроль температури здійснювали за допомогою мідьконстантанових термопар. Застосування масивних мідних тримачів дозволило досягати стабільних температур зразка і тим самим повністю виключити можливі температурні коливання чи дрейфи під час вимірювання термоелектрорушійної сили плівок. Вимірювання проводили з допомогою фотокомпенсаційного

мікровольтамперметра Р-341. Точність вимірювань термо-е.р.с. на шкалі 10 μV не перевищувала 5 %.

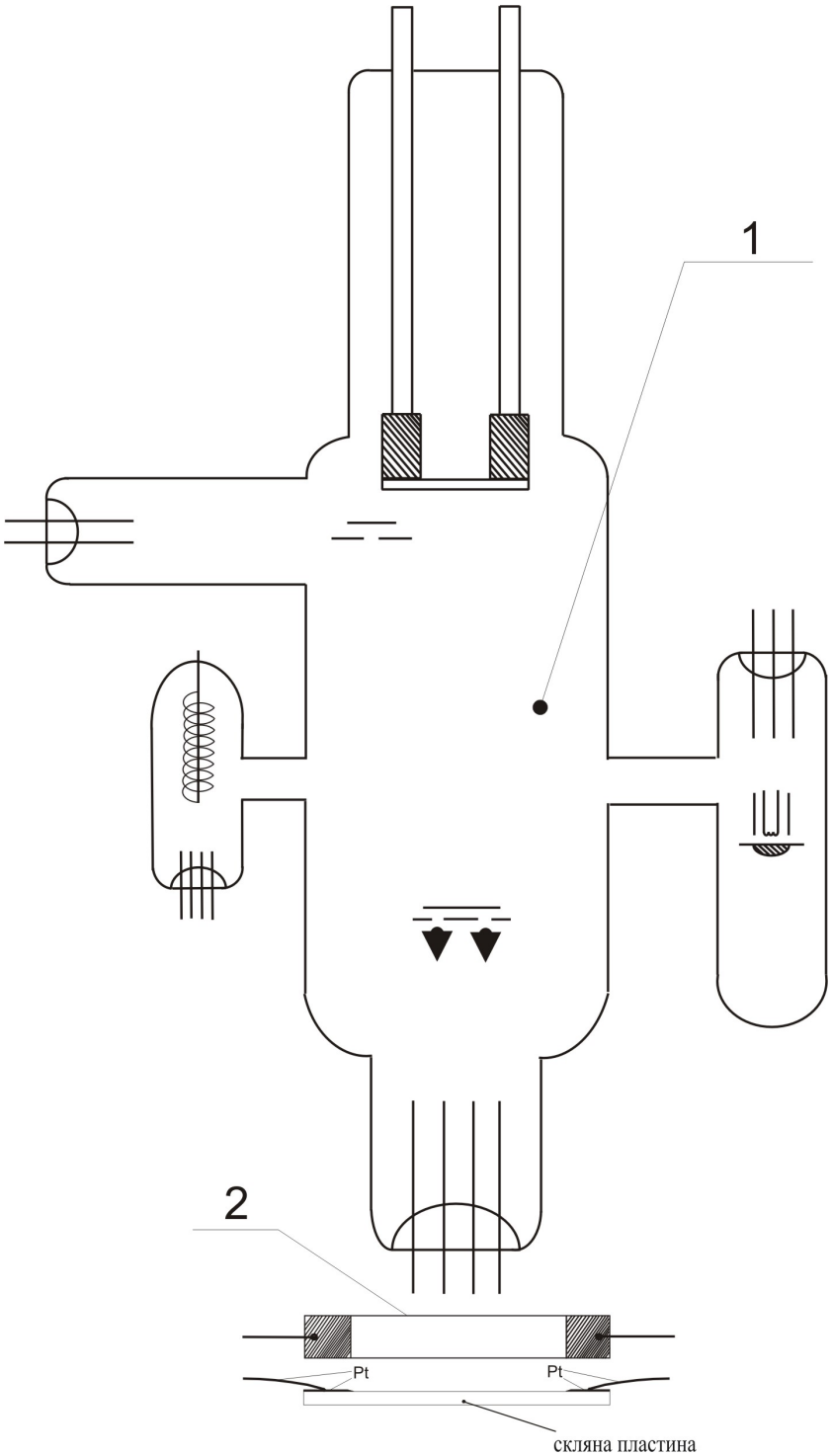


Рис. 2.9. Схема експериментального приладу для дослідження розмірних залежностей термо-е.р.с. S плівок (1) *і підкладка для нанесення плівок* (2).

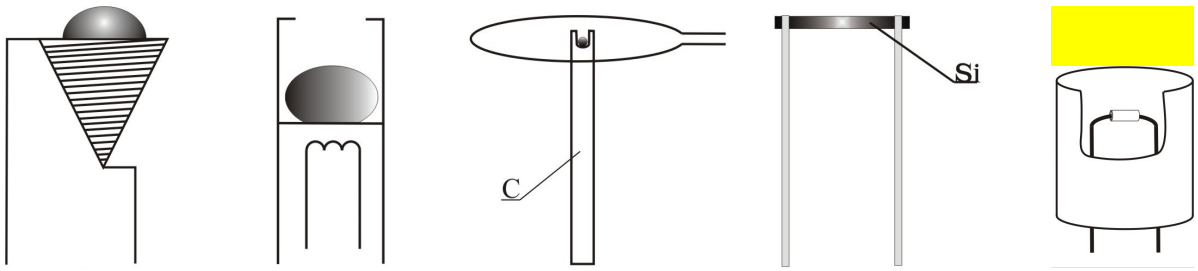
Для дослідження температурного коефіцієнта опору не відпалених плівок в діапазоні 78 – 90 К нами розроблено спеціальну конструкцію

приладу (рис. 2.9). Основною відмінністю конструкції даного приладу від попередньо розглянутого є конструкція мідних відростків. Торець мідного відростка виготовляли у вигляді прямокутної площадки довжиною 2,5 см та товщиною 1 см. Така геометрія підкладки забезпечувала високу теплопровідність скляної підкладки з мідним торцем.

2.4. Конструкції випаровувачів досліджуваних матеріалів.

Випаровувачі поміщали в приладах на відстані 20 – 25 см від підкладок, на які напилювали плівки. При такій геометрії нагрітий зразок випаровуваної речовини з лінійним розміром 2,5×2,5 мм можна вважати точковим джерелом пари металу. В процесі відкачки приладу на відкачному пості випаровувачі систематично прогрівали при температурах близьких до робочих (сумарна тривалість циклу прогріву становила від 30 до 40 годин). Кінцеве знегаження проводили у відпаяному приладі. Довготривалий прогрів випаровувачів та випаровуваного металу дозволив вилучити з них сорбовані гази та легкоплавкі домішки. Щоб запобігти потраплянню продуктів випаровування матеріалу випаровувача на підкладку під час його знегаження та тренування, випаровувачі оснащвали рухомими заслінками.

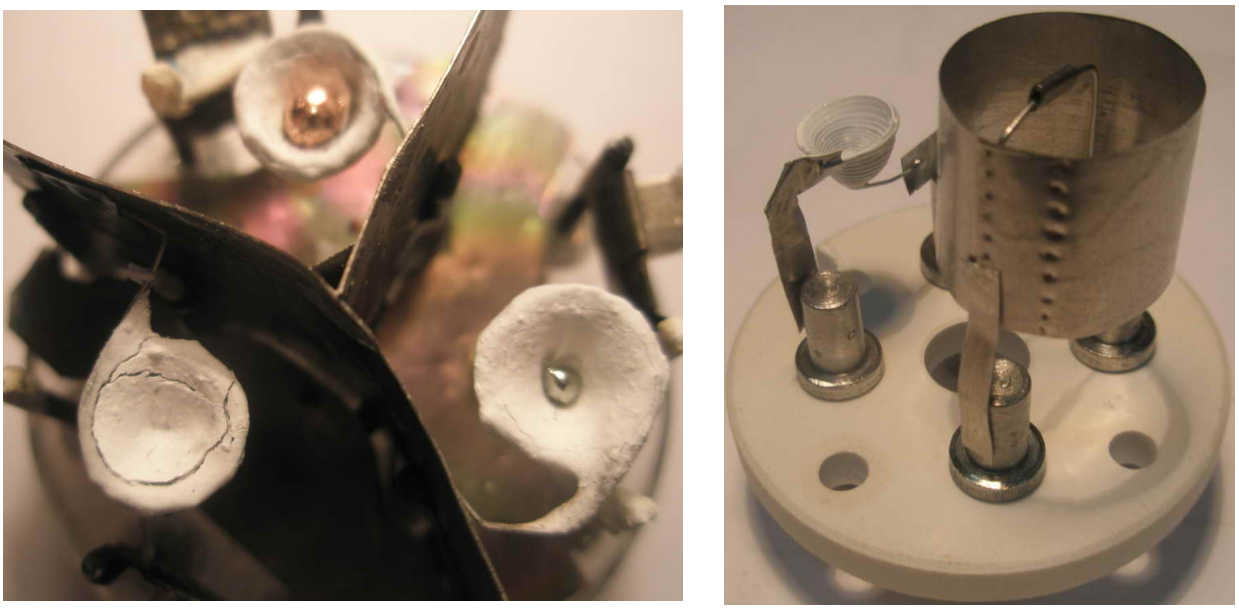
Конструктивні особливості випаровувачів, в основному, залежали від фізико – хімічних властивостей розпилюваного матеріалу. Основні типи конструкцій випаровувачів, використаних в роботі, зображені на рис. 2.10. та зовнішній вигляд випаровувачів типу рис. 2.10 (*а*) для скляних установок показаний на рис. 2.11 (*а*) та для металевих систем тип випаровувачів рис. 2.10 (*а-д*) показано на рис. 2.11 (*б*). Випаровувачем паладію слугувала вольфрамова дротина ($D = 0{,}7$ мм), на яку намотували шматок фольги з паладію товщиною 0,2 мм (рис. 2.10 (д) та рис. 2.11 (*б*)). Підчас протікання струму вечиною 10-18 А через дродиту, паладій сублімує. Германій та сурма зручно випаровувати з циліндричних танталових тиглів (рис. 2.10(б)) прямого резистивного підігріву вольфрамовою спіраллю. Перед заварюва-



а) б) в) г) д)

Рис. 2.10. Конструкції випаровувачів досліджуваних матеріалів.

нням в лампу, тиглі попередньо тренували та прогрівали у попередньому вакуумі і поміщали в них досліджувані матеріали. В результаті були виготов-



а) *б*)

Рис. 2.11 Зовнішній вигляд конструкції випарників (а) – для скляних систем, (б) – для металевої установки.

влені надійні, калібровані джерела досліджуваних матеріалів. Структуру плівок досліджували методами трансмісійих електронної мікроскопії (мікроскоп ПЕМ100-01) та електронографії на просвіт. Морфологію поверхні металевих плівок досліджували за допомогою сканувальних тунельної (СТМ) та атомно-силової мікроскопії (Solver P47-Pro). Структурні дослідження нанорозмірних плівок металів на просвіт (товщиною до 10 нм) реалізовано з допомогою аморфних плівок вуглецю приготованих в присутності платини (рис. 2.10(в)). Відомо, що основною проблемою дослідження плівок масовою

товщиною у декілька нанометрів є їх структурна не суцільність та нестабільність (легко руйнуються). Тому, плівки досліджуваної речовини наносять на аморфні буферні підшари вуглецю. Класичні методи дугового та термічного напорошення плівок вуглецю не дозволяють отримати суцільні плівки вуглецю належної якості. Виготовлення однорідних плівок вуглецю, також ускладнено високою температурою випаровування вуглецю (Т ~ 2600-2700 С). Для вирішення цієї проблеми електронне напилення цих плівок здійснювали в присутності платини, яка відігравала роль каталізатора і прискорювала процес молекулярного напилення вуглецю. В результаті вдалось виготовити однорідні по товщині плівки вуглецю, розпилення яких відбувалось при температурі топлення платини (Т ~ 1700 С). Запропонована методика дозволила отримати аморфні шари високої чистоти, однорідні, стійкі при товщина 15-20 нм та зручних в якості буферних підшарів для електронографічних досліджень структури нанорозмірних плівок металів. Розігрів вуглецевого тигля здійснено електроним потоком емітованих з резистивно розігрітого вольфрамового кільця (D = 10 мм). Зміну швидкості напилення здійснювали шляхом зміни величини струму електронного потоку в межах 50 – 100 mA та величиною прискорюючого потенціалу, який змінювали в діапазоні 600-1000 В. Щоб зменшити теплові втрати через теплове випромінювання вуглецевого тигля, всю систему поміщали в циліндричний екран з танталової чи вольфрамової жерсті.

Випаровування золота, міді, срібла та нікелю реалізовано з допомогою випаровувача, зображеного на рис. 2.10 (а) [114]. Шматок металу поміщали в конусоподібний алундовий тигель висотою 10 мм та діаметром Ø 2,5 мм. В якості основи тигля використовували вольфрамовий дріт (D = 0,25 мм) сформований на коносоподібному керні та відпалений в полум’ї газового пальника з метою стабілізації його форми. Після відпалювання тиглі монтували на молібденові траверси і для усунення напружень повторно відпалювали у вакуумі резистивним нагрівом. Потім їх покривали алундовою

пастою (Al_2O_3 + $Al(NO_3)_3$ + органічна зв'язка) та відпалювали у вакуумі і вплавляли досліджуваний матеріал.

Оскільки алюміній в розплавленому стані відомий як дуже агресивний матеріал (реагує з матеріалом випаровувача), в якості випаровувача малих порцій алюмінію використовували вольфрамову дротину на якій розплавлено невелику порцію алюміній (рис. 2.10(д)). Після досягнення температури топлення алюмінію ($T_{топ} \approx 659^oC$), він рівномірно покриває поверхню вольфраму та слугує надійним каліброваним джерелом металу при температурі випаровування ($T_{вип} \approx 1220^oC$). Потужність джерел металу, звичайно не перевищувала 30 Вт, тому швидкість випаровування матеріалу плавно регулювали за допомогою зміни потужності нагрівника. Для цього використовували стабілізовані джерела напруг (струмів) ТЕС-15 та УИП-1.

2.5. Визначення товщини металевих плівок

Контроль масової товщини досліджуваного матеріалу базується на явищі зсуву резонансної частоти п’єзокварцового вібратора при зміні його маси [110]. У всіх експериментальних приладах в потоці напилюваних речовин було поміщено п’єзокварцові пластини, з власною частотою коливань порядку 7,8 – 8,3 МГц. Відомо, що резонансна частота коливань плоскопаралельної кварцової пластинки відповідного зрізу, обернено пропорційна до її товщини:

$$f = \frac{n}{2t}\left(\frac{c}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (2.1)$$

де n – номер обертону (n = 1, 3, 5, … ..), t – товщина пластинки, c – постійна пружної деформації зсуву, δ – густина кварцу. Для основної гармоніки вираз (2.1) набуває вигляду:

$$f = N/t, \qquad (2.2)$$

де N = 1670 кГц/мм для АТ-зрізу і N = 2500 кГц/мм для ВТ-зрізу кварцу відповідно [110]. Після конденсації матеріалу з густиною $\delta_м$ на поверхню

п’єзокварцової пластинки її резонансна частота коливань зменшиться на Δf, внаслідок збільшення маси пластинки, а від так і її товщини на Δt:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\delta_M}{\delta}\frac{\Delta t}{t}. \qquad (2.3)$$

З виразу (2.3) випливає, що залежність Δf від товщини напиленої плівки $d = \Delta t$ є лінійною залежністю: $\Delta f = k \cdot d$, де k функція густини $\delta_м$ напиленого матеріалу, яка зберігається при $\Delta f \leq 0{,}1 f$ [109, 110].

Для практичного використання п’єзокварцового вібратора в якості давача масової товщини досліджуваної плівки, його попередньо градуюють по сріблу. Під час цієї процедури срібло є відомою з точністю 0,01 мг розпилюють (сферично симетрично) у вакуумі. Здійснивши розрахунок маси срібла, яка потрапила на поверхню кварц та по величині зсуву власної частоти Δf, будуємо градуювальну криву, яка є залежністю величини зсуву частоти Δf від товщини плівки срібла d осадженого на кварцову пластинку (вважається, що густина срібної плівки не залежить від її товщини [123]). Для

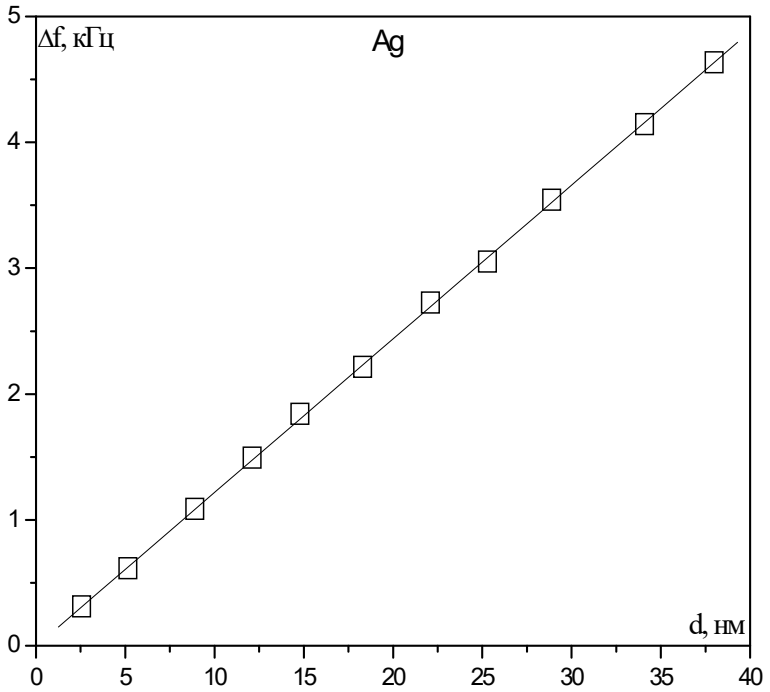


Рис. 2.12. Градуювальна крива п'єзокварцового вібратора

прикладу на рис. 2.12 зображено таку залежність, отриману для кварцу АТ-зрізу, власна частота якого 8,3 МГц. Чутливість даного кварцу по сріблу відповідно становить 94 Гц/нм. Під час монтування експериментального

приладу пластину кварцу поміщали якнайближче до підкладки на яку напилюють плівки. Розмістивши кварц між підкладкою та випаровувачем, можна добитися більшої чутливості вимірної схеми, але при цьому слід враховувати можливість появи похибки у визначенні товщини напилених плівок, пов'язаної із неоднаковими умовами конлкнсації плівки на поврехні кварцовій пластині та аморфній підкладці. За описаних вище умов джерело випаровуваної речовини з достатньою точністю можна вважати точковим (його лінійні розміри становлять 2 – 5 мм, а відстані від випаровувача до кварцу і підкладки ~ 20 – 25 см). Згідно з [123], для обчислення товщини плівки можна скористатися виразом:

$$d = \frac{\Delta f}{C}\frac{\delta_{Ag}}{\delta_M}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2, \qquad (2.4)$$

де δ_{Ag} – густина срібла, $\delta_м$ – густина досліджуваного металу, С – чутливість кварцу по сріблу. Для реєстрації зсуву власної частоти кварцу застосовували генератор Копліца (рис. 2.13), яка дозволяла при стабілізації температури кварцу надійно фіксувати зсув частоти не менший за 1 Гц та забезпечила чутливість при визначенні товщини плівок не гіршу за 0,1 – 0,2 нм. При дос-

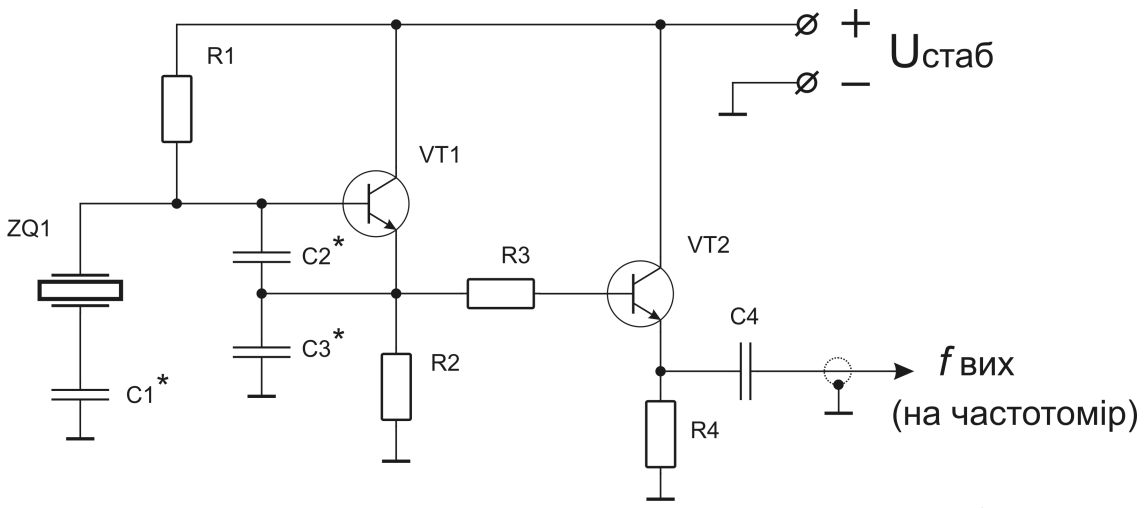


Рис. 2.13 Принципова електрична схема кварцового генератора (генератор Копліца).

лідженні впливу підшарів германію, сурми та кремнію нанометрової товщини на електропровідність ультратонких плівок металів виникла

потреба збільшити точність визначення товщини плівок (до 0,02 нм). У таких дослідженнях нами використано методику нанесення матеріалу з дуже низькими швидкостями, а товщину визначено за часом напилення. Попередньо здійснено градуювання джерел випаровувачів матеріалів за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового кристалу. Постійність швидкості напилення (порядку 0,005 нм/сек) забезпечено стабілізацією температури випаровувачів та їх масивністю. Зауважимо, що збудження кварцового резонатора у цій схемі (рис. 2.13) 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. Подавлення шумів в схемі генератора здійснювалось відповідним екрануванням, з'єднання кварцового резонатора ZQ1 із вимірною схемою відбувалося екранованими провідниками якнайменшої довжини. Вимірювання резонансної частоти пєзокварцевого вібратора здійснювали з допомогою частотоміра Ч3-35.

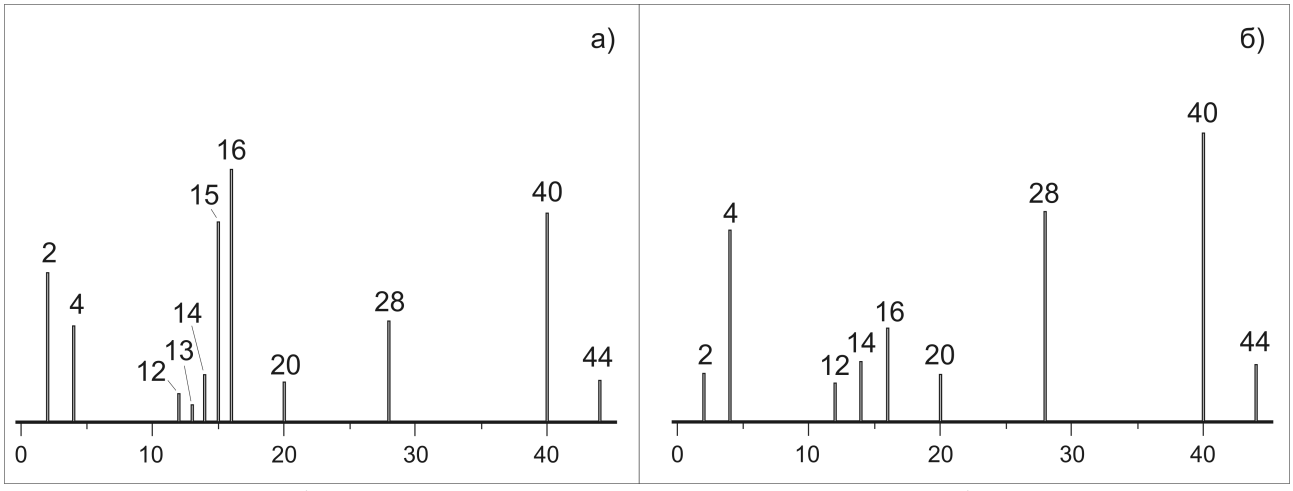
2.6. Іонно-гетерний титановий насос

Застосування малогабаритного іонно-гетерного титанового насоса (рис. 2.8 (5)) дало змогу проводити завершальну стадію відкачки експериментального приладу після його відпайки від відкачного поста. Насос виготовлено у вигляді спеціального скляного відростка з випаровувачем титану, нагрів якого відбувався завдяки електронному бомбардуванню поврехні танталової підкладки на якій знаходився розплавлений титан. Зміну швидкості розпилення титану здійснювали регулюванням струму розжарення катода та величиною прискорюючого потенціалу. Для підвищення ефективності та швидкості відкачки, корпус насоса занурювали в посудину Дьюара із зрідженим азотом. Даний підхід під час проведення досліджень дозволив підтримувати в приладах статичний тиск залишкових парів не гіршим10^{-7} – 10^{-8} Па.

2.7. Омегатронний мас-спектрометр

Для аналізу складу залишкових газів в приладах під час приготування плівок та в процесі проведення досліджень до них приєднували датчик омегатронного мас-спектрометра РМО-4С. Робота мас-спектрометра базується на явищі циклотронного резонансу заряджених частинок, що рухаються у взаємно-перпендикулярних високочастотному електричному та постійному магнітному полях. Перевагами омегатронного мас-спектрометра є невеликі розміри приладу, можливість доброго його знегаження в процесі відкачки, і як результат слабий вплив на газовий склад у відпаяному приладі, висока чутливість і можливість [124] застосування для кількісного аналізу складу суміші газів. Даний прилад дозволяє проводити кількісний аналіз газів в діапазоні масових чисел від 1 до 82. Покращення його аналізуючих властивостей досягнуто завдяки збільшенню індукції постійного магнітного поля в більш ніж 2 рази в порівнянні з величиною поля, передбаченою паспортом приладу РМО - 4С. Параметри мас-аналізатора та режими його функціонування детально описані в [124].

Типові мас-спектрометричні дослідження складу залишкових газів виявили (рис. 2.14), що при тиску ~ 10^{-7}Па під час усіх експериментальних



а) *б)*

Рис. 2.14 Гістограми типових мас-спектрів залишкових газів в скляному приладі (а) та металевій установці (б).

вимірювань, в приладі присутні такі гази як гелій (масове число $m = 4$), аргон ($m = 40$ і $m = 20$) і легкі вуглеводні ($m = 16, 15, 14, 13, 12$). Крім того в газовій

атмосфері присутні в невеликій кількості водень, азот і CO_2. Важкі вуглеводні з масовими числами $m \sim 28, 44, 78$ в спектрах газів не виявлені.

2.8. Відкачка експериментальних приладів, вакуумні умови проведення експерименту

Відкачку скляних експериментальних ламп проводили на спеціальних вакуумних відкачних постах. Система відкачки складалась з послідовно з'єднаних форвакуумного насоса (2НВР-5ДМ або ВН-461), дифузійного паромасляного високовакуумного насоса (ЦВЛ-100), азотної пастки (запобігання потрапляння пари робочого масла з насосів у скляний прилад) та експериментального приладу. Тиск насиченої пари масла дифузійного насоса при кімнатній температурі становив $\sim 10^{-5}$ Па. При необхідності зупинці процес відкачки – скляний прилад герметизували за допомогою високовакуумного олов'яного затвора, який утримував тиск залишкових газів у скляному приладі на межі $\sim 10^{-5}$ Па.

Відкачку приладів проводили за методикою, що передбачає почерговий прогрів при температурі $T = 400\text{-}450^0$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. Застосування такої методики зводить до мінімуму газовиділення деталей в процесі їх роботи у відпаяному від відкачного поста скляному приладі. Перед відпаюванням приладу від відкачної установки обов'язково проводили попереднє розпилення титану на стінки іонно-гетерного насоса та Ва-Ті гетера. Тиск залишкових газів у тільки-но виготовленій лампі був $P < 10^{-7}$ Па. Наступний цикл приготувань до експерименту проводили у приладах відпаяних від вакуумного поста на спеціальному тренувальному стенді. Робочі вузли, розміщені в об'ємі скляного приладу, тренували у робочих режимах. З метою покращення вакуумних умов в об'ємі приладу всі тренування проходили з одночасною

роботою титанового іонно-гетерного насоса. В результаті підготовчих тренувань у скляному приладі – лампі отримували тиск залишкових газів на рівні $P \sim 10^{-7}$-10^{-8} Па.

Відкачку металевої надвисоковакуумної установки УСУ-4, як говорилося вище, здійснювали двома сорбційними форвакуумними насосами та основним магніторозрядним насосом. Для покращення розрідження також використовувався потужний титановий іонно-гетерний насос. Спільне використання цих насосів, тривалий процес відкачки і прогрів вакуумної металевої системи дала змогу одержати розрідження не гірше за $\sim 10^{-7}$ Па.

Як вже згадувалось, мас-спектри залишкових газів у скляній лампі (рис. 2.14, *а*) та у металевій установці (рис. 2.14, *б*) мають подібний вигляд. При розшифровці масових чисел використовувалися результати роботи [114]. При тиску залишкових компонент газу $\sim 10^{-7}$ Па в скляному приладі в соновному присутні гелій (масове число $M = 4$), аргон ($M = 40$ і $M = 20$) та легкі вуглеводні ($M = 16$, 15, 14, 13, 12). Також в розрідженій атмосфері скляного приладу у невеликій кількості виявлені H_2, N_2 і CO_2, вуглеводні з масовими числами $M \sim 28$, 44, 78 не виявлені.

У металевій системі по мірі прогріву та відкачки вакуумної камери відбувається зменшення кисневмісних та вуглецево-містких сполук на порядок (O^+, CH_4, N^+, CO^{++}, 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^+, $C_2H_6^+$, $^{40}Ar^+$, $C_3H_6^+$, а також високомолекулярні сполуки). У цьому випадку мас-спектр якісно співпадає із спектром залишкових газів, що результатом роботи магніторозрядного насоса [115].

2.9. Приготування об’єктів дослідження

Напилення плівок досліджуваних металів проводили при тиску газів у приладі не вищому за $(1 – 3)\times10^{-7}$ Па на охолоджені до температури 78 К підкладки [116-122]. Після нанесення матеріалу плівки відпалювали при температурі $T = 370$ К протягом 1 – 2 годин для стабілізації їх

електрофізичних властивостей. Контроль процесу відпалу здійснювали посередньо за зміною опору плівок. На рис. 2.15 наведено залежності опору плівки паладію товщиною $d = 3$ нм при різних температурах відпалу (1 – T = 78 К, 2 – T = 300 К і 3 – T = 370 К) від часу. Як видно з рис. 2.15 (крива 3), при температурі T = 370 К опір плівок спочатку швидко зменшувався, а потім досягає свого асимптотичного значення. При кімнатній температурі (рис. 2.15, крива 2) міграційні процеси адатомів по поверхні значно сповільнені і час відпалу тривав потягом 5 годин (в залежності від матеріалу плівки та її товщини). Оскільки паладій є тугоплавким металом (вільна енергія паладію) при температурі

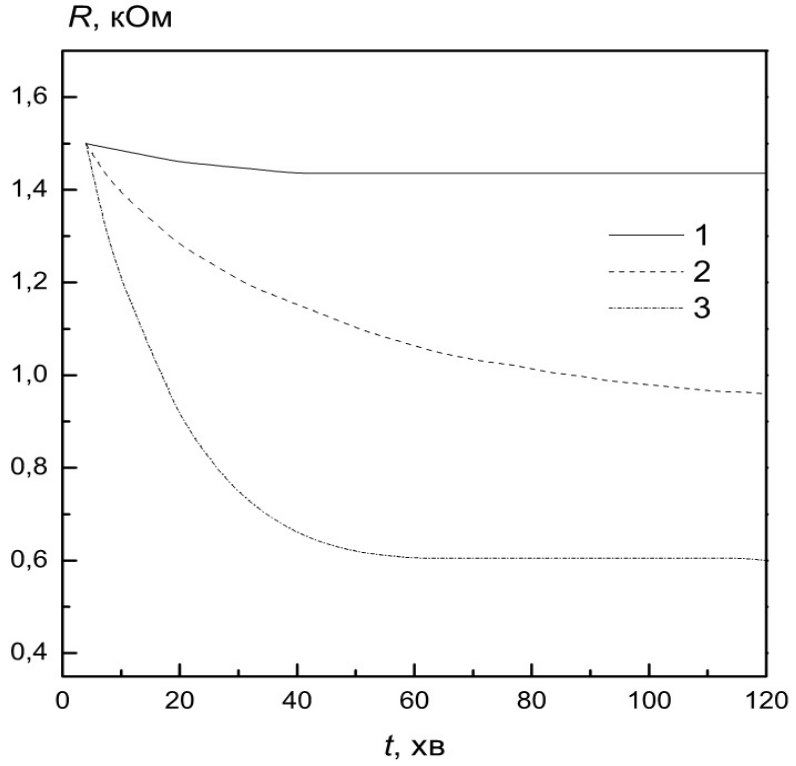


Рис. 2.15 Залежність впливу температури відпалу на опір плівок паладію.

відпалу T = 370 К його плівки не сильно змінюють розміри кристалітів, чого неможна сказати про легкоплавкі матеріали. Тому плівки міді, золота та срібла, для запобігання утворенню великих кристалітів через високу рухливість адатомів (вільна енергія), відпалювали при температурі T = 293 К протягом 1 години для стабілізації властивостей плівок. Після досягнення підкладкою температури T = 78 К, опір плівок майже не міняється в часі (максимальне падіння опору становило 5 % протягом 5 годин, рис. 2.10,

крива 1). Після закінчення відпалу плівок проводили дослідження їх електрофізичних властивостей. Метод високотемпературного відпалу (370 – 600^0 К) в роботі не використовували, оскільки при температурах вищих за Т = 370 К можливі утворення переважної орієнтації росту кристалітів та зміна середніх лінійним розмірів кристалітів при зміні товщини плівки. Плівки різної товщини отримували шляхом послідовного допиленням матеріалу попередньо зафіксувавши зсув резонансної частоти п'єзокварцового вібратора. Зауважимо, що всі виміри частоти п'єзокварцового вібратора проводили після стабілізації його температури, для уникнення можливих температурних дрейфів частоти пєзокварцевого давача.

Для структурних досліджень плівки напиляли на охолоджені до 78 К аморфні плівки вуглецю попередньо осаджених на свіжосколені пластини монокристалу NaCl. Після спонтанного відпалу досліджуваних плівок протягом доби при кімнатній температурі плівки виймали з експериментального приладу та здійснювали відповідні електронногогафічні дослідження на просвіт чи дослідження морфології поверхні. Плівки, нанесені на скло досліджували в електронографі на відбивання (ЭГ-100М) та растровому електронному міксрокопі (JIOL-220). Плівки товщиною більшою 15-20 нм попередньо нанесенні на поверхню (100) свіжосколеного монокристалу NaCl виймали з приладу і знімали з підкладки шляхом розчинення хлористого натрію в дистильованій воді, аналогічна процедура проводилась для плівок металів осаджених на аморфні вуглецеві підкладки. Вільний від підкладки шар металу підхоплювали на нержавіючу сітку і проводили дослідження на електронографі (ЭГ-100М) або електронному мікроскопі (УЕМВ-100К або ПЕМ-100М) на просвіт. Як зазначалось вище, плівки товщиною меншою 15-20 нм досліджувались аналогічним чином.

2.10. Дослідження структури плівок

Дослідження структури плівок металів нанесених на скло проводили у електронографі на відбивання ЭГ-100 М. Об'єкти досліджень шлюзували у

робочий об'єм приладу і додатково зневажували. Енергія пучка електронів в електронографі на відбивання (ЭГ-100 М) становила 15 – 25 кеВ. Плівки, нанесені на монокристал NaCl, досліджували на просвіт в електронографі ЭГ-100 М та електронних мікроскопах УЕМВ-100К та ПЕМ-100 М (енергія пучка електронів становила 50 – 100 кеВ). Аналіз електронограм проводили за допомогою наступних методик. Постійну приладу С визначали за допомогою еталонного зразка – тонкої плівки золота з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електронограм полягала в вимірюванні діаметрів кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, розрахунку міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметрів ґратки (a_{hkl}, с) з точністю не гіршою за 0,001 нм за допомогою відомих співвідношень для кристалів кубічної ґратки (2.6) [125]:

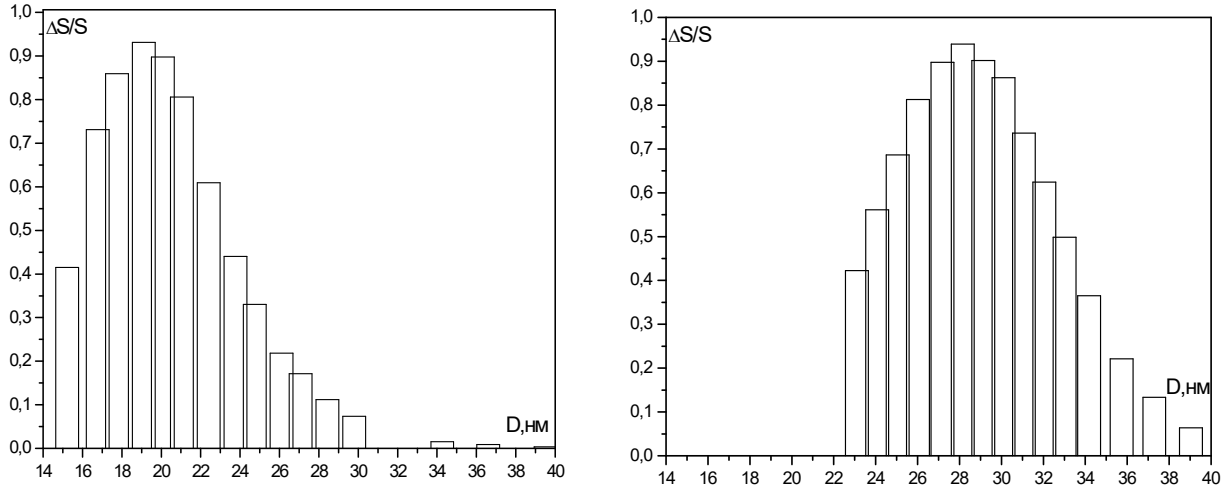
$$d_{hkl} = \frac{D^0_{hkl} d^0_{hkl}}{D_{hkl}} \tag{2.5}$$

$$a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{2.6}$$

d^0_{hkl} – міжплощинні відстані для плівки еталону, 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 [126] про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків. При цьому перевіряли відповідність структурного типу конденсату будові кристалічної ґратки масивного металу. Визначення середніх лінійним розмірів кристалітів проводили за допомогою декількох методик [125 – 127]. Аналіз мікрофотографій плівок, отриманих в електронному мікроскопі при збільшеннях в 50000 – 100000 разів дає змогу провести достатньо надійну оцінку середніх розмірів кристалітів в плівках невеликої товщини (порядку одного шару кристалітів). Визначення середніх розмірів кристалітів проводили шляхом підрахунку їх кількості. Використовували дві різні методики. Перша полягала в підрахунку відносної кількості частинок в

залежності від їх лінійним розмірів серед загальної кількості частинок. Підрахунок проводили з допомогою лінійних шаблонів вздовж певних напрямків. В результаті отримали залежності відсоткової кількості $\Delta n/n$ % кристалітів певних розмірів від їх діаметру D.

Інший варіант методики полягав в розрахунку середньої площі підкладки, що закривається кристалітом [128]. Використовували спеціальний програмний пакет Image-Pro Plus, і за контрастними границями проводили підрахунок кількості кристалітів на ділянці плівки відомої площі. Результати підрахунку перераховували в залежності Δ S/S % від D, що показують яка частина площі підкладки зайнята кристалітами даних розмірів і будували відповідні гістограми. Типові залежності $\Delta S/S = \Delta S/S(D)$ для термостабілізованих при 370 К плівок золота та срібла наведенні на рис. 2.16.



а) *б)*

Рис. 2.16 Залежності часток площі підкладки, зайнятої кристалітами даних розмірів (ΔS/S, %), від лінійних розмірів зерен D розраховані для плівок Au (а) та Ag (б), осаджених на скло при T = 78 K та відпалених при T = 370 K.

Порівняння цих кривих для плівок різних матеріалів дозволило здійснити оцінку середніх лінійних розмірів кристалітів D в площині плівки, паралельній до підкладки.

Зауважимо, що використання описаної методики для плівок великої товщини не завжди дає правильні результати, оскільки плівка може складатись з декількох шарів кристалітів. У такому випадку доцільніше

використати непрямі методи визначення розмірів кристалітів. Одним з них є метод мікродифракційних картин, отриманих від областей суцільної плівки, обмежених селекторними діафрагмами [127,129]. Зауважимо, що результати кількісного аналізу розмірів кристалітів з мікрофотографій та мікродифракційних картин добре узгоджуються між собою. З аналізу мікродифракційних картин можна отримати інформацію про розміри ділянок когерентного розсіювання електронів, які для плівок є, фактично, середніми лінійними розмірами кристалітів. Оцінку розмірів цих областей проводили з допомогою вивчення розподілу інтенсивності вздовж окремих кільцевих рефлексів або з допомогою підрахунку кількості плям на кільцевих рефлексах. В першому випадку ширина та форма кільцевих рефлексів обумовлена впливом геометричних та фізичних факторів. Проте, для того, щоб визначити розмір кристалітів, необхідно виміряти істинну ширину дифракційного рефлексу b, виключивши при цьому вплив геометричного фактору. З цією метою роблять знімок еталонного зразка. Якщо розширення дифракційного рефлексу від полікристалічної плівки обумовлене лише розмірами кристалітів, то усереднений лінійний розмір кристаліта можна знайти з наступного співвідношення:

$$D = \frac{l}{b\cos\varphi}, \tag{2.7}$$

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:

$$D_x = D_{em}\frac{b_{em}}{b_x}, \tag{2.8}$$

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

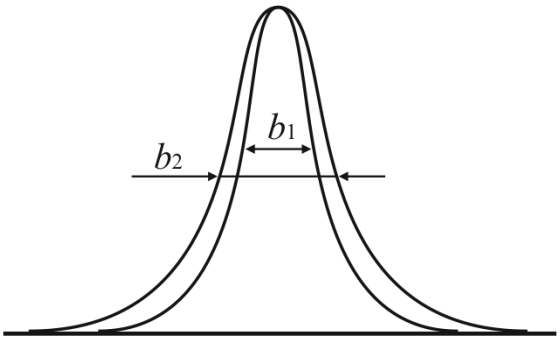


Рис. 2.17 Визначення півширин b_1 та b_2 профілів дифракційних рефлексів.

В другому 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 визначається наступним чином:

$$N_{hkl} = \frac{\gamma PS\delta}{2V_0}, \tag{2.9}$$

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.

2.11. Дослідження спектрів пропускання $T(\lambda_\omega)$ та відбивання $R(\lambda_\omega)$ плівок металів

Оптичні властивості тонких плівок золота, срібла та міді досліджувались при кімнатній температурі. Проводили дослідження спектральних залежностей пропускання $T(\lambda_\omega)$ та спектрів відбивання $R(\lambda_\omega)$ з допомогою спектрофотометра SHIMATSU-3200 в діапазоні довжин хвиль λ_ω = 300-3000 нм. Слід зауважити, що технологія отримання плівок металів передбачає осадження плівок металів в умовах надвисокого вакууму на скляну підкладку охолоджену до кріогенних температур (Т = 78 К) чисту чи попередньо покриту підшаром германію різної товщини до 0,5 нм з метою формування кристалітів плівки металу заданих розмірів (технологія “quench prepared”). Вважається що вплив підшарів германію на оптичні властивості

нехтовно малий. Підшари поврехневоактивних речовин змінюють структуру (розмір кристалітів *D*) і режиму росту плівки металу, тим самим визначають умови її взаємодії з електромагнітними хвилями.

Shimadzu UV-3600 (рис. 2.18) складається з фотоелектронного помножувача (для ультрафіолетового і видимого діапазону) і напівпровідникових детекторів на основі InGaAs і PbS (для довгохвильової ІЧ-області спектра). Використовуючи інтегруючу сферу вкладень можна виміряти властивості твердих зразків і ASR серії абсолютного дзеркального відображення, для яких забезпечується висока точність вимірювань. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 проводить високоточні вимірювання пропускання і відбивання. В ньому вбудовано три детектори для обробки діапазону переходу від ультрафіолетової області до ближньої інфрачервоної області. Використання високопродуктивного подвійного монохроматора дає можливість досягти наднизького світлового рівня з високою роздільною здатністю. Широкий діапазон довжин хвиль від 185 нм до 3500 нм дозволяє вирішувати величезну кількість дослідницьких завдань.

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 срібла товщиною 2 - 20 нанометрів.

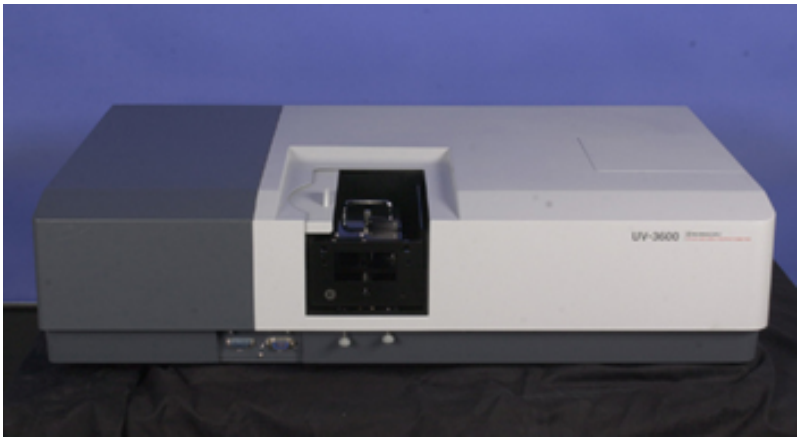


Рис. 2.18. Зовнішній вигляд Shimadzu UV-3600.

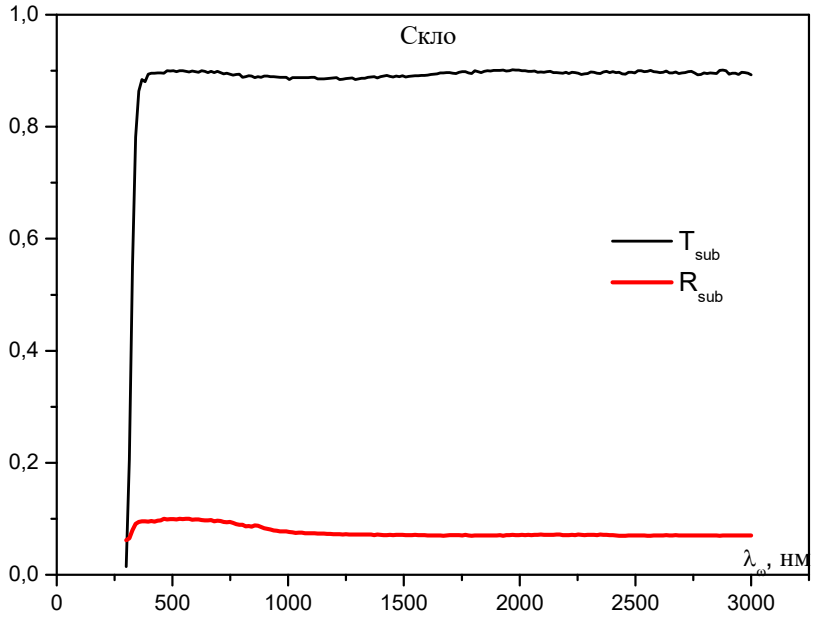


Рис. 2.19. Спектри пропускання та відбивання скляної підкладки товщиною 1 мм.

Плівки досліджуваних металів осаджували на очищені скляні підкладки товщиною 1 мм. Спектри пропускання $T_{sub}(\lambda_\omega)$ та відбивання $R_{sub}(\lambda_\omega)$ скляної підкладки досліджені з допомогою UV-3600 приведенно на рис. 2.19.

Розрахунок оптичних констант підкладки здійснено з допомогою розвинутої методики на базі співвідношень Френеля, детально аналіз і особливості даного розрахунку будуть обговорені в розділі 6. 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 становить k_{sub} = 0.

У відповідності із напрямком досліджень були освоєно і удосконалено відомі та розроблено нові методи отримання та дослідження тонких плівок Cu, Au, Ag, Pd, Cr, Al, Sb, Si і Ge вимірювання їх електричних властивостей та структури. Розроблено методику “quench deposition” нанесення тонких плівок Cu, Au, Ag, Pd, Al, Sb, Si та Ge в умовах надвисокого вакууму з контролем їх товщини.

Сконструйовано пристрій для дослідження неперервної залежності температурного коефіцієнта опору металевих плівок в діапазоні низьких температур 78 – 90 К.

Розроблено методику та створено лабораторне обладнання і програмне забезпечення для дослідження розмірних залежностей питомого опору металевих плівок при неперервному нанесенні металу. Це дало змогу дослідити закономірності переносу заряду в ультратонких плівках досліджуваних металів.

Використані в роботі надвисоковакуумні методики приготування і дослідження властивостей плівок, а також проведення всіх експериментів при низьких температурах ($T_{відп} \leq 370$ К) гарантують належну чистоту досліджуваних зразків та відсутність в них забруднень (за рахунок впливу газового середовища та за рахунок дифузії з підкладки) протягом всього експерименту.

В роботі використано кращі варіанти відомих з літератури надвисоковакуумних експериментальних методик даного плану, що забезпечило добру відтворюваність результатів та можливість співставлення з даними, отриманими іншими авторами.

Точність визначення кінетичних коефіцієнтів (питомий опір – 2 - 3 %, абсолютна диференціальна термо-е.р.с. – 3 - 5 %) дозоляє забезпечити надійне співставлення отриманих експериментальних даних з розрахунковими результатами, здійсненими на основі відповідних теоретичних моделей.

Посилання до розділу

[106-129]

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ НА СТРУКТУРУ ТА УМОВИ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ ПРОСТИХ (Au, Ag, Cu) ТА ПЕРЕХІДНИХ (Ni, Pd, Mn, Cr) МЕТАЛІВ

Процеси зародження і росту ультратонких плівок металів на поверхні аморфної діелектричної підкладки в кінцевому результаті визначають будову та фізичні параметри готових плівкових зразків. Протікання згаданих процесів визначається низкою факторів, які залежать від природи металу, стану поверхні підкладки, особливостей взаємодії атомів металу з поверхнею матеріалу підкладки, температури підкладки при конденсації пари, швидкості конденсації та інших. Можливості керування перебігом початкової фази формування зародків кристалізації і подальшого росту плівки дозволяє забезпечити приготування плівки з передбачуваними структурою та електричними і омічними параметрами.

Кінетичні коефіцієнти полікристалічних тонких плівок металів залежать від товщини плівки (класичний розмірний ефект) і від особливостей будови плівки (зокрема, від лінійних розмірів кристалітів, ступеня чистоти матеріалу, існування нерівноважних та домішкових фаз). Тому, для надійного трактування результатів дослідження електричних та оптичних властивостей плівок необхідна детальна інформація про структуру готових плівкових зразків. Оскільки для практичного використання плівок металів в якості провідних елементів в системах наноелектроніки найчастіше придатні електричносуцільні зразки, а тому важливо знати величину мінімальних товщин шару металу, при яких плівка проявляє омічний характер електропровідності.

З [130-135] відомо, що кінетичні коефіцієнти плівок металів, осаджених на чисті діелектричні підкладки та підкладки, попередньо покриті підшарами поверхневоактивними речовинами, проявляють залежність від товщини нанесеного шару металу. Необхідність дослідження структури плівок досліджуваних конденсатів зумовлена тим, що розмірні зміни електричних параметрів плівок можуть відбуватись за рахунок прояву різних чинників. Зокрема, їхня поява може бути

викликана впливом додаткового поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму відсутнього в масивних зразках, структурними перетвореннями в плівці при зміні її товщини, появою нерівноважних та домішкових фаз та іншими факторами. Тому, при проведенні струткрних досліджень основна увага зверталась на виясненні таких питань:

1. Встановлення відповідності кристалічної градки конденсованої плівки будові кристалічної ґратки масивного металу.

2. Визначення середніх лінійних розмірів кристалітів *D* у плівках різної товщини в площині, паралельній підкладці та встановлення закономірностей впливу поверхневоактивних підшарів на середні лінійні розміри кристалітів *D*.

3. Перевірка суцільності та однорідності плівок металів.

4. Встановлення розмірного інтервалу товщин, при яких проявляється металевий (омічний) характер електропровідності у плівці металу.

5. Визначення величин, що характеризують основні параметри макроскопічних неоднорідностей поверхні плівки та її товщини.

Інформація про структуру досліджуваних плівок металів необхідна для з’ясування можливостей використання модельних підходів до кількісного опису та прогнозування явищ перенесення заряду в електричносуцільних металевих плівках різної товщини. Це необхідне для подальшого передбачення можливості формування шарів металу із наперед заданою будовою та передбачуваними кінетичними та оптичними параметрами.

Нанорозмірні конденсати золота, срібла, міді, нікелю, паладію та хрому широко використовують у сучасній мікроелектроніці, а з іншого боку дані матеріали є цікавими модельними об’єктами для подальшого розвитку та створення нових модельних підходів до опису впливу розмірного ефекту на явища перенесення заряду в плівках металів. Плівки паладію вирізняються високою стабільністю структури та електричних параметрів. Плівки хрому, завдяки добрій адгезії конденсату на різних діелектричних підкладках, широко використовуються, як проміжні підшари для стабілізації структури плівок схильних до високої коалесцентної здатності зародків конденсації. Плівки марганцю вирізняються низкою властивостей, які підвищують

міцність, корозійну стійкість та стабільні електричні властивості легованих ним матеріалів. Це в свою чергу дозволить розширити спектр електрофізичних властивостей нанорозмірних плівок металів [136].

Досліджувані плівки усіх згадуваних металів формували шляхом конденсації пари металу в режимі "замороженої конденсації" (quench deposition) на охолоджену до 78 К підкладку з швидкостями конденсації не вищими за 0,1 нм/сек. Використання даної методики [106-107] дозволяє звести до мінімуму процеси міграції адатомів металу по поверхні аморфної підкладки після їхнього осадження. Приготовані таким чином всі плівки металів зберігали початкову величину опору протягом тривалого часу (зменшення опору протягом 5-6 годин спостереження не перевищує 3-5%). Свіжо нанесенні при $T = 78$ К плівки срібла суттєво менш стабільні, зменшення опору на 3-5% спостерігалось протягом однієї години.

Структуру плівок стабілізували 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, скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) і атомно-силової мікроскопії (АСМ) після винесення плівки металу з вакуумної системи на атмосферне повітря. Пряма інформація про будову свіжонанесених плівок відсутня і в подальшому обмежимось лише міркуваннями на основі аналізу літературних даних та шляхом порівняннями з будовою термостабілізованих при 300 К або при 370 К плівок. Сказане важливе у зв'язку з уточненнями моделі Мовчана-Демчишина [4], здійсненими в подальших дослідженнях [5, 10]. В [5] відзначено, що у високотемпературній ділянці першої температурної зони моделі Мовчана-Демчишина існує, так звана *T*-зона, де в наслідок 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, 10]. Згідно [4], *T*-зона припадає на діапазон температур $(0{,}2\text{-}0{,}3)T_{\text{топ}}$. ВТаблиці 3.1 подана інформація про найбіль імовірні межі температурних зон досліджуваних плівок металів. Зокрема,

початок *T*-зони для міді і золота близький до температури топлення льоду, а для срібла *T* значно нижча. Межа *T*-зони для плівок Mn, Cr, Pd, Ni існує при температурах суттєво вищих за $T = 370$ К. Тому варто сподіватися, що можливі зміни розмірів кристалітів у плівках срібла повинні спостерігатись при їхньому нагріванні до кімнатної температури.

Таблиця 3.1. Межі температурних зон золота, міді і срібла.

Метал	Температура топлення, $T_{пл}$, К	Межа першої зони ([4]), *T*, К	Нижня межа *T*-зони, *T*, К
Au	1338	401,4	267,6
Cu	1356	406,8	271,2
Ag	1234	370,2	246,8
Pd	1825	547,5	365
Cr	2130	639	426
α-Mn	1517	455	303,3
Ni	1726	517,8	346,2

При стабілізація ($T = 370$ К) плівок Cu та Au можна очікувати можливого зростання середніх лінійних розмірів кристалітів, оскільки для цих металів температура стабілізації близька до верхньої межі першої зони T_1 [4].

Наведене обговорення впливу явища поверхневої дифузії на структуру плівок стосувалося процесу в першу чергу нанесення плівки, коли атоми металу конденсуються на поверхню підкладки з достатньо високою термічною енергію, тому підвищена температура підкладки суттєво сприяє поверхневій дифузії адатомів. При формуванні плівки металу методою “quench deposition” на поверхні охолодженої до кріогенних температру підкладці, вплив її теплової енергії мізерний і не може вплинути на рухливість адатомів металу. Варто очікувати, що при використанні методики “quench deposition”, початкові температури *T* – зони, приготовлених плівок змістяться в область вищих температур. До подібного висновку спонукає також аналіз літературиних даних де подано результати дослідження структури плівок. В роботі [8] показано, що видимі зміни середніх лінійних розмірів кристалітів у сформованих плівках золота спостерігаються при температурах дещо вищих за 400 К

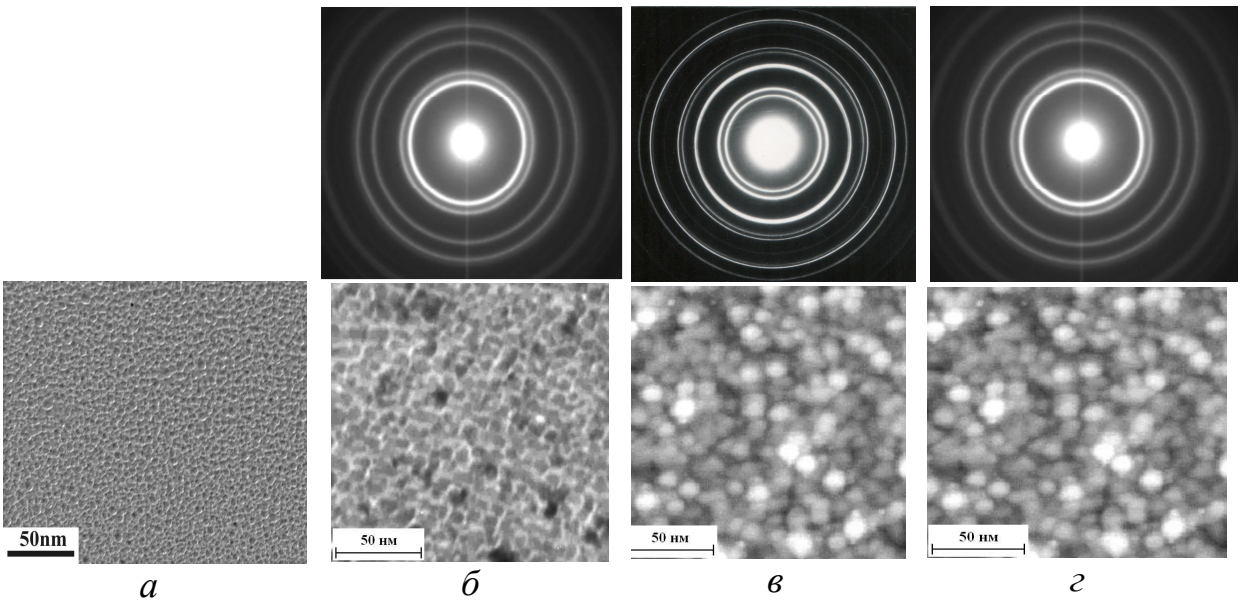
температурах. Аналогічні процеси в плівках срібла мають місце при кімнатній температурі. При нижчих температурах процеси зміни структури плівок значно сповільнені, а тому для виготовлення стабільних при заданій температурі металевих плівок, достатньо вже сформовані конденсати термостабілізувати протягом деякого часу (більше однієї доби) при вищій на декілька десятків градусів температурі. В результаті властивості плівки досліджених металів термостабілізованих при 300 К протягом однієї доби та при 370 К протягом однієї години виявились незмінними при кімнатній температурі (T = 300 К). Для плівок Au та Cu, при температура T_1 вищих за 400 К можна бути впевненим, що за умови термостабілізації при температурі T = 300 К, середні лінійні розміри кристалітів не змінюються і в діапазоні температур 78 К – 300 К. Цей висновок підтверджений роботами Екінці [5], у яких на основі СТМ досліджень морфології поверхні плівок Au в діапазоні температур 78 К – 300 К, зміни розмірів та геометрі поверхні кристалітів не проявлялись.

3.1. Структура тонких плівок металів.

За результатами комплексних електронно-мікроскопічних досліджень з використанням стандартних методик [125-128] було отримано достовірну інформацію про особливості структури досліджуваних плівок металів.

Встановлення відповідності будови кристалічної ґратки конденсатів металів параметрам ґратки масивних металів здійснено на основі електроно-графії на просвіт. На рис. 3.1 наведено електронограми плівок хрому, паладію, золота та міді товщиною 20 нм. З наведених електронограм можемо зробити висновки, що досліджувані плівки металів є ізотропними, однорідними, полікристалічними зразками, параметри кристалічної ґратки яких ідентичні кристалічній ґрадці масивних зразків.

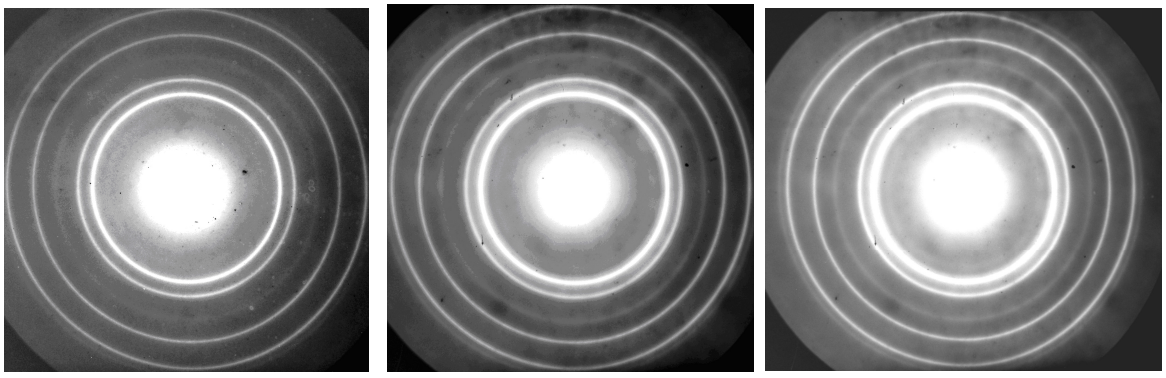
Методами електронної мікроскопії та електронографії також досліджено вплив підшарів поверхневоактивних речовин на середні лінійні розміри кристалітів D у плівках цих металів. Для прикладу, проведемо оцінку цієї зміни для плівок нікелю по вимірюванню півширини відповідних дифракційних ліній (рис. 3.2) (для зручності виберемо дві перші лінії близькі до центрального гало).



а *б* *в* *г*

Рис. 3.1. Електронограми та мікроструктура плівок хрому (а), паладію (б), золота (в) та міді (г) товщиною d = 20 нм, осаджених на сколі кристалу хлористого натрію.

Півширина лінії електронограмі плівки, нанесеної на поверхню підшару германію, більша за відповідну півширину такої ж лінії на електронограмі плівки, осадженої на чисту підкладку. З рис 3.2 видно, що із збільшенням товщини підшару германію – півширина ліній відповідних рефлексів збільшується, що відповідає зменшенню середніх лінійних розмірів та збільшенню числа кристалітів в одиниці об'єму плівки металу (число центрів



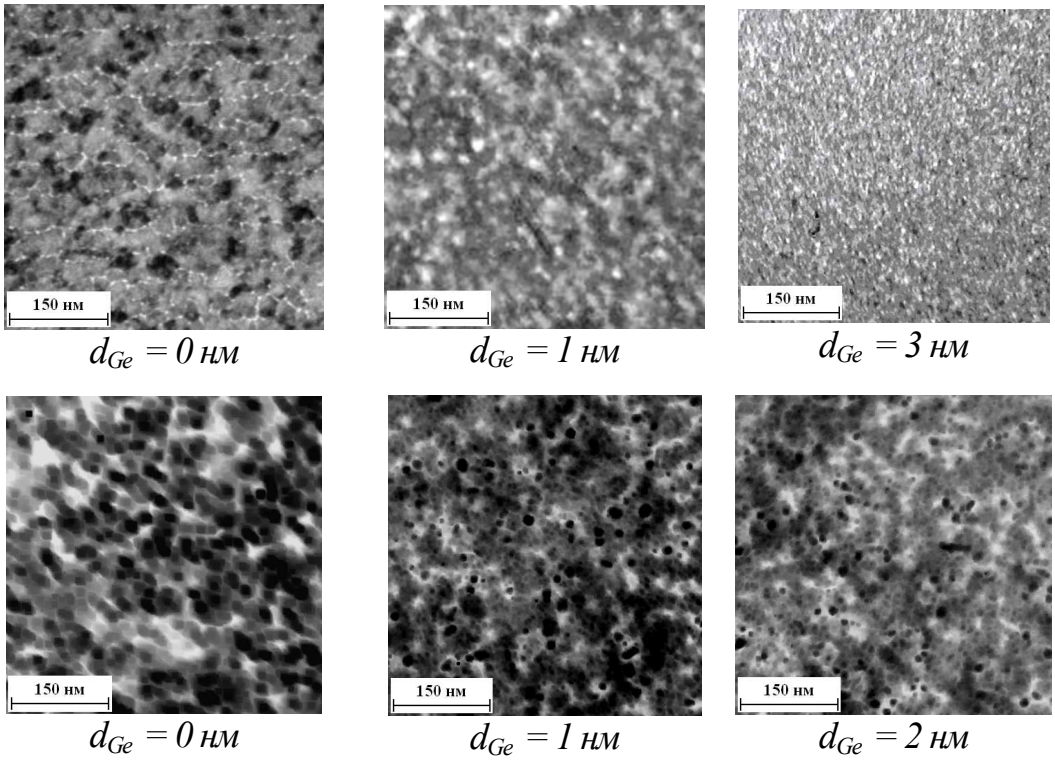
Ni *Ni (d_{Ge} = 0,5 нм)* *Ni (d_{Ge} = 1 нм)*

Рис. 3.2. Зображення електронограм плівок нікелю осаджених на чисту аморфну підкладку,та підкладку, попередньо покриту підшарами германію товщиною 0,5 нм та 1 нм.

розсіювання зростає). Якщо розширення дифракційного рефлексу від полікристалічної плівки обумовлене лише розмірами кристалітів, то усереднений

лінійний розмір кристаліта можна знайти з використанням співвідношення (2.8). Отримані результати добре підтверджуються знімками мікроструктури досліджуваних плівок, показаних на рис. 3.3. З цих даних проведено аналіз розподілу середніх лінійних розмірів кристадітів D в досліджуваних плівках металів. Визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D в площині паралельній підкладці здійснювалось з розрахунку середньої площі підкладки, що закривається одним кристалітом. З цією метою використовували спеціальний програмний пакет Image Pro Plus 6, з допомогою якого за методикою контрастних границь, проводили підрахунок кількості кристалітів на ділянці підкладки відомої площі. На рис. 3.3 для представлених мікрофотографій структури плівок нікелю та паладію (d = 21 нм) проведено порівняння та аналіз відмінностей у розмірах кристалітів у плівках, нанесених на аморфну підкладку та на підшар германію різної масової товщини [123-128].

В результаті дослідження впливу підшарів германію на середні лінійні розміри кристалітів в металевих плівках було показано, що їхній вплив сприяє формуванню більш дрібнозернистих плівок, у порівнянні з плівками металів



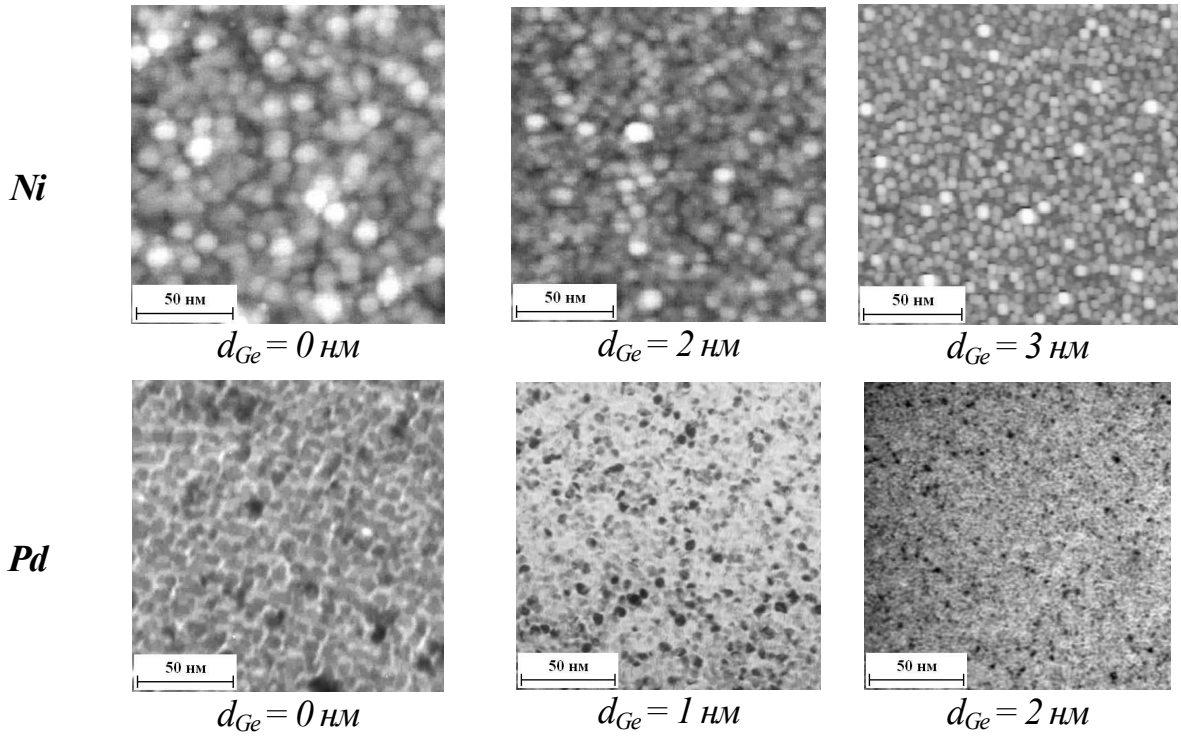


Рис. 3.3. Мікроструктура плівок досліджуваних металів товщиною d = 21 нм, осаджених на підшари германію різної масової товщини.

сформованих на чистій діелектричній підкладці. При фіксованих товщинах в плівках металу середні лінійні розміри кристалітів D проявляють тенденцію до зменшення при збільшенні масової товщини підшару d_{Ge}. В межах точності розрахунку, параметри кристалічних ґраток конденсатів співпадають з параметрами кристалічних ґраток масивних металів. З аналізу електронограм випливає, що у конденсатах паладію, нікелю, золота, міді, срібла та золота формується кубічна гранецентрована кристалічна ґратка. Кубічна об'ємоцентрована кристалічна ґратка виявлена у конденсатах хрому.

Нерівноважних та домішкових фаз у досліджуваних плівках не виявлено. Це підтверджують результати електронографічних досліджень на просвіт (рис. 3.1, рис. 3.2). Зауважимо, що основними причинами виникнення нерівноважних фаз в плівках металів можуть бути адсорбовані або абсорбовані підкладкою домішки. У нашій роботі запобіганню появи домішкових фаз в досліджуваних металевих плівках зверталась значна увага, це забезпечувалось тривалим прогрівом підкладки для нанесення плівок та випаровувачів матеріалів при максимальному можливих температурах запобігали забрудненню плівок.

Методику підготовки експериментальних приладів та підкладок для дослідження плівок детально проаналізовано у попередньому розділі. Тому, результати дослідження структури плівок металів, нанесених на поверхню сколу кристалу *NaCl*, покритою аморфною плівкою графіту, вказують, що досліджувані конденсати металів є однорідними полікристалічними плівками, середні лінійні розміри кристалітів в яких залишаться заданими при зміні товщини d у досліджуваному розмірному діапазоні.

З літератури відомо, що процес конденсації пари металу на поверхню підкладки може супроводжуватись міграцією атомів металу, їх злиття та об'єднання у кластери різних геометричних розмірів, властивості яких в основному визначаються їх природою. Об'єднання окремих атомів, їх коалесценція в окремі дрібні формування та утворенню кластерів більших розмірів – протидіє пошаровому росту плівки металу на поверхні підкладки, а тому утворенню суцільного шару металу. Існує деяка критична товщина d_c шару металу, при якій у плівці зявляється перший канал провідності металевого характеру (percolation threshold – поріг протікання). Величина d_c визначається технологічними особливостями структури плівок обумовленими пааметрами формування плівки (швидкість конденсації металу, температура підкладки при нанесенні шару, режими термообробки плівки після конденсації), а також властивостями матеріалів конденсату і підкладки. Суттєвого зменшення цієї товщини можна досягнути з допомогою використання двох методів зменшення розмірів зародків кристалізації металу, а саме "замороженої конденсації" пари ("quench deposition") на охолоджену до низької температури підкладку [145] та попереднього нанесення на підкладку ультратонких підшарів поверхневоактивних матеріалів (сурфактантних підшарів) [130-135], для запобігання процесу коалесценції зародків кристалізації. В умовах надвисокого вакууму, коли поверхня підкладки (поверхневоактивного шару) протягом тривалого часу залишається чистою (без адсорбованих домішок) найбільш імовірним є створення ковалентних зв'язків між атомами поверхневоактивного підшару і конденсованими атомами металу. Подібний механізм формування металевого конденсату детально описаний в роботі [5] при вивченні формування плівки золота на поверхні підшару германію. Використання

допоміжного підшару речовини кардинально змінює умови конденсації пари металу на аморфній підкладці. Використання згаданої методики дозволило створити ультратонкі омічнопровідні металеві покриття масовою товщиною в декілька атомних шарів конденсату.

На рис. 3.4 показано мікрофотографії плівок хрому товщиною 20 нм, нанесених на поверхню кристалу *NaCl* покритого аморфною плівкою вуглецю (*а*) та на поверхню плівки вуглецю, покритої підшаром германію масовою товщиною 1 нм (*б*). З рис. 3.4 *а* та рис. 3.4. *б* видно, що плівки хрому є однорідними, суцільними, дрібнокристалічними шарами металу. Очевидним є також зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках, осаджених на поверхні підшарів германію, у порівнянні з плівками, нанесеними на чисту поверхню діелектрика. На рис. 3.4. (*в*) та (*г*) показано гістограми розподілу кількості кристалітів у залежності від їхніх розмірів на вибраній ділянці площі плівки. З аналізу цих даних випливає, що у плівці хрому, сформованій на чистій поверхні, середні лінійні розміри кристалітів у площині паралельній підкладці становлять $D = 5{,}3$ нм, а у плівці, сформованій на поверхні підшарів германію, $D = 3{,}5$ нм. Отриманий результат підтверджує ефективність використання поверхневоактивних підшарів германію з метою формування плівок хрому з наперед заданими середні лінійні розміри кристалітів.

Проаналізуємо розподіли кристалітів в плівках золота, осаджених аналогічним чином на поверхню сколу NaCl попередньо покритого вуглецевою плівкою (товщиною 20 нм) та на таку ж поверхню покриту підшаром германію. На рис. 3.5. показано мікрофотографії плівок золота масовою товщиною 2 нм, нанесених на чисту вуглецеву поверхню (*а*) та на поверхню підшарів германію масовою товщиною 2 нм (*б*) та 3 нм (*в*).

Визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D в площині, паралельній підкладці, здійснювалося з аналізу статистичних даних про розміри кристалітів та кластерів, які також складаються з кристалітів різних лінійних розмірів. Відповідні гістограми розподілу кількості кристалітів від їхніх лінійних розмірів наведено на

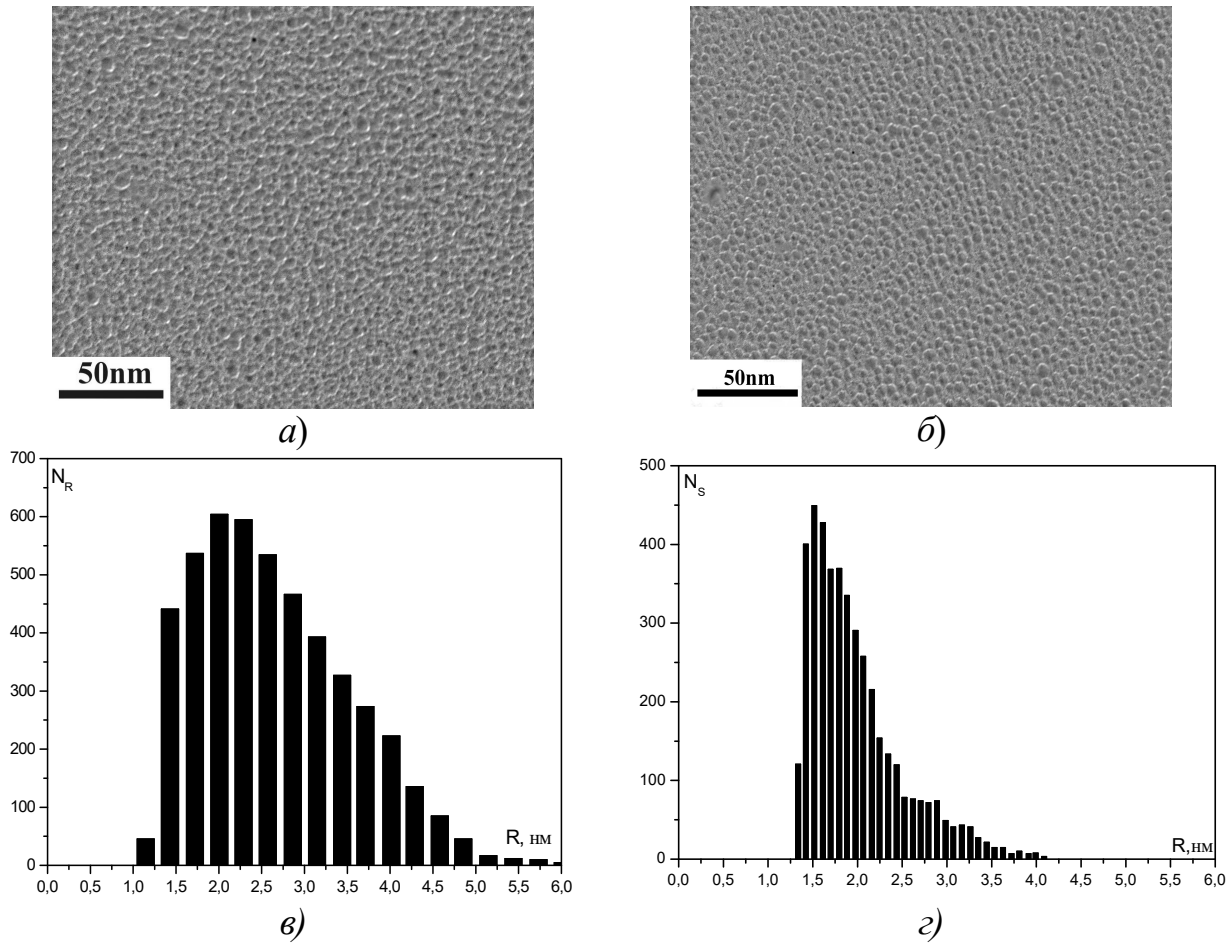


Рис. 3.4. Мікроструктура плівок хрому товщиною 20 нм, осаджених на чисту аморфну підкладку (а) та аморфну підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм (б) та гістограми розподілу кількості кристалітів в площині підкладки в залежності від їхніх лінійних радіусів, (в) – плівка хрому, осаджена на чисту аморфну підкладку, (г) – плівка хрому, осаджена на чисту аморфну підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм.

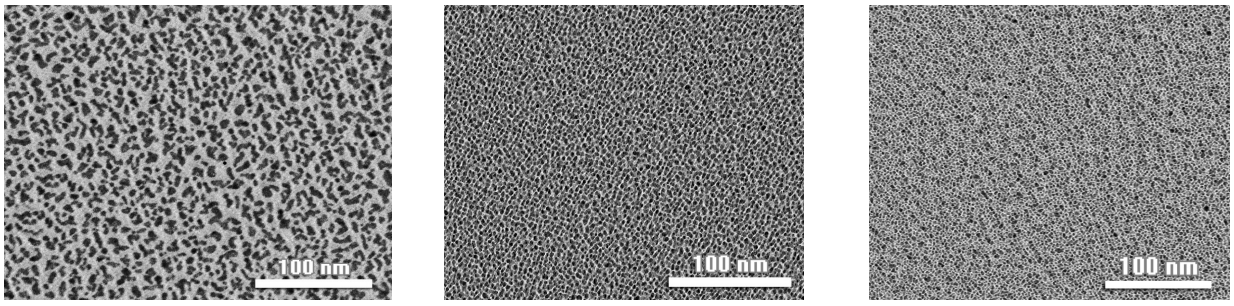
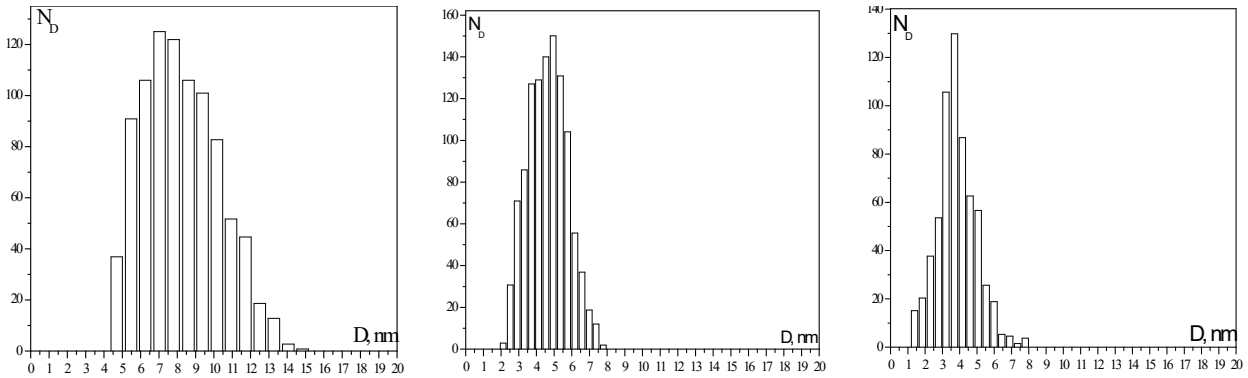


Рис. 3.5. Мікроструктура плівок золота масовою товщиною 2 нм осаджених на чисту вуглецеву підкладку (а) та на вуглецеву плівку попередньо покриту підшарами германію 2 нм (б) і 3 нм (в). Товщина вуглецевої плівки становить d = 20 нм.



а) *б)* *в)*

Рис. 3.6. 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 германію 2 нм (б) та 3 нм (в).

рис. 3.6. Їх аналіз показав, що плівки золота, осаджені на чистій аморфній поверхні графіту та на поверхні графіту, попередньо покритого підшаром германію, суттєво різняться між собою. Проведемо аналіз цих залежностей в рамках перколяційної моделі [21]. Гістограма розподілу кількості кластерів від їхньої площі в площині паралельній підкладці, для плівок золота масовою товщиною $d = 2$ нм подано на рис. 3.7. Розраховані залежності кількості кластерів n_S є лінійними спадними функціями від площі кластера S, проте для плівок золота, нанесених на підшар германію, спостерігається менший кут нахилу кривої, що обумовлено зміною режиму формування [21, 33]. Залежність $n_s = n_s(S)$, в рамках перколяційного підходу, можна апроксимувати деякою універсальною функцією $n_s \sim S^{-\tau}$ [35]. У логарифмічному масштабі (рис. 3.7) здійснено оцінку показника степення τ, який є універсальним параметром розмірності системи [33]. Він не залежить ні від типу ґратки, ні від типу моделі, а лише від просторової розмірності вибраної системи (2D або 3D), тобто режиму її формування. Пошаровий режим росту плівки дає значення величини показника степеня τ в діапазоні від 2 до 2,1, у випадку якщо виконується нерівність $\tau > 2{,}1$, проявляється тривимірний ріст металевого шару. Для випадку плівок золота чисельне значення коефіцієнта τ становить

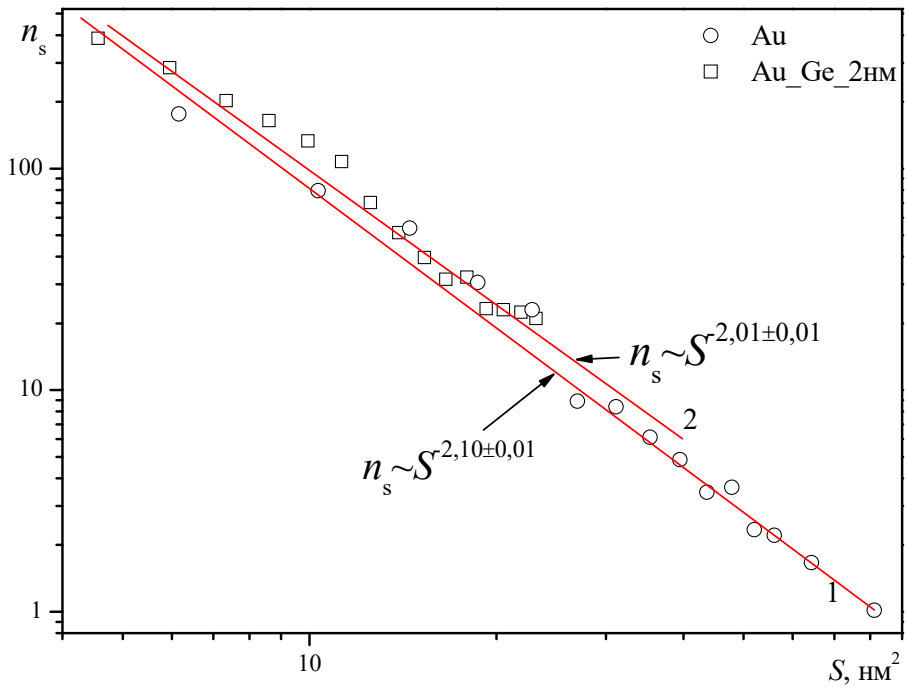


Рис. 3.7. Залежність n_s від S у логарифмічному масштабі для плівок золота при 300 К. Крива 1 – плівки осаджені на чисту поверхню плівки графіту, крива 2 – плівки осаджені на поверхню плівки графіту, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.

2,1 (крива 1 рис. 3.7) та 2,01 (крива 2рис. 3.7), відповідає пошаровому режиму формування плівки металу. Розраховані значення добре узгоджуються з передбаченнями [147]. Менше значення величини τ у випадку плівок золота, осаджених на поверхню підшару германію, свідчить про сильніше виражений 2D режим росту в порівнянні з аналогічними зразками, вирощеними на чистій поверхні. Подібні результати були отримані для плівок досліджуваних металів в діапазоні товщин від 2 нм до 10 нм, з яких випливає підтвердження універсальності розподілу кластерів за розмірами (тобто придатність виразу $n_s \sim S^{-\tau}$, також і для суцільної геометрії плівок). Підшари германію сприяють зменшенню середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота, про що свідчить зсув максимуму розподілу в область менших товщин, подібно як і у випадку плівок хрому (рис. 3.6). Зокрема, для плівок золота, осаджених на чисту вуглецеву підкладку $D = 7$ нм, а для аналогічних зразків, осаджених на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм і 3 нм, $D = 5$ нм і $D = 4$ нм відповідно. Підшари сурфактанта сприяють більш рівномірному заповненню поверхні підкладки кристалітами однакових лінійних розмірів, внаслідок формування сітки кристалізації з атомів сурфактанту. В результаті плівка формується

однорідною з точки зору середніх лінійних розмірів кристалітів. Завдяки використанню режиму “quench deposition“, формуються полікристалічні плівки металів з кристалітами заданих середніх лінійних розмірів. Виникнення ковалентного зв’язку між атомами досліджуваного металу та атомами підшару поверхневоактивної речовини [148], послаблює процеси міграції адатомів та коалесценції зародків кристалізації плівки металу і збільшує сили адгезії атомів з місцем їхнього падіння на поверхню підкладки. Тому, конденсація плівки металу на підкладку при низькій температурі разом з наявністю підшару сурфактанта є взаємно підсилюючими методиками, які значно сповільнюють поверхневу міграцію адатомів та послаблюють процес коалесценції зародків. Збільшення сили ковалентного зв’язку на міжфазовій межі поверхневоактивної речовини та адатомом металу, створить умови формування для більш дрібнокристалічної та однорідної структури плівки металу [149-151]. Якісно подібні закономірності проявляються для плівок інших металів, сформованих на поверхні скла та підшарах Ge, Si та Sb різних масових товщин. Зокрема, для плівок золота, міді і срібла спостерігалось значне зменшення D на поверхні підшару поверхневоактивної речовини. В [150] було запропоновано методику керування середніми лінійними розмірами кристалітів у плівках цих металів шляхом вибору відповідної товщини підшару поверхневоактивної речовини. Зауважимо, що для плівок згаданих металів величина D могла зменшуватись в 2-3 рази при зміні масової товщини активного підшару до 6 нм. Найбільш помітні зміни D мали місце в діапазоні масових товщин підшару до 2 нм. У випадку плівок хрому, паладію та марганцю діапазон масових товщин германію, при яких є найбільш помітні зміни D, припадають на інтервалі до 1 нм. При більших товщинах підшару зменшення D із зростанням товщини підшару суттєво слабше та змінюється від 0,2 нм до 0,3 нм. Зокрема, у плівках хрому, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 8 нм середні значення D виявились близькими до $D = 3{,}4$ нм, а у плівках хрому сформованих на поверхні підшарів германію масовою товщиною $d_{Ge} = 3$ нм, $D = 3{,}5$ нм. Іншою особливістю одержаних експериментальних даних виявилась стабільність величини D при зміні товщини плівки металу у випадку фіксованої товщини підшару. Сказане підтверджують дані на рис. 3.8, де показано залежності D

від товщини плівок хрому, нанесених на чисту поверхню діелектрика (рис. 3.8, крива 1) та поверхню покриту підшаром германію масовою товщиною 3 нм (рис. 3.5, крива 2). На рис. 3.9 наведено розмірні залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота, осаджених на чисту аморфну підкладку (крива 1) та підкладку, покриту підшарами германію масовою товщиною 2 нм (крива 2) і 3 нм (крива 3). З рисунка видно, що у початковій стадії росту підшари германію суттєво зменшують середні лінійній розміри кристалітів та стабілізують їхні значення в процесі зміни товщини плівки золота, принаймні в досліджуваному діапазоні товщин до 20 нм. Зокрема, для плівок золота, осаджених на чистій скляній підкладці значення середніх лінійних розмірів кристалітів лежать у межах від 10 – 11 нм, а на поверхні підшарів германію масовою товщиною $d_{Ge} = 2$ нм та 3 нм, середні лінійні розміри кристалітів становлять відповідно 5 – 6 нм та 3,5 – 4 нм.

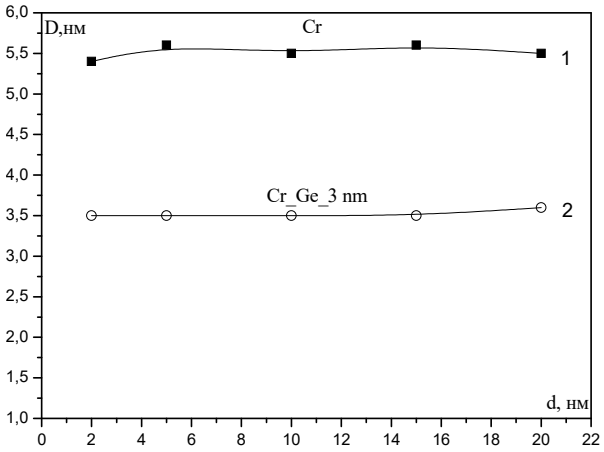


Рис. 3.8. Середні лінійні розміри кристалітів у плівках хрому різної товщини, осаджених на аморфну вуглецеву підкладку (крива 1) та підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 3 нм (крива 2).

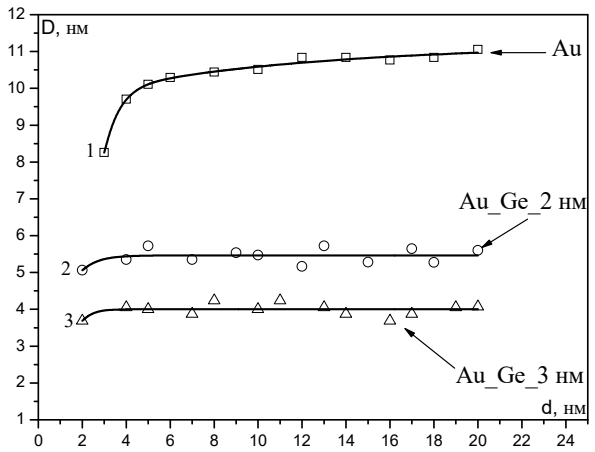


Рис. 3.9. Залежності середніх лінійних розмірів кристалітів у плівках золота різної товщини, осаджених на чисту аморфну підкладку (1) та на підкладку, попередньо покриту підшарами германію 2 нм (2) і 3 нм (3).

Аналіз ступеня заповнення поверхні підкладки (рис. 3.10. – 3.11.) плівок хрому та золота вказує на те, що плівки металу, осаджені на поверхню підшарів германію, більш рівномірно заповнюють поверхню підкладки. При аналізі ступеня заповнення поверхні підкладки випливає, що на відміну від плівок золота у плівках хрому швидше формується суцільне покриття поверхні. Це підтверджується даними

рис. 3.10, де показано розмірні залежності ступеня заповненості поверхні підкладки P плівками хрому, осадженими на чисту аморфну підкладку (крива 1) та на підкладку, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 3 нм (крива 2). Зокрема, з рис. 3.10 (крива 2) видно, що практично повне покриття поверхні підкладки атомами хрому на рівні $P > 0{,}95$ має місце у плівці хрому товщиною 2 нм. Для плівок

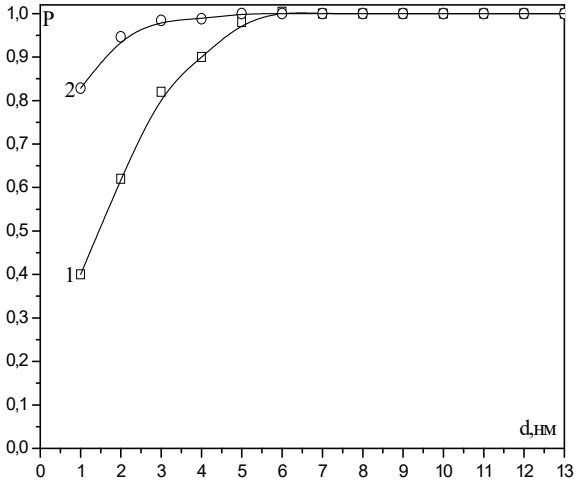


Рис. 3.10. Розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підкладки P плівками хрому, осадженими на чисту аморфну підкладку (крива 1) і на підкладку, попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 3 нм (крива 2).

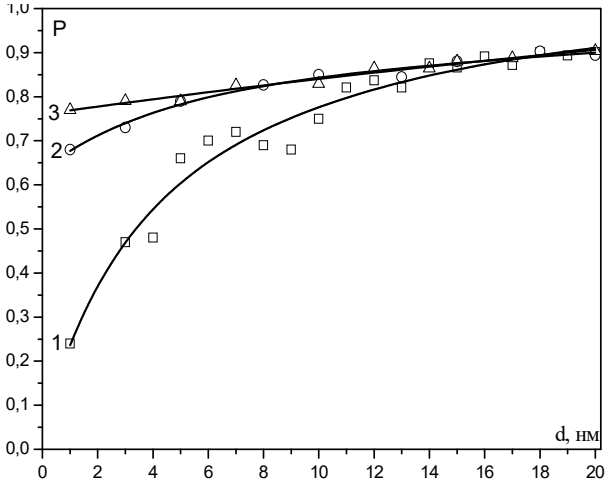


Рис. 3.11. Розмірні залежності ступеня заповнення поверхні підкладки P плівками золота, осадженими на чисту аморфну підкладку (крива 1) і на підкладку, попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 2 нм (крива 2) та 3 нм (крива 3).

хрому, нанесенних на поверхню чистої діелектричної підкладки, подібна ситуація реалізується у плівці товщиною біля 5 нм (крива 1). Тому варто очікувати, що застосування підшарів германію для створення електричносуцільних плівок хрому, якнайменшої товщини дозволить формувати плівки хрому з металевим характером провідності, починаючи з масової товщини плівки хрому 3-4 атомних шари. З рис. 3.11 видно, що для плівок золота масовою товщиною 1 нм, осаджених на чисту поверхню вуглецю, ступінь заповненості поверхні становить $P = 0{,}24$. Для аналогічних плівок, осаджених на поверхню підшарів германію масовими товщинами 2 нм та 3 нм, ступінь заповненості поверхні становить $P = 0{,}67$ та $P = 0{,}77$, що майже втричі відрізняється від величини отриманої для чистої поверхні підкладки. В міру зростання масової товщини плівки золота, розбіжність у ступенях

заповнення поверхні підкладки зменшується і при товщина $d > 18$ нм практично повністю зникає. Таким чином підшари германію суттєво послаблюють процеси коалесценції зародків кристалізації, а внаслідок використання методики “quench deposition”, покращується ефективність прилипання атомів до поверхні підкладки. Якісно подібні результати також отримано і при дослідженні структури плівок міді, марганцю та паладію, вирощених на поверхнях підшарів германію, кремнію та сурми. Результати дослідження морфології поверхні досліджуваних плівок методами СТМ (в режимі ХУ сканування з вимірюванням напруги зворотного зв’язку) та АСМ також підвердили отриманий результат. Для

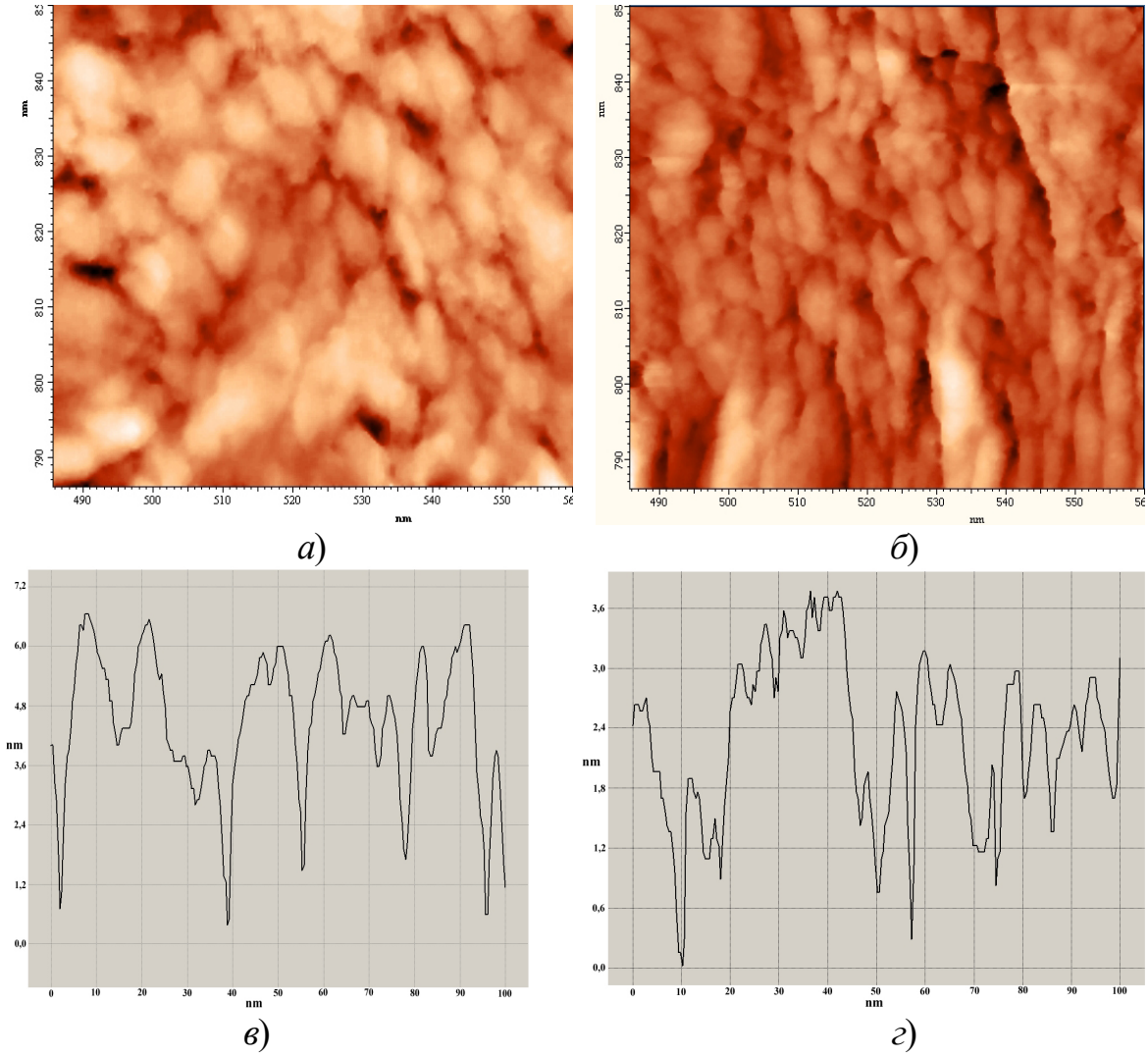
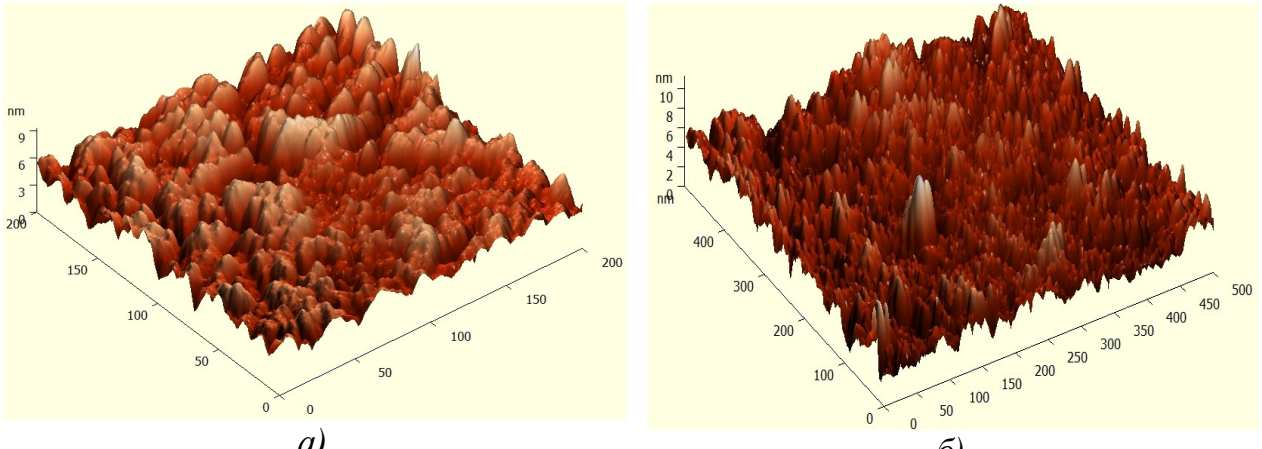


Рис. 3.12. СТМ зображення поверхні плівок паладію (товщиною d = 15 нм), осаджених на чисту поверхню скла – (а) та на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм – (б). Відповідні профілі поверхонь плівок – (в) та (г).

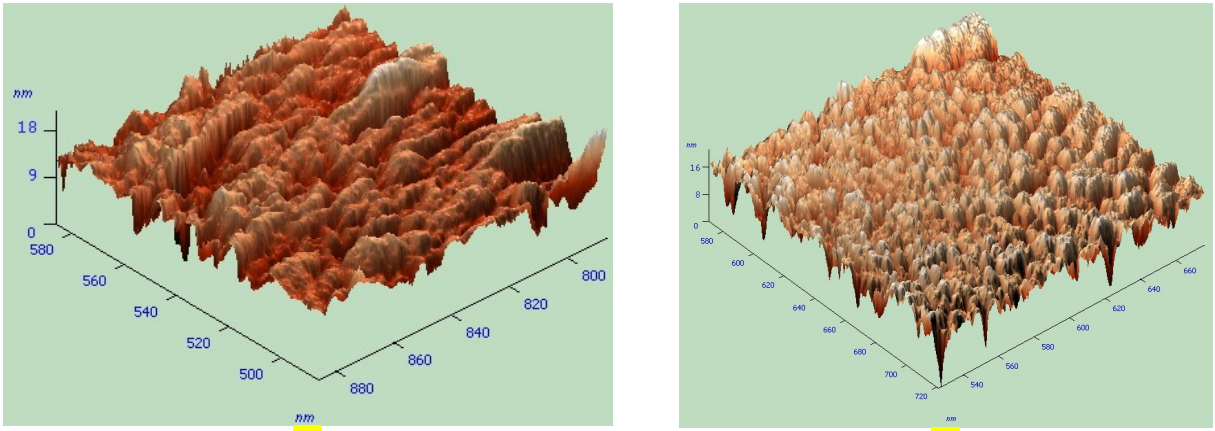
прикладу на рис. 3.12 наведено СТМ зображення поверхні плівок нікелю (осаджених на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм). Аналіз відповідних профілів вказує на зменшення величини поверхневих неоднорідностей, де у випадку плівок нікелю осадженому на чисту скляну поверхню середня амплітуда поверхневих неоднорідностей становить 3 нм, а на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм відповідно 1,6 нм. Подібні результати мають місце для плівок всіх досліджуваних металів.

З аналізу профілеграм встановлено зменшення середньої амплітуди поверхневих неонорідностей плівок золота, паладію та срібла, осаджених на поверхню підшарів германію. На рис. 3.13, рис. 3.14 та рис. 3.15 приведено 3D зображення поверхонь плівок золота, паладію та срібла осаджених на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм відповідно. Середня амплітуда цих неоднорідностей при товщинах плівок, більших за 7 - 10 нм, не залежала від товщини плівки і корелювала з середніми лінійними розмірами кристалітів за наближеним співвідношенням $h \sim D/2$. Цю закономірність підтверджують також результати АСМ дослідження. Результати отримані з допомогою СТМ досліджень є точнішими в порівнянні з АСМ дослідженнями, що пов’язано з особливостями функціонування вищезгаданих методик. СТМ дозволяє отримати рельєф поверхні електричносуцільної плівки металу у напрямку



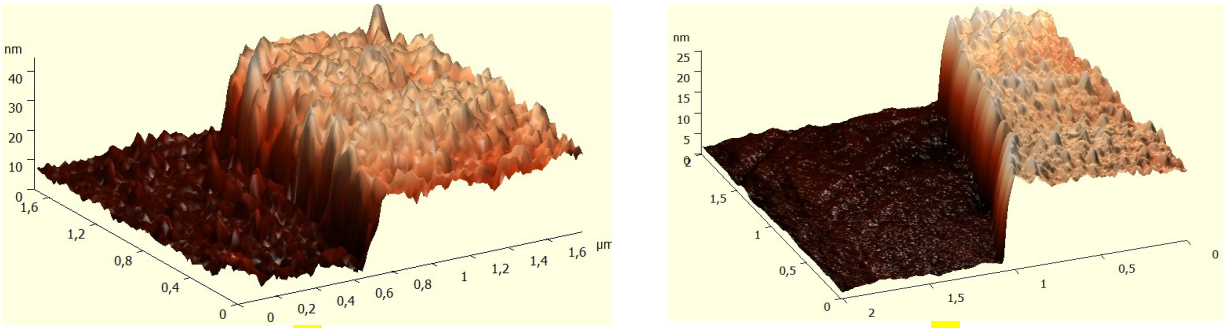
а) *б)*

Рис. 3.13. СТМ 3D зображення поверхні плівок золота (товщиною $d = 8$ нм), осаджених на чисту поверхню скла (а) та поверхню скла попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.



а) *б)*

Рис. 3.14. СТМ 3D зображення поверхні плівок паладію (товщиною d = 15 нм), осаджених на чисту поверхню скла (а) та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 2 нм.



а) *б)*

Рис. 3.15. АСМ – зображення зрізу поверхні плівок срібла (товщиною d = 25 нм), осадженої на чисту поверхню скла (а) та поверхню скла покриту підшарами германію масовою товщиною 2 нм (б). Затемнена ділянка відповідає поверхні підкладки, світла - плівці металу.

перпендикулярному до поверхні плівки з більшою роздільною здатністю та точністю значення якої перебуває в околі 1 нм. Детальний аналіз вище згаданої методики описано в [152]. Зауважимо, що недотримання температурних режимів формування шару металу або порушення вакуумних умов можуть радикально змінити структуру та морфологію поверхні плівки металу. Зокрема в [74] показано, що вплив температури підкладки на середні лінійні розміри кристалітів є критичним. При конденсації плівки золота на скляну підкладку за кімнатної температури (T = 293 K) середні лінійні розміри кристалітів становили 25 нм, в той час як у аналогічних плівках золота, відпалених при $T = 373$ K, середні лінійні розміри кристалітів зросли майже в 2 рази їх значення становило 50 нм. Якщо процес формування плівки металу та її термостабілізація, відбувається в температурному інтервалі $T < (0{,}1–0{,}3)T_{\text{топ}}$, то

згідно [4,7,153] структура плівки відповідатиме першій температурній зоні формування [4], а середні лінійні розміри кристалітів *D* зберігатимуть стабільну чи незмінну при подальшій температурній експлуатації в межах встановленого інтервалу.

Температурні режими повинні зберігатись у відповідності з сумісною технологією приготування ”quench deposited” та поверхневоактивних підшарів, для забезпечення формування плівок металів із заданою структурою. Експериментально підтверджені режими технологічного процесу формування неухильно виконувались під час проведення експериментальних досліджень, а тому забезпечували необхідні умови формування плівок металів з прогнозованою стуктурою.

3.2 Електропровідність плівок металів

У робті акцентована увага на вивчення будови і властивостей електричносуцільних плівок металів з металічним характером провідності [154-155]. Структурні дослідження, показали, що на початковому етапі формування плівка металу, є системою ізольованих острівців, концентрація яких сильно залежить від особливостей технологічного процесу формування плівки. В такому конденсаті існує активаційний характер перенесення заряду (не омічний) [14-18]. Подальше зростання масової товщини шару металу спричиняє ріст та коалесценцію острівців, які при досягненні критичних розмірів починають фізично контактувати між собою, тим самим формують канали з металевим режимом перенесення заряду. Фізичною величиною, що характеризує появу металевої провідності, є критична товщина плівки d_c (percolation threshold – поріг протікання), яка відповідає середньому значенню товщини шару, коли виникає перший канал з металевим характером провідності. Величина d_c тісно пов’язана з кінетикою та режимом формування плівки і для пари "плівка-підкладка" залежить від: температури підкладки, стану контактуючих між собою поверхонь, швидкості осадження конденсату, середнього розмірів кристалітів у плівці, та інше. Розуміння закономірностей еволюції порогу d_c протікання струму дає додаткову інформацію про особливості формування структури плівки. Величина d_c дає можливість оцінити мінімальну товщину шару необхідну для

виникнення омічного механізму перенесення заряду у плівці металу. Проаналізуємо поведінку розмірних залежностей провідності досліджуваних плівок металів з точки зору перколяційної моделі [21], яка дозволяє здійснити оцінку d_c.

На рис. 3.16 подано залежності опору $R_\square$ плівки нікелю квадратної форми від товщини d при T = 293 К, свіжонанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та на поверхню скла, покритого підшаром германію масовою товщиною 8 нм (крива 2). Електропровідність у плівці нікелю, нанесеній на поверхню підшару германію, виникає при меншій товщині, ніж провідність у плівці нікелю, нанесеній на чисту поверхню скла. На рис. 3.17 показано залежності $R_\square$ плівки паладію квадратної форми від товщини d при T = 78 К, свіжонанесених на чисту поверхню скла (крива 1) та на поверхню скла, покритого плівкою германію масовою товщиною 1,5 нм (крива 2). Як і у випадку електропровідності плівок нікелю, у плівках паладію електропровід-

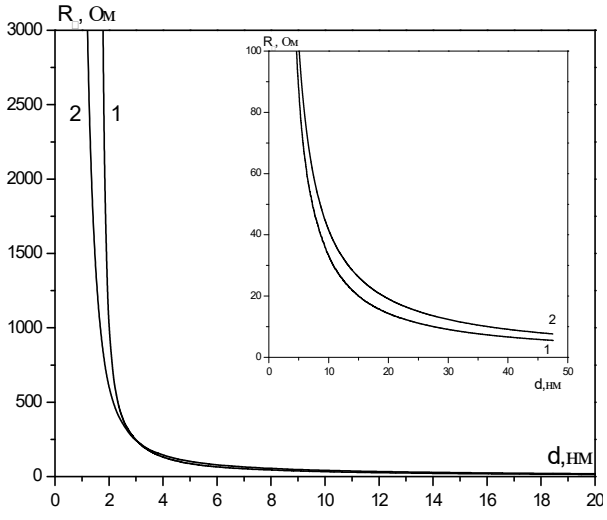


Рис. 3.16. Залежність опору $R_\square$ плівки нікелю квадратної форми від товщини d, при T = 293 К. 1 – плівка на чистій поверхні скла, 2 – плівка на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 8 нм.

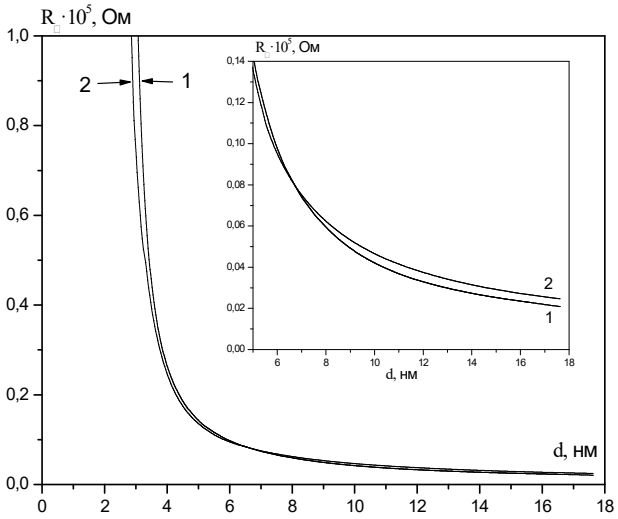


Рис. 3.17. Залежність опору $R_\square$ плівки паладію квадратної форми від товщини d, при T = 78 К. 1 – плівка на чистій поверхні скла, 2 – плівка на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 1,5 нм.

ність виникає швидше у плівці, нанесеній на поверхню германію, ніж у плівці сформованій на чистій поверхні скла. З рис. 3.16 - 3.17, також видно, що опори плівок в області товщин d > 3-4 нм для плівок хрому та d > 6-8 нм для плівок паладію, нанесених на поверхню підшару германію, перевищують опір плівок металів такої ж

товщини, нанесених на чисту поверхню скла (вставки до рис. 3.16 та рис. 3.17). Отриманий результат добре узгоджується та пояснюється даними структурних досліджень цих плівок металів. В [149, 150] показано, що підшар германію внаслідок перешкоджання коалесценції зародків кристалізації у плівці металу зменшують середні лінійні розміри кристалітів у плівці металу. Це в свою чергу збільшує концентрацію металевих центрів плівки на поверхні підкладки та сприяє пошаровому формуванню конденсату, що і є причиною прискорення металізації системи в області малих товщин (рис. 3.16, $d < 3\text{-}4$ нм та рис. 3.17, $d < 6\text{-}8$ нм). З іншої сторони, внаслідок зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів у плівці металу опір досліджуваних зразків очіковано збільшиться. Даний результат пояснюється проявом внутрішнього розмірного ефекту [54-55, 60-63] (вставки рис. 3.16 та рис. 3.17). Подібні результати отримані для плівок хрому. На рис. 3.18 наведено розмірні

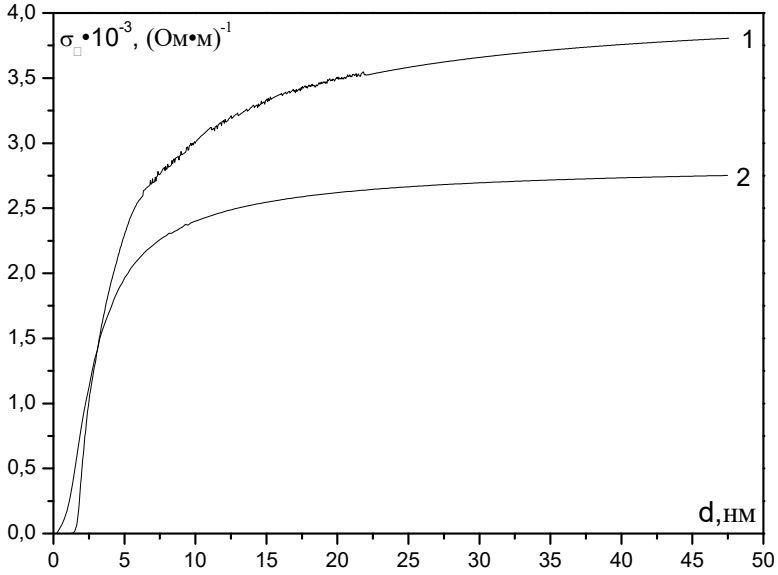


Рис. 3.18. Залежності питомої провідності плівок хрому від товщини плівки σ(d) 1 – плівки хрому, осаджені на чисту скляну підкладку; 2 – плівки хрому, осаджені на поверхню підшару германію масовою товщиною 8 нм.

залежності питомої провідності плівок хрому, свіжонанесених при T = 293 K на чисту поверхню скла (крива 1) та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 8 нм (крива 2).

Розмірні залежності питомої електропровідності σ плівок паладію свіжонанесених на охолоджену до 78 K скляну підкладку (крива 1) та скляну підкладку, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм

(крива 2), наведено на рис. 3.19. У початковій стадії росту плівки паладію електропровідність виникає раніше на поверхні підшару германію, ніж у плівці, нанесеній на чисту поверхню скла. При подальшому збільшенні товщини d питома провідність плівок, нанесених на чисту поверхню скла є більшою, ніж у плівках сформованих на поверхні підшарів германію і кінцево при $d \to \infty$ питома провідність плівок на поверхні скла значно більша за провідність плівок сформованих на поверхні сурфактантного підшару гер-

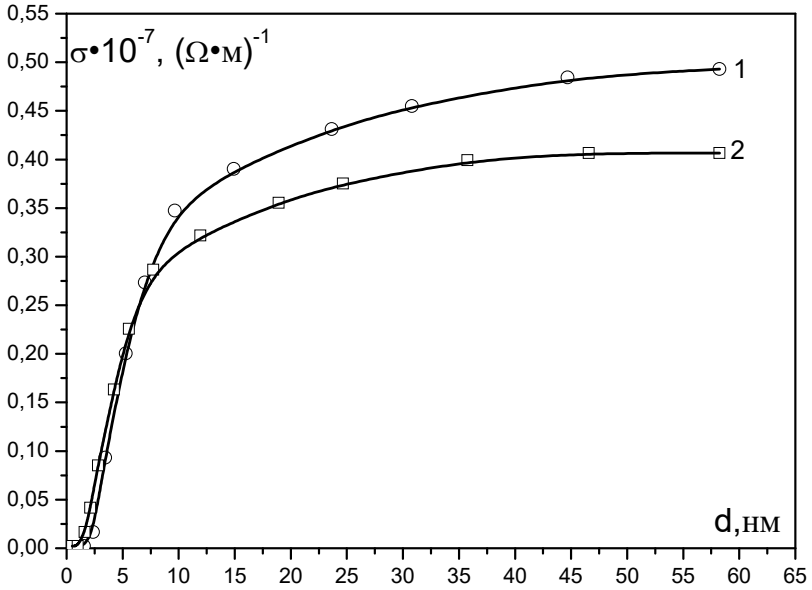


Рис. 3.19. Розмірні залежності питомої провідності плівок паладію при 78 К. Крива 1 – підкладка чиста поверхня скла; 2 – поверхня скла покрита підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

манію. Подібна поведінка залежностей провідності від товщини плівок металів, нанесених на чисту поверхню діелектрика та на поверхню діелектрика, попередньо покриту підшаром поверхневоактивної речовини (германію, кремнію, сурми та ін.) спостерігалась для плівок золота, міді, марганцю та срібла.

Кількісний опис залежностей питомої провідності плівок металів від їхньої товщини з допомогою сучасних квантових і квазікласичних теорій можливий лише для електричносуцільних плівок. Найменша товщина d_c, при якій виникає перший канал провідності металевого характеру у плівці при переході від острівцевої структури до однорідного суцільного шару, може бути визначений в рамках перколяційного підходу. Поріг протікання d_c (percolation threshold) оцінюють шляхом

лінеаризації графіка залежності опору плівки R від товщини d: $R = R(d)$ перетворенням до вигляду $R \sim (d\text{-}d_c)^{-\gamma}$ представленого на рис. 3.20 та рис. 3.21) У випадку пошарового росту плівки ($2D$ – перколяції) величина показника степеня γ задовольняє нерівність $1 \le \gamma \le 1{,}3$. Детальніше процедура подібної трансформації для плівок металів описана в [156-158]. Тому при вивченні кінетичних явищ у плівках металів важливо знати межі застосовності теоретичних моделей для опису властивостей плівок. Проаналізуємо розмірні залежності опору плівок на основі перколяційної моделі з метою встановлення мінімальних товщин плівок d, при яких плівка металу починає проявляти металевий характер провідності.

На рис. 3.20 показані графіки залежності опору плівок хрому, сформованих на чистій поверхні скла (крива 1) та на поверхні скла, покритій підшаром германію масовою товщиною 8 нм (крива 2), побудовані у логарифмічному масштабі у координатах $R_{\square} \sim (d\text{-}d_c)^{-\gamma}$ (вставка). Тут вибір величини d_c здійснено з метою лінеаризації залежності $R_{\square} \sim (d\text{-}d_c)^{-\gamma}$. З вставки рис. 3.20 видно, що для плівок хрому, нанесених на чисту поверхню скла $d_c = 2$ нм, а для плівок, нанесених на поверхню підшару германію товщиною 8 нм, ця величина рівна 1,1 нм. Величини показника перколяції γ відповідно становлять 1,11 та 1,02. Останній результат дозволяє стверджувати, що у даному випадку реалізується пошаровий ріст плівки хрому, оскільки згідно з теорією перколяційних явищ при такому режимі, γ повинна задовольняти умову $1 \le \gamma \le 1{,}3$. Перехід до переважаючого металевого характеру провідності, який супроводжується позитивним температурним коефіцієнтом опору, звичайно завершується у плівках товщиною $d_\Omega \ge (1{,}5\text{–}2{,}0)d_c$ [156-158]. В результаті для плівок хрому, нанесених на чисту поверхню скла, варто очікувати, що теорії розмірних явищ зможуть надійно описати електричні властивості плівок, нанесених на чисту поверхню скла, починаючи з товщин більших за 3 нм, а для плівок хрому нанесених на підшар германію різної масової товщини, починаючи з $d_\Omega > 2$ нм [159]. З результатів структурних досліджень випливає, що суцільні шари хрому на поверхні підшарів германію формуються саме при товщинах плівок хрому більших за 2 нм.

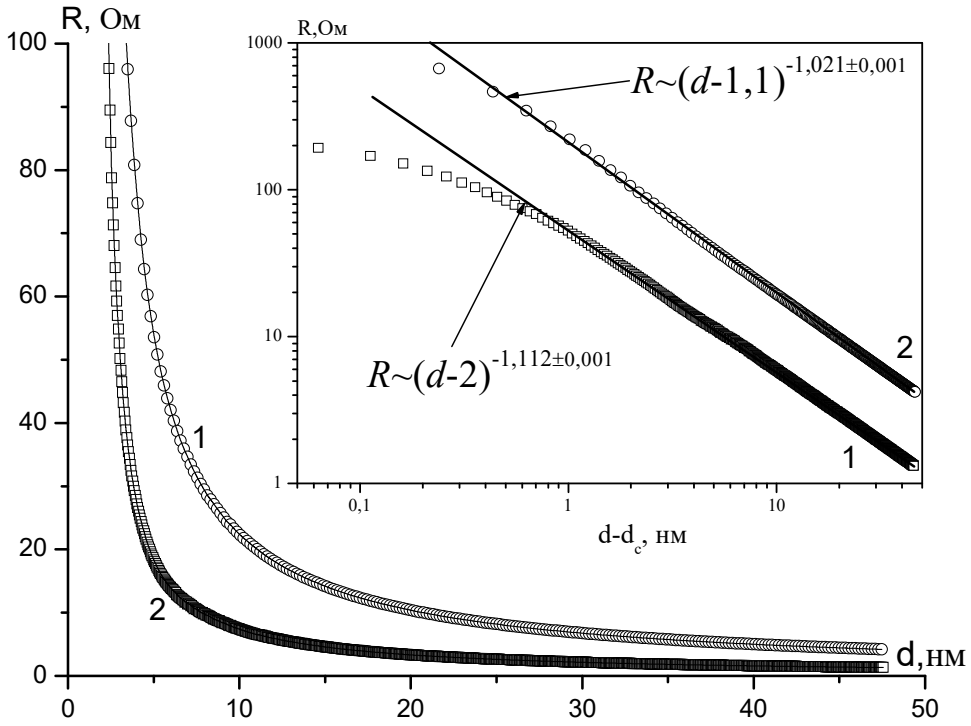


Рис. 3.20. Залежності $R\sim(d\text{-}d_c)^{-\gamma}$ для плівок хрому при 78 К.
1 – чиста поверхня скла; 2 – поверхня скла, покрита підшаром германію масовою товщиною 8 нм.

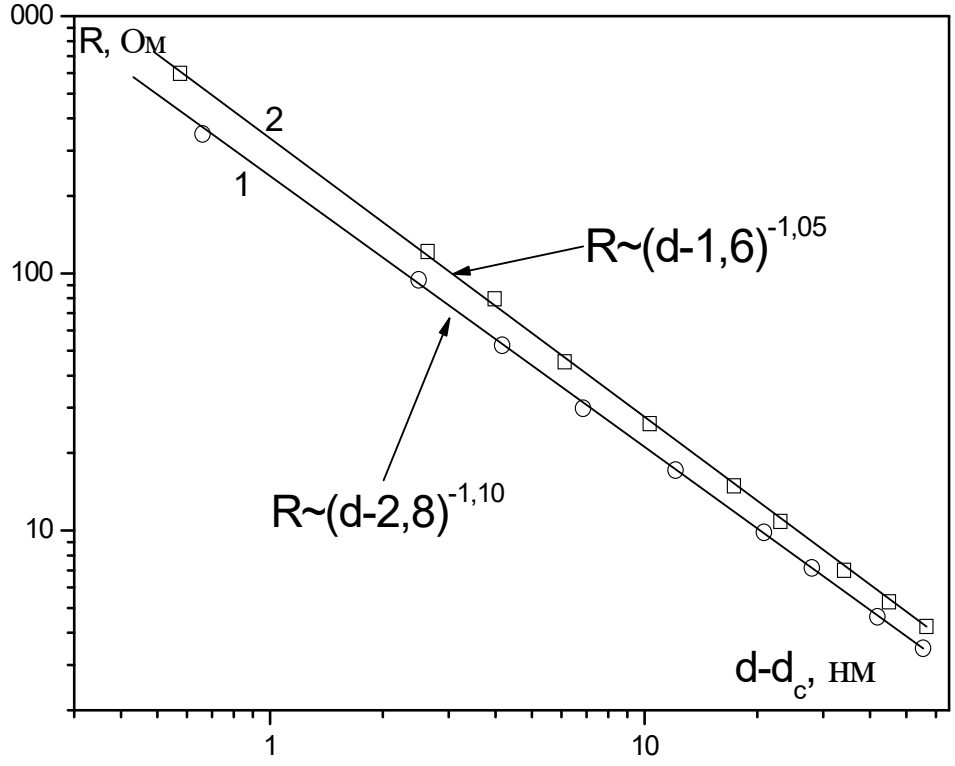


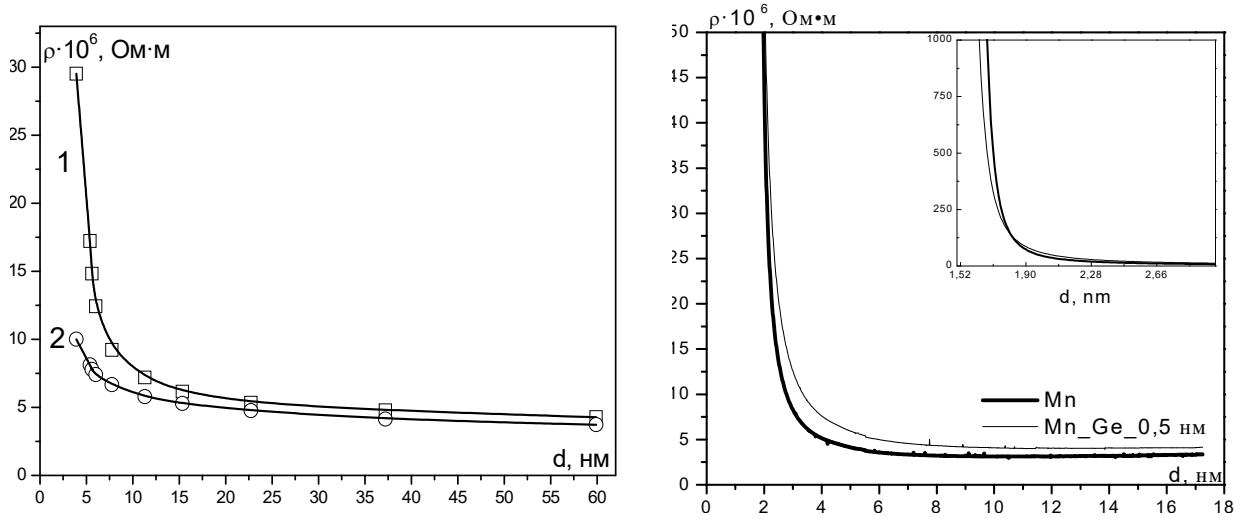
Рис. 3.21. Залежності $R\sim(d\text{-}d_c)^{-\gamma}$ для плівок паладію при 78 К.
1 – чиста поверхня скла; 2 – поверхня скла покрита підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

Аналіз подібних розмірних залежностей для плівок паладію (рис. 3.21) показав, що для свіжонанесенних плівок паладію на скляній підкладці, $d_c = 2{,}8$ нм, а для аналогічних зразків, осаджених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм, $d_c = 1{,}6$ нм, величина перколяційного показника γ відповідно рівні 1,10 та 1,05, що аналогічно до плівок хрому підтверджуються пошаровий режим формування плівки паладію [160].

Вплив підшарів германію різної масової товщини на величину питомого опору ρ плівок золота при $T = 78$ К показав, що наявність підшару германію на скляній підкладці сприяє появі провідності плівок золота при товщинах менших за товщину плівки, при якій з'являється електропровідність у плівках Au, нанесених на чисту поверхню скла. Очевидним є також те, що питома провідність плівок відносно великої товщини, нанесених на чисту поверхню, є вищою за провідність плівок, нанесених на поверхню підшарів германію. Вище згадувалось, що причиною такої відмінності є зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів. Зокрема, в плівках золота, нанесених на чисту поверхню скла, середній розмір кристалітів $D = 20$ нм, а у плівках, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 2 нм – $D = 9$ нм. Подібні результати отримано при вивченні структури та опору плівок міді. У плівках міді, осаджених при Т = 78 К на чисту поверхню скла $d_c = 6{,}5$ нм, а для плівок Cu, свіжонанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм $d_c = 3{,}5$ нм. Середні лінійні розміри кристалітів у згаданих плівках відповідно змінюються від $D = 13$-14 нм до $D = 7$-8 нм.

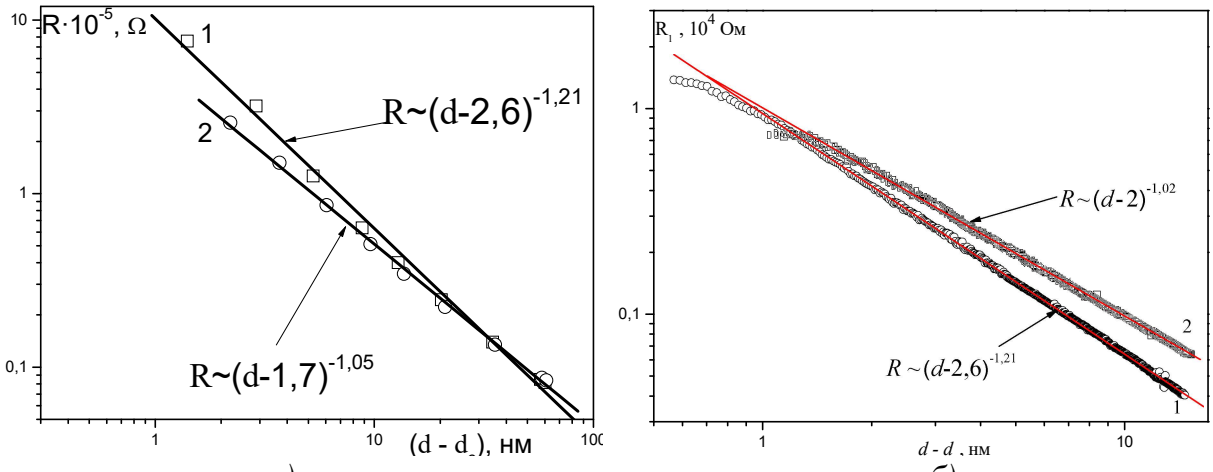
При дослідженні плівок марганцю [161, 162], нанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром германію або алюмінію товщиною 0,5 нм (рис. 3.22 та рис. 3.23) встановлено, що провідність у плівках марганцю, нанесених на підшар алюмінію, відбувається при $d_c = 1{,}7$ нм, а у плівках марганцю, нанесених на підшар германію при $d_c = 2$ нм, в той час як у плівках марганцю на поверхні чистого скла $d_c = 2{,}6$ нм. Зменшення показника перколяції в межах 1,21 – 1,01, підтверджує пошаровий режим формування плівки марганцю [163]. При $d > 10$ нм питомий опір плівок марганцю, осаджених на поверхню підшарів алюмінію є меншим на противагу до плівок, осаджених на чисту скляну підкладку. Спостережувана

поведінка може бути зумовлена шунтуванням острівців плівки марганцю ультратонкою плівкою алюмінію масовою товщино 0,5 нм, що забезпечує металічний характер провідності такої біметалічної системи при малих товщина шару. На відміну від атомів германію, які утворюють ковалентний зв'язок з атомами марганцю, атоми



а) *б)*

Рис.3.22 Залежність питомого опору ρ плівок марганцю від товщини d при T = 78 К.
1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшарами алюмінію (а), германію (б) масовою товщиною 0,5 нм.



а) *б)*

Рис.3.23 Залежності $R \sim (d-d_c)^{-\gamma}$ для плівок марганцю при 78 К.
1 – чиста поверхня скла, 2 – поверхня скла, покрита підшаром алюмінію (а), германію (б) масовою товщиною 0,5 нм.

алюмінію достатньо слабо взаємодіють з атомами марганцю і вчиняють слабший вплив на середні лінійні розміри кристалітів у цих плівках.

В результаті дослідження структури та опору плівок металів різної товщини, встановлено діапазон товщин плівки, що відповідають існуванню металічного характеру провідності плівок з метою опису залежностей кінетичних коефіцієнтів з допомогою теорій розмірних явищ.

В результаті проведених струткрних досліджень плівок металів встановлено, що плівки металів приготовані на основі сумісного використання метод “quench deposition”, поверхневоактивних підшарів слабопровідних речовин (Ge, Si та Sb) та термостабілізації препарованої плівки за температур, що відповідають першій температурній зоні формування плівки Мовчана-Демчишина однорідні полікристалічні металеві зразки з кристалічною ґраткою аналогічною кристалічній ґратці масивного металу та керованими середніми лінійними розмірами кристалітів D контрольованими і незалежними від товщини плівки металу, принаймні для досліджуваного діапазону довжин (3-100 нм).

Керування середніми лінійнми розмірами кристалітів реалізовується шляхом підбору матеріалу масової товщини сурфактантного підшару та температури стабілізації шару металу при температурах близьких до верхньої межі першої температурної зони T_1 Мовчана-Демчишина. Використана методика препарування плівок забезпечує пошаровий ріст плівок в режимі 2 Д перколяції.

Використання сурфактантних підшарів дозволило зменшити товщину плівок d_c, що відповідає порогу протікання струму і таким чином забезпечити формування ультратонких електричносуцільних електропровідних плівок масовою товщиною починаючи від 2-3 нм.

Посилання до розділу

[4-5,10,130-163]

РОЗДІЛ 4
ЯВИЩА ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ ПРОСТИХ ТА ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Дослідження структури та електропровідності нанорозмірних металевих плівках показали, що розвинута нами методика препарування нанорозмірних плівок металів, дозволяє отримувати електричносуцільні плівки металу товщиною в декілька нанометрів з наперед заданими властивостями. Проаналізуємо розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів отриманих нанорозмірних електричносуцільних металевих зразків на основі класичних та квантових підходів до опису явищ перенесення заряду в металевих зразках обмежених розмірів для узагальнення отриманих експериментальних даних та створення методик приготування металоплівкових шарів з прогнозованими структурою та електричними властивостями.

Відомо, що розвиток теорій розмірних явищ у плівках металів здійснювався на основі низки спрощуючих припущень, тому моделі, покладені в їхню основу можуть виявитись непридатними при описі явищ перенесення заряду в плівках металів реальної структури. Теорії класичного та внутрішнього розмірних ефектів розвинуті на основі моделі однорідного плоскопаралельного шару у якого поверхневі неоднорідності вважаються точковими дефектами. Крім того припускається, що поверхневе розсіювання у плівці проходить незалежно від інших процесів розсіювання та згідно з правилом Матіссена адитивно входить у результуючий час релаксації носіїв струму (вважається, що поверхня є додатковим статичним дефектом). Внески поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму в сумарний час релаксації враховуються введенням феноменологічних параметрів: p – ймовірність дзеркального поверхневого відбивання носіїв струму, r – ймовірність розсіювання носіїв струму при проходженні межі зерна (або параметра t – ймовірність тунелювання носіїв струму крізь міжзереннy межу. Згідно з [66] параметр r пов’язаний з t співвідношенням $r(1-r)=2(1-t)/(1+t)$). При цьому вважають,

що параметр поверхневого розсіювання p не залежить від товщини плівки d металу та кута падіння носіїв струму до поверхні плівки металу.

Відхилення ходу залежностей $\rho(d)$ від теоретичних кривих в області малих товщин плівок ($d < 7$-12 нм) може бути зумовлене різними факторами (змінами структури плівки, фазовий розмірний ефект та інше), чи невідповідністю реального стану поверхні плівки металу (наявністю на поверхні плівки макроскопічних неоднорідностей). Реально в дрібнокристалічній плівці зовнішні поверхні не можуть бути площинами, а тому модель плоскопаралельного шару неадекватно характеризує стан поверхні. Вирішення даної проблеми запропоноване в роботах Намба [72] та Віссмана [73].

Іншим ключовим припущенням теорій класичного розмірного ефекту є постулювання незалежності електронної структури зразка при зміні його розмірів. В результаті, зонна енергетична структура плівки металу вважається ідентичною зонній енергетичні структурі масивного металу. Тому, моделі класичного ефекту аналізують лише геометричні розмірні явища, пов'язані із зменшенням ефективної середньої довжини вільного пробігу λ носіїв струму при зміні товщини шару металу d.

Згідно літературних даних електронна будова металів, за відсутності структурних змін у зразках, залишається незмінною (зокрема, величина енергії Фермі ε_F), принаймні до величини ізольованих кристалітів розміром не менших за 5-7 нм [96]. Цей результат, також справедливий для суцільних плівок металів такої ж товщини і тому припущення про розмірну незалежність електронної будови зразка можна вважати коректним.

Згідно результатів порпереднього розділу, плівки металів, нанесені на поверхню аморфного скла можуть вважатись електричносуцільними (температурний коефіцієнт опору – позитивний) при товщинах більших за 10-15 нм для плівок благородних металів (срібла, міді і золота) та 5-7 нм для плівок перехідних металів (нікель, хром, паладій і марганць). Результатом структурних досліджень морфології поверхні досліджуваних плівок металів є підтвердження існування макроскопічних поверхневих неоднорідностей, величина яких може змінюватись за різних умов формування та товщини підшару поверхневоактивної речовини. Інформація про

величину середньої амплітуди макроскопічних поверхневих неоднорідностей h необхідні для розмірного критерію правомірності використання моделі плоскопаралельного шару ($h << d$). У першу чергу це стосується плівок легкоплавких металів: золота, міді та срібла. Зауважимо, що існуючі теорії класичного та внутрішнього розмірних ефектів базуються на моделі вільного електронного газу Друде-Лоренца. На основі моделі вільного електронного газу добре описує властивості лужних та благородних металів з сферичною поверхнею Фермі. В реальних полівалентних чи перехідних металах картина перенесення заряду ускладнена складною геометрією поверхні Фермі. В цих металах можуть існувати на поверхні Фермі електронні стани з різними ефективними масами. В результаті перенесення заряду в них здійснюється носіями струму по різних електронних траекторіях, причому після процесу зіткнення носій струму може перейти в стан з іншою ефективною масою. Створення ефективної теоретичної моделі, спроможної кількісно пояснити та описати кінетичні явища в масивних та плівкових зразках перехідних (Pd, Mn, Cr та Ni) та полівалетних металів, є достатньо складною задачею, не вирішеною до цього часу. Тому, використання моделі вільних електронів для пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок перехідних металів може бути недостатньо коректним. З літератури відомо [45], що пояснення розмірних залежностей питомої провідності σ та температурного коефіцієнту опору β плівок перехідних металів можна здійснити з допомогою використання деякого усередненого параметра λ, що характеризує ефективний вільний пробіг носіїв струму в плівці металу. Трактування розмірних змін інших кінетичних коефіцієнтів зокрема постійна Холла R та абсолютної диференціальної термо–е.р.с. S, можливе лише при врахуванні особливостей зонної електронної будови відповідного матеріалу і динамічних властивостей різних груп носіїв струму. Трактування розмірних залежностей $\sigma = 1/\rho$ та β плівок здійснимо з допомогою використання параметру λ, який усереднено характеризує властивості носіїв струму, а результати дослідження термо-е.р.с. плівок нікелю, паладію і хрому будемо трактувати на основі припущення про існування у цих металах носіїв струму двох взаємнонезалежних груп, причому носії однієї групи перебувають на електронних траєкторіях, а носії іншої групи – на

діркових. При розгляді вважатимемо, що міжзонні переходи під час розсіювання носіїв струму поверхнями відсутні (процеси електронно-діркового перекиду [177, 178]).

4.1. Вплив поверхневого розсіювання на електропровідність плівок металів. Класичний розмірний ефект.

Питомий опір ρ (питома провідність $\sigma = 1/\rho$) та температурний коефіцієнт опору β плівок металів товщиною $d < 100$ нм проявляють залежність від товщини плівки. Така тенденція зберігається і при умові, що середні лінійні розміри кристалітів у плівці металу залишаються незмінними при зміні товщини плівки металу. Функціональний характер залежностей $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ є подібним для плівок усіх досліджуваних металів. Розмірні зміни ρ та β обумовлені додатковим до фонового (статичні та динамічні об'ємні неоднорідності) розсіюванням носіїв струму поверхнею плівки. Сказане ілюструють дані показані на рис. 4.1 та рис. 4.2, що характеризують зміни ρ і β плівок золота та хрому, нанесених на чисту поверхню оплавленого полірованого скла, при зміні товщини плівок. З рисунків видно, що графіки розмірних залежностей $\rho(d)$ та $\beta(d)$ є монотонними кривими. Питомий опір свіжонанесених плівок золота в діапазоні товщин $d > 15$ нм суттєво вищий за опір термостабілізованих плівок такої ж товщини. Низькотемпературний коефіцієнт опору β (діапазон температур 78 K - 90 K) також проявляє розмірну залежність і при масовій товщині свіжонанесеної плівки біля $d = 9{,}5$ нм змінює свій знак, що свідчить про перехід від обумовленого зменшенням товщини плівки металевого характеру провідності до активаційних механізмів перенесення заряду при зменшені товщин плівки d. Розмірні зміни ρ і β на рис. 4.2 для плівок хрому, нанесених на поверхню скла при $T = 273$ K і термостабілізованих при $T = 300$ K показано на рис. 4.2. Залежності $\rho(d)$ та $\beta(d)$ отримано також для плівок інших металів нанесених, як на чисту поверхню скла, так і на модифіковану підшарами поверхневоактивних підшарів германію, кремнію чи сурми різної масової товщини, поверхню скла.

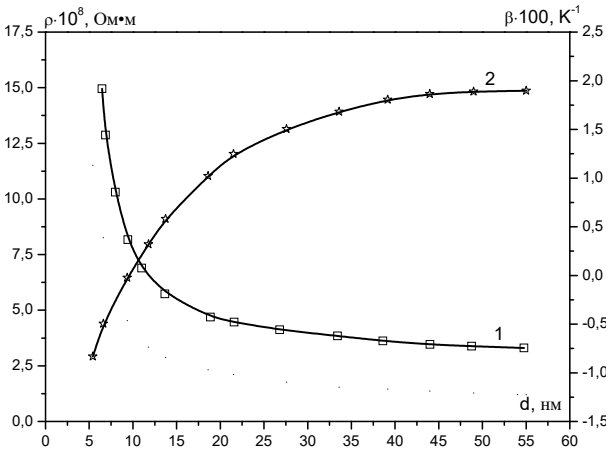


Рис. 4.1. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів свіжонанесених на поверхню полірованого скла плівок золота (T = 78 К): 1 – ρ(d) при T = 78 К; 2 – β(d) для діапазону температур 78 – 90 К.

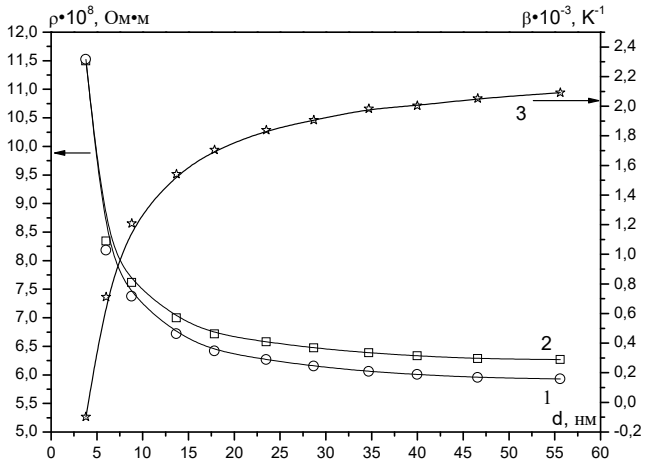


Рис. 4.2. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів свіжонанесених на поверхню полірованого скла при T = 273 К плівок хрому: 1 – ρ(d) при T = 273 К; 2 – ρ(d) при T = 300 К; 3 – β(d) для діапазону температур 273 – 300 К.

Інтерпретація експериментальних даних проведена на основі моделі плоскопаралельного шару, розрахованого з допомогою виразів теорій Фукса та Зондгеймера [43, 45]. Опис на основі моделі Фукса-Зондгеймера для кількісної оцінки залежностей $\rho(d)$ та $\beta(d)$ в наближенні товстих плівок ($d > (10 - 15)$ нм) можливе завдяки тому, що використана в роботі методика препарування плівок забезпечила приготування плівок, структура яких, зокрема середні лінійні розміри зерна D у площині паралельній підкладці, не залежить від товщини плівок металу. Завдяки цьому трактування експериментальних даних можливе через використання понять ρ_∞ – питомий опір та β_∞ – температурний коефіцієнт опору плівки безмежної товщини $d \to \infty$, які відповідають асимптотичним значенням кінетичних коефіцієнтів, структура яких ідентична структурі плівки скінченої товщини. При умові, що $d >> \lambda$, розмірні залежності $\rho=\rho(d)$ та $\beta=\beta(d)$ плівки металу [45] задаються виразами:

$$\rho(d) = \rho_\infty \left[1 + 3\lambda(1-p)\right] / 8d , \tag{4.1}$$

$$\beta(d) = \beta_\infty \left[1 - 3\lambda(1-p)\right] / 8d . \tag{4.2}$$

Після лінеаризації згадані вирази набудуть вигляду:

$$\rho(d)d = \rho_\infty d + 3\rho_\infty \lambda(1-p)/8, \tag{4.3}$$

$$\beta(d)d = \beta_\infty d - 3\beta_\infty \lambda(1-p)/8. \tag{4.4}$$

Використання виразів (4.3) і (4.4) для опису даних, наведених на рис. 4.1 дозволило отримати результати показані на рис. 4.3 та рис. 4.4. З рисунка видно, що у діапазоні великих товщин ($d > 15$ нм) залежності $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ є лінійними функціями (криві 1). Розмірна залежність температурного коефіцієнта опору, подана у вигляді $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ також лінійна у достатньо широкому діапазоні товщин (рис. 4.3, крива 2 та рис. 4.4, крива 4.4).

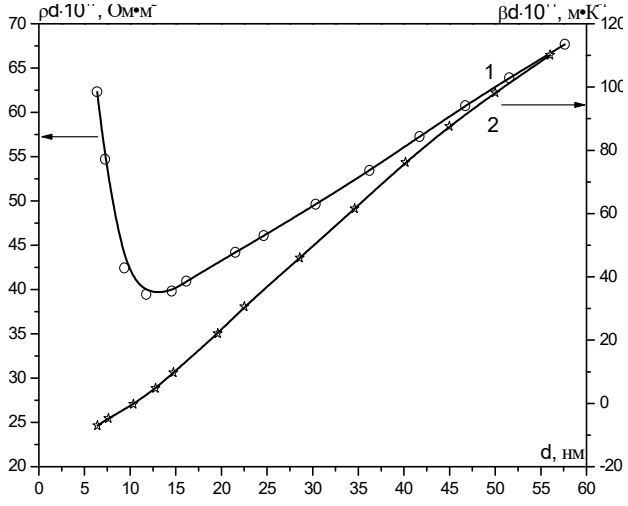


Рис. 4.3. Розмірні залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ плівок золота нанесених при $T = 78$ К на чисту скляну підкладку. 1 – $\rho(d)$ при $T_{вим} = 78$ К; 2 – $\beta(d)$ для діапазону температур 78 – 90 К.

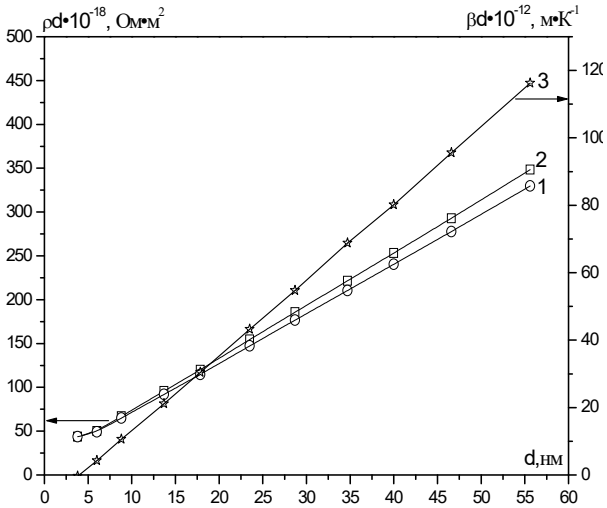


Рис. 4.4. Розмірні залежності $\rho(d)d = f(d)$ та $\beta(d)d = f(d)$ плівок хрому нанесених при $T = 273$ К на чисту скляну підкладку. 1 – $\rho(d)$ при $T_{вим} = 273$ К; 2 – $\rho(d)$ при $T_{вим} = 300$ К; 3 – $\beta(d)$ для діапазону температур 273 – 300 К.

Згідно з (4.3) і (4.4) нахил лінійних ділянок відповідних розмірних залежностей рівний величинам ρ_∞ і β_∞, а відрізки, що відтинаються від початку координат на осі абсцис продовженнями лінійних ділянок з точністю до множника $3(1-p)/8$ рівні середній довжині вільного пробігу носіїв струму λ. Оскільки у роботі досліджувались дрібнокристалічні плівкові зразки без переважаючої орієнтації, то оцінка величини коефіцієнта дзеркальності p повинна зводитись до наступного: поверхневе розсіювання носіїв струму вважти повністю дифузним ($p = 0$). Даний висновок підтверджений в абсолютній більшості відомих з літератури експериментальних робіт [76-79]. Отримані в окремих роботах величини $p = 0{,}4$-$0{,}5$ є результатом некваліфікованого співставлення точних теоретичних залежностей з експериментальними. З фізичної точки зору процес дзеркального відбивання носіїв

струму поверхнею є випадком когерентного відбивання електронної хвилі у межах певної довжини когерентності, що може мати місце лише при відбиванні електронних хвиль дуже досконалими монокристалічними поверхнями [166]. Тому, оцінку величини λ будемо здійснювати за умови дифузного розсіювання носіїв струму поверхнею плівки ($p \approx 0$). Використання виразів (4.3) і (4.4) для аналізу даних, показаних на рис. 4.1 дають наступні розрахункові значення. Свіжонанесені плівки Au – $\rho_\infty = 10{,}1 \cdot 10^{8}$ Ом·м, $\beta_\infty = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$, $\lambda = 10$ нм, термостабілізовані плівок золота – $\rho_\infty = 3{,}1 \cdot 10^{8}$ Ом·м, $\beta_\infty = 4{,}3 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$, $\lambda = 32$ нм (температура проведення вимірів ρ $T_{вим} = 78$ К, β для діапазону 78 К – 90 К). З наведених результатів видно, що внутрішня будова термостабілізованої плівки є більш досконалою в порівнянні з аналогічною будовою свіжонанесеної плівки, оскільки термостабілізація забезпечує зменшення величини питомого опору плівки та збільшення середньої довжини вільного пробігу носіїв струму та температурного коефіцієнта опору, якщо структура плівки при цьому незмінна.

Таблиця 4.1

Кінетичні коефіцієнти $\rho_\infty, \beta_\infty$ і λ в свіжонанесених плівках металів, осаджених на полірване скло при T = 78 K.

Метал	$\rho_\infty \cdot 10^{8}$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^{4}$, К$^{-1}$	λ, нм
Ni	4,1	0,7	10
Cr	5,1	0,5	9
Mn	318	0,15	9
Pd	40	1,84	10
Ag	9,8	1,46	11
Cu	10,6	1,22	15
Au	10,1	1,33	10

Розмірні залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок хрому (рис. 4.2), також можна звести до залежностей $\rho(d) \cdot d = f_1(d)$ та

$\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ (рис. 4.4), з параметрів яких можна обчислити обчислено кінетичні коефіцієнти ρ_∞, β_∞ та величини середньої довжини вільного пробігу λ. Результати розрахунку величин $\rho_\infty, \beta_\infty$ і λ з експериментальних даних для свіжонанесених плівок металів наведено в таб. 4.1.

Конденсація плівок металів на поверхню підшарів поверхневоактивних слабопровідних речовин різної масової товщини дозволило отримати серії розмірних залежностей, які характеризують електрофізичні властивості плівок металів з різними середніми лінійним розмірами кристалітів. Сказане ілюструють дані рис. 4.5, на якому подано розмірні залежності питомого опору ρ свіжонанесених на охолоджені до 78 К поверхні чистої скляної підкладки та скляних підкладок попередньо покритих підшарами германію різної масової товщини плівок срібла. З цих розміних залежностей видно, що величина питомого опору $\rho = 3\cdot10^{-8}$ Ом·м у плівці срібла, нанесеній на чисту поверхню скла, існує при товщині металевої плівки біля 10 нм. При формуванні плівок срібла на поверхні підшарів германію відповідна даній величині питомого опору товщина плівки металу зменшується в міру збільшення масової товщини підшару германію. Спостережувана тенденція зменшення має місце і для перколяційної товщини плівки d_c.

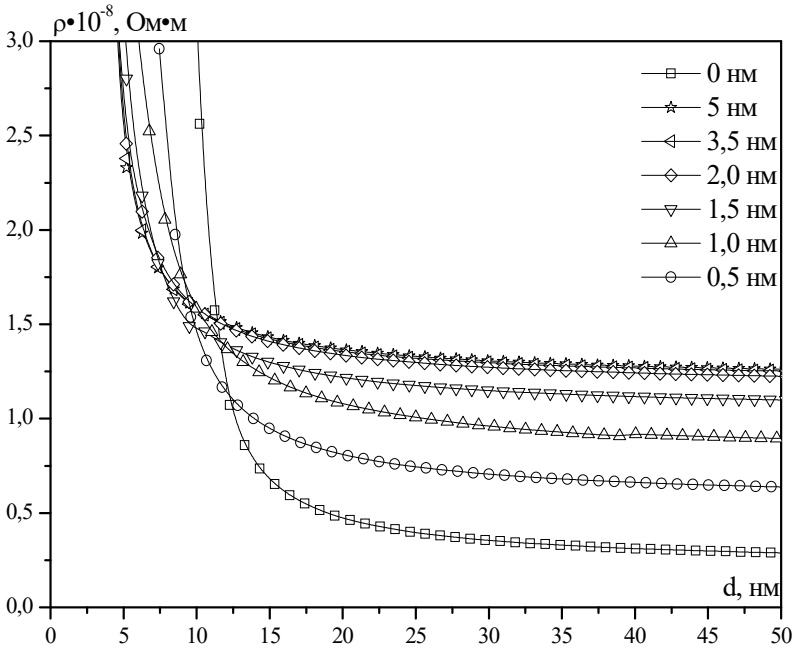


Рис. 4.5. Розмірні залежності питомого опору ρ свіжонанесених при Т = 78 К плівок срібла, осаджених на чисту скляну підкладку (0 нм) та підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною: 0,5 *нм;* 1,0 *нм;* 1,5 *нм;* 2,0 *нм;* 3,5 *нм;* 5,0 *нм.*

Для аналізу отриманих результатів здійснимо оцінку опору R плівок срібла в рамках перколяційного підходу [21]. З цією метою побудуємо графіки залежностей $R = R(d)$ у логарифмічному масштабі та через процедуру лінеаризації підберемо величину d_c. Графіки отриманих залежностей подано на рис. 4.6, а на рис. 4.7 показані залежності перколяційної товщини d_c і показника перколяції γ як функції масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}. З рисунків видно, що найсильніший вплив на величини d_c і γ проявляється в діапазоні масових товщин підшару ґерманію 0 – 2 нм. Зокрема, для плівок срібла, сформованих на чистій поверхні скла, $d_c = 8$ нм та $\gamma = 1{,}23$, а для плівок, осаджених на поверхні підшару ґерманію масовою товщиною $d_{Ge} = 3{,}5$ нм $d_c = 3{,}1$ нм та $\gamma = 1{,}03$. При товщині підшару $d_{Ge} = 5$ нм відповідні величини рівні 2,86 нм та 1,02. Спостережувана поведінка характерна для всіх досліджуваних плівок металів. У випадку плівок Ag, осаджених на чистій поверхні скла, спостерігається ріст у вигляді кристалітів великих розмірів. В процесі появи активних атомів ґерманію на поверхні підкладки, лінійні розміри кристалітів зменшуються. Тому, частина активних центрів може бути закритою кристалітами, які вже сформувались.

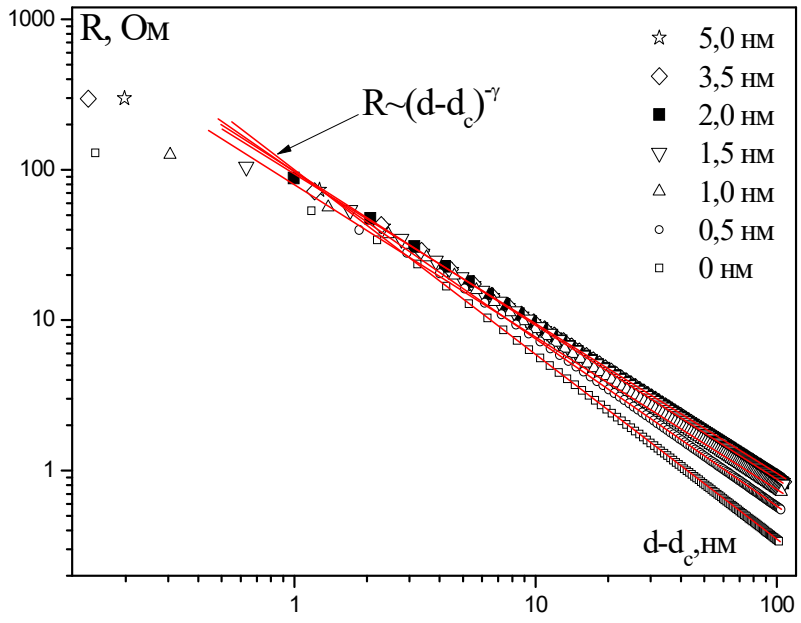


Рис. 4.6. Залежності R = R(d-d$_c$) у логарифмічному масштабі для свіжонанесених плівок срібла при 78 К (чиста скляна підкладка 0 нм та підшари ґерманію масовою товщиною – 0,5 нм; 1,0 нм; 1,5 нм; 2,0 нм; 3,5 нм; 5,0 нм)

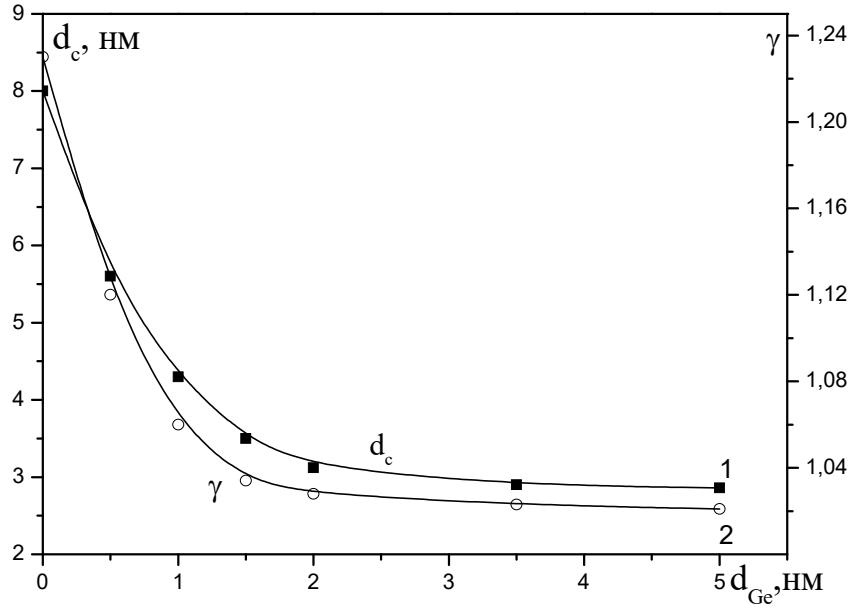


Рис. 4.7. Залежності перколяційних параметрів d_c (крива 1) та γ (2) свіжонанесених плівок срібла від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}.

Зауважимо, що проблема «затінення» частини поверхні підкладки кристалітами, детально обговорювалась в [7]. У випадку плівок срібла «затінення» більш імовірне, внаслідок формування кристалітів відносно великих розмірів, на відміну від плівок інших металів. Опис електропровідності свіжонанесених плівок срібла великої товщини також можна здійснити з допомогою виразів моделі 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. 4.8, на якому показані залежності ρ_∞ і λ плівок срібла від масової товщини підшару d_{Ge}, найпомітніші зміни цих величин мають місце при зростанні в інтервалі підшару 0 до 2 нм.

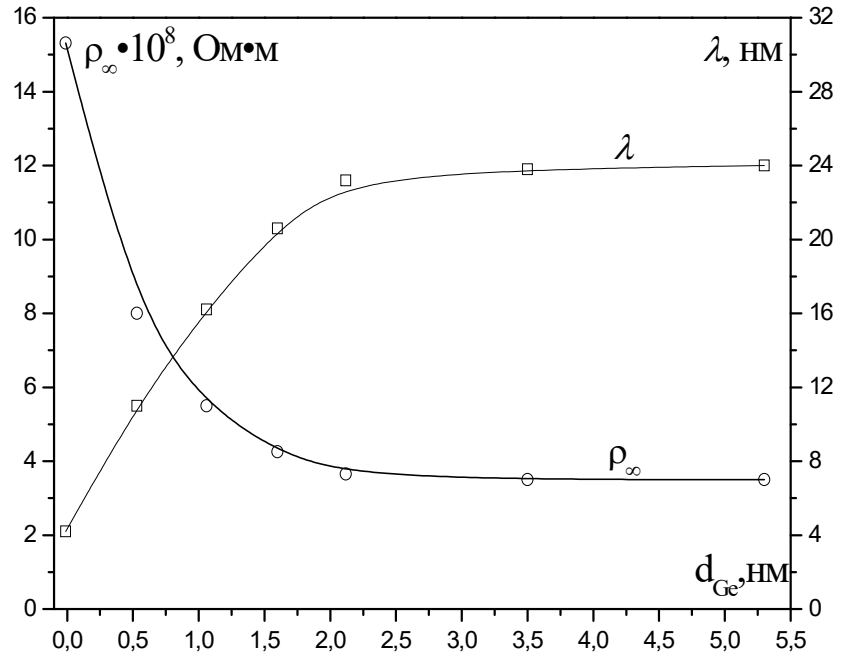


Рис. 4.8. Залежності ρ_∞, λ свіжонанесених на підшар германію плівок срібла від товщини підшару.

Внесок лише поверхневого розсіювання в сумарний питомий опір плівок $\rho(d)$ зручно характеризувати величинами "залишковий питомий опір" $\rho_{res} = 1/\sigma_{res} = \rho(d_{сер})-\rho_\infty$, або оберненої до нього величини: "залишкова питома провідність" $\sigma_{res}=1/\rho_{res}=1/[\rho(d_{сер})-\rho_\infty]$. В ділянці товщин, при яких плівка може вважатись плоскопаралельним шаром, величина σ_{res} лінійно зростає із збільшенням d: $\sigma_{res}=1/\{\rho_\infty(1+(3/8)(\lambda/d)-\rho_\infty\}=8d/(3\lambda\rho_\infty) \sim \text{const}\cdot d$. У діапазоні товщин, коли порушено лінійність $\rho d = f_1(d)$, залежність $\sigma_{res}=\sigma_{res}(d)$ також буде нелінійною. На рис. 4.9 показано розмірні залежності залишкової провідності свіжонанесених плівок срібла, сформованих на чистій поверхні скла (крива 1) та поверхні скла, попередньо покритій підшарами германію різної масової товщини d_{Ge} (криві 2-7). На кожній залежності σ_{res} можна зауважити існування двох лінійних ділянок з нахилами відповідно $\alpha = 1$ (плівки великих товщин $d >> \lambda$) та $2{,}1 \le \alpha \le 6$ (діапазон товщин $d <$ 10-13 нм). Хід розмірної залежності σ_{res} у перехідній ділянці товщин є нелінійна.

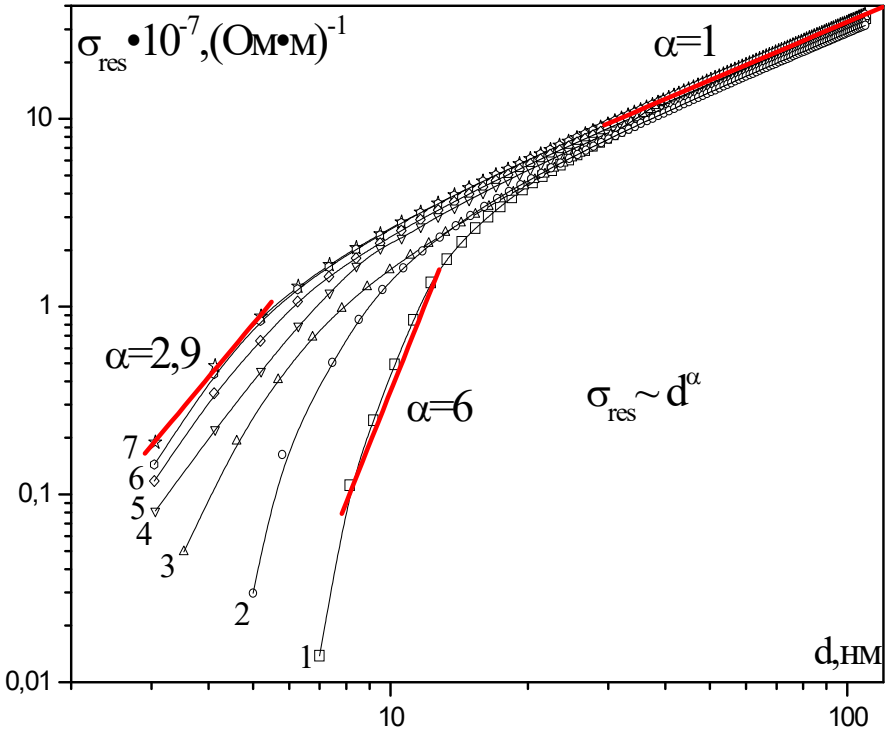


Рис. 4.9. Розмірні залежності питомої залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ плівок срібла свіжонанесених на чисту скляну підкладку (1) та скляну підкладку, попередньо покриту підшарами ґерманію масовою товщиною 0,5 нм (2), 1,0 нм (3), 1,5 нм (4), 2,0 нм (5), 3,5 нм (6) та 5,0 нм (7)

В діапазоні малих товщин залежність σ_{res} описується степеневою функцією ($\sigma_{res}(d) \sim d^{\alpha}$) і її лінійність зберігається до товщин плівок, при яких ще зберігається домінуючий металевий характер електропровідності, приблизно до $d \geq (1{,}5 \div 2{,}0) d_c$. 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. Більш детально проаналізуємо розмірну залежність σ_{res} плівок Cu свіжонанесених на чисту поверхню скла при температурі зрідженого азоту (рис. 4.10). З рисунка видно, що при товщинах більших за (12-15) нм експериментальні точки добре вкладаються на пряму з кутовим коефіцієнтом $\alpha = 1$. В перехідній ділянці товщин 8 нм $\leq d \leq$ 12 нм існує нелінійна залежність σ_{res} від d, а в області товщин $d <$ 8 нм експериментальні точки добре вкладаються на

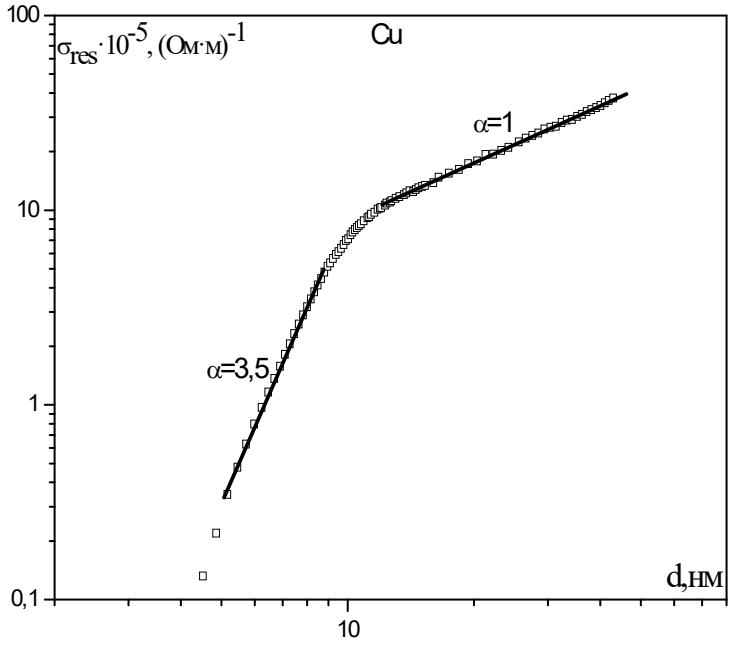


Рис. 4.10. Залежність залишкової провідності плівок міді σ_{res}*, свіжонанесених на чисту поверхню скла при* $T = 78$ К.
Точки – експериментальні дані, відрізки прямих – лінійні апроксимації.

лінійний відрізок з нахилом $\alpha = 3{,}5$. Ділянка малих товщин $d < 8$ нм відповідає балістичному перенесенню заряду, оскільки $\lambda = 12$ нм перевищує величину товщини плівки d. Залежності подібного вигляду отримано для плівок усіх досліджуваних металів. Нахил лінійних ділянок залежностей $\sigma_{res}(d)$ в області малих товщин в залежності від величини середніх лінійних розмірів кристалітів D може змінюватись в межах $2{,}1 \le \alpha \le 6$. Степеневу залежність $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ передбачає теорія квантового розмірного ефекту, детально проаналізована в циклі робіт Фішмана-Цалецкого [9, 20].

Величини ρ_∞ плівок металів, сформованих на чистій поверхні скла суттєво менші за величини ρ_∞ плівок тих самих металів, приготованих на поверхні підшарів германію, кремнію чи сурми, причому величина ρ_∞ зростає в міру збільшення масової товщини підшару (для прикладу, рис. 4.71). Така закономірність обумовлена різними величинами середніх лінійних розмірів кристалітів. У плівках, сформованих на поверхнях підшарів германію різної товщини середні лінійні розміри кристалітів у площині паралельній підкладці менші за величину D, у плівках виготовлених на чистій поверхні скла. Оскільки величини середнього вільного пробігу носіїв струму λ сумірні величинам D, то при перенесенні заряду в плівках має місце зменшення

ефективної величини λ за рахунок розсіювання частини носіїв струму міжзеренними межами і в результаті спостерігається зростання величини ρ у міру зменшення D у плівках, нанесених на поверхню підшарів поверхневоактивної речовини різної товщини. Пояснити ці закономірності можна проявом впливу внутрішнього розмірного ефекту [54-55,60-69].

4.2. Вплив внутрішнього розмірного ефекту на електропровідність плівок металів.

Опис внеску зерномежового розсіювання у результуючий час релаксації носіїв струму в плівці здійснено в значній кількості теоретичних робіт. З огляду літератури випливає, що найбільш детально процеси зерномежового розсіювання проаналізовано в циклах робіт, що базуються на роботах Майадаса-Шацкеса [54-55], Варкуша [56-59] та Тельє-Тосе-Пішара [60-69]. Вибір найбільш придатної до опису властивостей дрібнокристалічних плівок теорії повинен базуватись на аналізі позитивних та негативних припущень, використаних у цих підходах. Модель Майадаса-Шацкеса [54-55] базується на розгляді моноблочної по товщині плівки, у якій протікання струму реалізується у напрямку перпендикулярному до стінок блоків, а тому не враховує можливості розсіювання носіїв струму за рахунок теплових переміщень на межах зерен у напрямках перпендикулярних напрямку протікання струму. Модель Варкуша [56-59] базується на розгляді плівок колонарної будови, коли кристаліт може мати товщину порядку товщини плівки d. Теорія Тельє-Тосе-Пішара (Т-Т-П) [60-69] у варіанті вибору моделі будови плівки найбільш реально відтворює характер побудови полікристалічної плівки. Суттєвим спрощенням початкового розгляду було припущення, що кристаліти ростуть у вигляді кубів і їхня орієнтація в об’ємі плівки така, що характер перенесення заряду завдяки впливу електричного чи теплового поля нагадує перенесення заряду в моделі Майадаса-Шацкеса [54-55]. Подальший розвиток моделі Т-Т-П [60-69] дозволив уникнути низки недоліків початкового розгляду і привести до створення тривимірної моделі зерномежового опору металевих плівок. Зокрема, було встановлено термічну незалежність зерномежового розсіювання [62], ізотропність зерномежового

розсіювання [67], відсутність впливу некубічності зерен на електропровідність плівок [65]. Оскільки перетин міжзеренної межі носить квантовий характер, то цей процес характеризуємо з допомогою параметра ймовірності міжзеренного тунелювання *t*. Висновок про термічну незалежність величини *t* [63] з фізичної точки зору очевидний, бо незначна зміна *t* фактично не змінює вигляд розподілу Фермі-Дірака. Зауважимо, що в моделі Майадаса-Шацкеса процес взаємодії електрона з міжзеренною межею характеризували параметром *r*, який має сенс ймовірності розсіювання носія струму міжзеренною границею. В роботах Т-Т-П показано, що між параметрами *t* та *r* існує взаємозвязок:

$$r/(1-r) = 0{,}97\ln(1/t) \qquad \text{для } t > 0{,}3 \tag{4.7}$$

$$r/(1-r) = 2(1-t)/(1+t) \qquad \text{для довільних значень } t. \tag{4.8}$$

У теорії Тельє-Тосе-Пішар [60-69] показано, що у плівках, для яких можливе введення величин ρ_∞ та β_∞ (очевидно, що це плівки у яких середні лінійні розміри кристалітів залишаються постійними у широкому діапазоні товщин, $D(d) = \text{const}$), справедливі наступні вирази:

$$\rho_\infty/\rho_0 \approx 1+3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \tag{4.9}$$

$$\beta_0/\beta_\infty \approx 1+3(\lambda_0/D)[(1-t)/(1+t)], \tag{4.10}$$

Наслідком виразів (4.9) і (4.10) є співвідношення:

$$\rho_\infty\beta_\infty \approx \rho_0\beta_0. \tag{4.11}$$

Співідношення (4.11) підтверджує правомірність використання правила Маттісена до опису внеску зерномежового розсіювання, як додаткового механізму статичного розсіювання адитивного до інших статичних механізмів розсіювання.

Проаналізуємо результати експериментального дослідження розмірних залежностей питомого опору плівок металів, сформованих на чистій поверхні скла та поверхні скла, покритій сурфактантними підшарами різної масової товщини, з допомогою виразів (4.9) - (4.11). Аналіз здійснено для значної кількості експериментальних залежностей, отриманих для плівок нанесених на поверхню підшарів германію, кремнію і кремнію різної масової товщини.

Загальні закономірності результатів, виконаних розрахунків можна охарактеризувати наступним чином. Величина ймовірності міжзеренного

тунелювання носіїв струму у плівках металів не залежала у межах точності розрахунку ($\Delta t = \pm 0{,}05$) від температури (температурний діапазон 78 К - 300 К) та середніх лінійних розмірів кристалітів D. Висновок про можливу відсутність температурної залежності t випливає з результатів теорії Т-Т-П, у де показано, що температурна залежність t можлива лише у плівках напівметалів [79], тому отримані нами експериментальні дані лише підтверджують його. Відсутність впливу розмірів кристалітів D на величину t є проявом трьох факторів. По-перше, цей факт підтверджує відсутність можливої дифузії матеріалу підшару на міжзеренну межу у досліджуваному температурному інтервалі. По-друге, він свідчить про придатність підходу, що базується на розмірній незалежності зонної енергетичної структури зразків матеріалу плівки, покладеної в основу теорій класичного та внутрішнього розмірних ефектів. По-третє, незмінність величини t при змінах температури T та лінійних розмірів кристалітів D також дозволяє стверджувати про відсутність можливого впливу на міжзеренне тунелювання носіїв струму адсорбованими поверхнею кристалітів хімічно-активних компонентів залишкових газів (відсутність таких газів у використаних у роботі вакуумних системах забезпечувалось ретельними процедурами знегаженням усіх елементів вакуумної системи та низьким тиском активних компонентів газів на рівні $P < 10^{-9}$ мм. рт. ст). Як наслідок, можна стверджувати, що у термостабілізованих при 300 К (або 370 К) плівках металів величина t, яка характеризує ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму була характеристикою нанорозмірного, полікристалічного металевого шару, властивості якого, задавались сумісною методикою препарування. Для прикладу в таблиці 4.5 подана порівняльна характеристика розрахунку величин t. Для всіх досліджених плівок металів достатньо добре (з відхиленням не більшим за (5 - 10) %) виконувалось співвідношення (4.11). Для прикладу у таблиці 4.6 наведено результати співставлення згаданих величин для термостабілізованих при $T = 300$ К плівок міді і золота, нанесених на поверхню скла та поверхню скла, покриту підшарами германію різної масової товщини. Зауважимо, що для масивного золота при $T = 293$ К $\rho_0\beta_0 = 9{,}9 \cdot 10^{-11}$ Ом·м·К$^{-1}$, для міді $\rho_0\beta_0 = 7{,}19 \cdot 10^{-11}$ Ом·м·К$^{-1}$ [268].

Таблиця 4.5

Величина t для плівок металів, нанесених на скло та підшар германію масовою товщиною 0,5 нм.

Метал	d_{Ge}, нм	t
Au	0	0,84
	0,5	0,82
Ag	0	0,80
	0,5	0,79
Cu	0	0,64
	0,5	0,67
Pd	0	0,76
	0,5	0,74
Cr	0	0,79
	0,5	0,75
Ni	0	0,83
	0,5	0,81
Mn	0	0,71
	0,5	0,69

Таблиця 4.6

Добутки $\rho_0\beta_0$ для термостабілізованих плівок золота та міді, сформованих на поверхнях скла і підшарів германію. $T_{вим}$=293 К

		d_{Ge}=0 нм	d_{Ge}=1 нм	d_{Ge}=2 нм	d_{Ge}=3 нм	d_{Ge}=4 нм
Cu	$\rho_\infty\beta_\infty\cdot10^{11}$, Ом·м·К$^{-1}$	7,50	7,39	7,31	7,01	6,91
Au	$\rho_\infty\beta_\infty\cdot10^{11}$, Ом·м·К$^{-1}$	9,92	9,90	9,88	9,83	9,81

На основі отриманої сукупності даних можна стверджувати, що надійний кількісний опис розмірних залежностей питомого опору (питомої електропровідності) та температурного коефіцієнту опору для досліджених полікристалічних плівок металів є можливий в рамках підходів Фукса-Зондгеймера [45] та Тельє-Тосе-Пішар [60-69] в діапазоні товщин, для яких зберігається лінійність залежностей $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$, $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ та відповідає умові $D(d) = \text{const}$.

4.3 Термоелектрорушійна сила плівок золота та міді.

З усіх кінетичних коефіцієнтів металів сформованих на поверхні скла термоелектрорушійна сила S металів є найбільш чутлива до змін електронної будови зразка. Тому інформація про розмірні зміни $S = S(d)$ є найбільш цікава для вияснення питання про можливі розмірні зміни електронної структури плівки в результаті дана інформація має особливу для встановлення меж розмірної зміни енергетичної структури зразка.

З рівнянь перенесення заряду і тепла в твердих тілах [161, 162] випливає, що при наявності температурного градієнта вздовж однорідного провідного зразка в ньому виникатиме електричне поле, напруженість якого пропорційна величині градієнта температури $\vec{\nabla} T$, відповідно диференціальна термо-е.р.с. S, яка є коефіцієнтом пропорційності, може бути записана в вигляді:

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e\varepsilon_F}\left[\frac{\partial(\ln\sigma)}{\partial(\ln\varepsilon)}\right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \qquad (4.10)$$

де ε_F – енергія Фермі, k – постійна Больцмана, σ – питома провідність зразка. У випадку металу з кубічною кристалічною ґраткою вираз (4.10) запишемо у вигляді:

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e\varepsilon_F}(U + V), \qquad (4.11)$$

де $U = \left(\frac{\partial(\ln\lambda)}{\partial(\ln\varepsilon)}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ – визначає енергетичну залежність вільного пробігу λ електронів провідності з енергією $\varepsilon = \varepsilon_F$. Параметр $V = \left(\frac{\partial(\ln A)}{\partial(\ln\varepsilon)}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F}$ залежить від електронної структури матеріалу, оскільки A – площа поверхні Фермі ($\varepsilon = \varepsilon_F$). Для моделі електронного газу Друде – Зоммерфельда, можна показати, що $V = 1$. Слід пам'ятати, що у випадку діркової провідності зразка (напівпровідники, напівметали чи перехідні метали) $V < 0$, бо в цьому випадку площа поверхні постійної енергії зменшується при збільшенні енергії. В рамках підходу вільних електронів довжина вільного пробігу володіє квадратичним законом дисперсії: $\lambda \sim \varepsilon^2$, а тому $U = 2$. У випадку масивного зразка модель вільних електронів вважає що S:

$$S = \pi^2 k^2 T/(e\varepsilon_F). \qquad (4.12)$$

Зміну величини абсолютної термо-е.р.с. (ΔS - різниця диференціальних термо-е.р.с. плівки металу товщиною d та термо-е.р.с. S_∞ масивного зразка з будовою, аналогічною структурі плівки) теорія класичного розмірного ефекту описує наступни виразом:

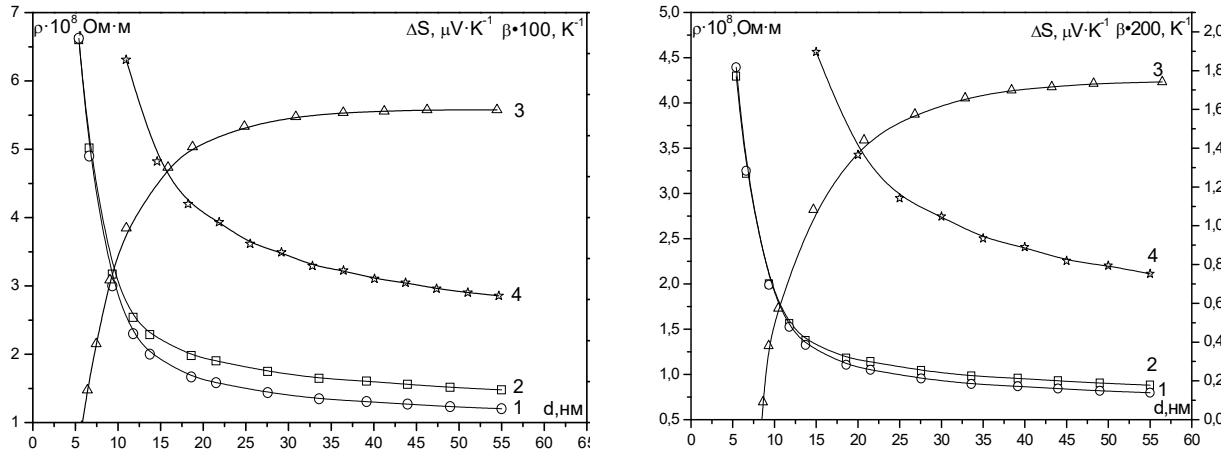
$$\Delta S(d) = |S_\infty - S| = \frac{3\pi^2 k^2 \lambda T(1-p)}{8e\varepsilon_F d} U = 9{,}2 \cdot 10^{-3} \frac{\lambda(1-p)TU}{\varepsilon_F d}. \qquad (4.13)$$

Для кількісного опису отриманих нами розмірних залежностей термо-е.р.с. плівок металів надалі будемо використовувати вираз (4.13). Пам'ятаємо, що плівки досліджуваних металів є дрібнокристалічними зразками, а тому поверхневе розсіювання носіїв струму в них вважаємо повністю дифузним ($p = 0$).

В даному підрозділі висвітлені результати дослідження низькотемпературних (діапазон температур $\Delta T = 78 \div 90$ К) величин питомого опору ρ, температурного коефіцієнта опору β та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. S свіжонанесених (на охолоджену до 78 К підкладку) плівок міді і золота та плівок металів, нанесених на охолоджену до 78 К підкладку та термостабілізованих при $T = 370$ К (в межах першої температурної зони модифікованого Мовчана-Демчишина [4-5,7]).

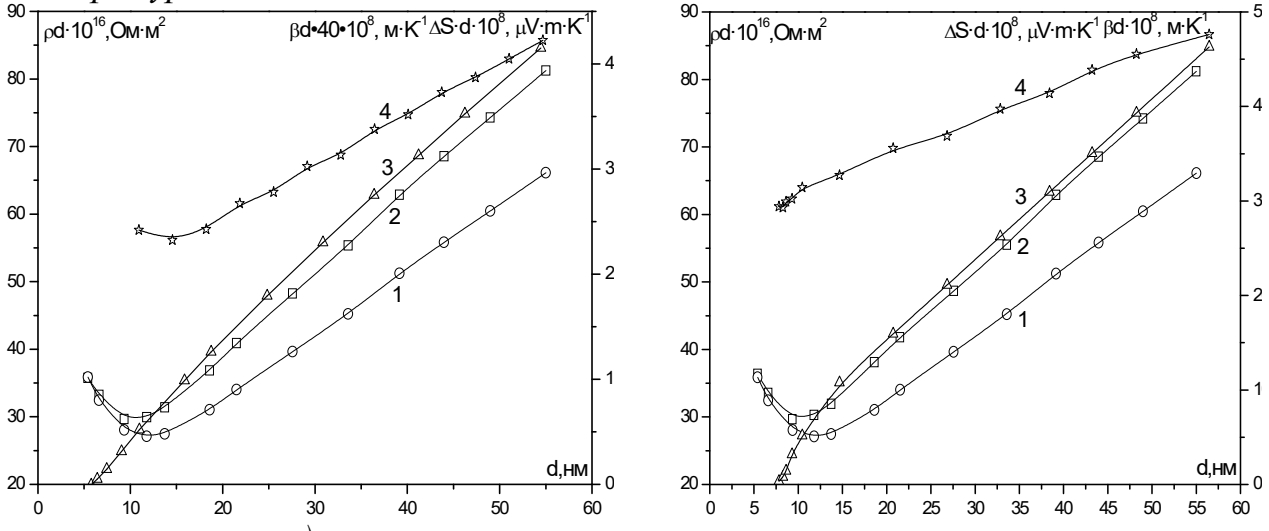
Результати дослідження розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів свіжонанесенних плівок золота наведено на рис. 4.8 *а*, подібні залежності для термостабілізованих плівок золота показані на рис. 4.8 *б*. На цих рисунках показано залежності питомого опору ρ при температурах $T_1 = 78$ К та $T_2 = 90$ К, температурного коефіцієнта опору β та зміни диференціальної термо-е.р.с. ΔS, для згаданого діапазону температур, від товщини плівок золота d [182-184]. З рисунків видно, що характер зміни згаданих величин із збільшенням товщини плівки для невідпалених та відпалених плівок якісно подібний. Для кількісного пояснення отриманих експериментальних залежностей використаємо результати підходу до опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в рамках моделі класичного розмірного ефекту [13,15, 45]. Залежності кінетичних коефіцієнтів плівок від їхньої товщини носять гіперболічний характер в області великих товщин плівок ($d > \lambda$), а

тому залежності $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$, $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ і $\Delta S(d)\cdot d = f_3(d)$ повинні бути лінійними функціями товщини плівки металу *d*. На рис. 4.9 *а* і рис. 4.9 *б* показані залежності даного типу, перераховані з даних рис. 4.8 *а* і рис. 4.8 *б*. З рис. 4.9 *а* і рис. 4.9 *б* видно, що залежності $\rho_1(d)\cdot d$, $\rho_2(d)\cdot d$, $\beta(d)\cdot d$ та $\Delta S(d)\cdot d$ в діапазоні товщин $d > 12\div15$ нм лінійні, що свідчить про незмінну структуру плівок при зміні їхньої товщини ($D(d) = \text{const}$). Це дозволяє ввести в розгляд величини, рівні тангенсів кутів нахилу прямих $\rho_{\infty 1}$,



а) *б)*

Рис. 4.8 Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів свіжонанесених (а) та термостабілізованих (б) при T = 370 K плівок золота на поверхні полірованого скла: 1 – ρ(d) при T = 78 K; 2 – ρ(d) при T = 90 K; 3 – β(d) та 4 – ΔS(d) для діапазону температур 78 – 90 K.



а) *б)*

Рис. 4.9 Залежності ρ(d)d = f₁(d) 1 – T = 78 K, 2 – T = 90 K, 3 – β(d)d = f₂(d), 4 – ΔS(d)d = f₃(d) для свіжонанесених (а) та термостабілізованих при T = 370 K (б) плівок золота нанесених на поверхню полірованого скла: 1 – ρ(d) при T = 78 K; 2 – ρ(d) при T = 90 K; 3 – β(d) та 4 – ΔS(d) для діапазону температур 78 – 90 K.

$\rho_{\infty 2}$, β_{∞}, S_{∞}. Лінійність залежностей показаних на рис. 4.9 *а, б* порушується в області малих товщин, що обумовлено наявністю поверхневих неоднорідностей [72,73]. Результати розрахунку величин ρ_{∞}, β_{∞}, S_{∞} та λ за експериментальними даними з допомогою виразів (1.30), (1.31) та (1.33) наведено в таблиці 4.6

Таблиця 4.6

Кінетичні коефіцієнти свіжонанесених (1, 2) та термостабілізованих (3, 4) плівок золота

	Т, К	$\rho_{\infty} \cdot 10^{8}$, (Ом·м)	$\beta_{\infty} \cdot 10^{3}$, ($К^{-1}$)	S_{∞}, (мкВ/К)	λ, нм
1	78	1,01	7,3	0,53	80
2	90	1,13			75
3	78	0,74	8,4	0,65	114
4	90	0,89			95

Результати дослідження структури відпалених плівок методами просвітлювальної електронної мікроскопії та дифракції електронів показало, що плівки золота при товщинах, більших за 12 нм, є електричносуцільними полікристалічними однорідними шарами металу. Отриманий результат узгоджується з даними [185, 186], у яких стверджується, що у вакуумних конденсатах золота на аморфних підкладках (скло, вуглець, плівки германію), кристалічна структура формується починаючи з декількох атомних шарів. Зокрема, лінійність експериментальних залежностей $\rho(d) \cdot d = f_1(d)$, та $\beta(d) \cdot d = f_2(d)$ при товщинах плівок більших за 10 нм дозволяє стверджувати, що згадані залежності можна описати з допомогою теорії Фукса-Зондгеймера, оскільки в цих шарах також формується структура, в якій середні лінійні розміри кристалітів не залежать від товщини плівки. З експериментальних даних, наведених в третьому розділі, відомо при підвищені температури підкладки до 300 К середні лінійні розміри кристалітів не змінюються, тому для свіжонанесених плівок золота величина $D \approx 8$ нм. На основі останнього висновку можна здійснити оцінку особливостей міжзеренного тунелювання носіїв струму в свіжонанесених та відпалених плівках золота. Згідно з теорією внутрішнього розмірного ефекту Тельє-Тоссе-Пішара [60-69] в

полікристалічних зразках відношення питомого опору плівки безмежної товщини ρ_∞ до питомого опору масивного монокристалічного зразка ρ_0 описується виразом:

$$\frac{\rho_\infty}{\rho_0} = 1 + \frac{3\lambda_0}{D}\frac{(1-t)}{(1+t)}, \tag{4.14}$$

де λ_0 – середня довжина вільного пробігу носіїв струму в монокристалі, а t – ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму. Для розрахунків використано табличні величини ρ_0 та λ_0 для масивного металу [268]. В результаті одержано $t = 0{,}85$ для відпалених плівок і $t = 0{,}86$ для свіжонанесених плівок. Цей результат підтверджує висновок теорії Тельє-Тоссе-Пішара про незалежність t від середніх лінійних розмірів кристалітів.

Розмірні залежності термо-е.р.с. відпалених та свіжонанесених плівок золота достатньо добре описуються з допомогою виразу (1.23). В результаті отримано, що $S_\infty = 0{,}53$ мкВ/К та $U = 2{,}2$ для свіжонанесених плівок золота і $S_\infty = 0{,}65$ мкВ/К та $U = 2{,}2$ для відпалених плівок золота. Одержане значення $U = 2{,}2$ в межах точності експерименту та точності розрахунку достатньо добре узгоджується з величиною $U = 2$, покладеної в основу теорії вільних електронів.

Заслуговує уваги порівняльний аналіз величин β_∞ і S_∞. Згадані величини подібно як ρ_∞ залежать від ступеня досконалості зразка. Реальна полікристалічна плівка складається з кристалітів середні лінійні розміри D яких сумірні середньому вільному пробігу λ носіїв. Тому, можлива реалізація багатократного тунелювання носія струму крізь міжзеренні межі під час одного вільного пробігу. В теорії внутрішнього розмірного ефекту Тельє-Тосе-Пішара [60-69] встановлено, що повинен існувати взаємозв'язок між цими величинами обумовлений змінами D. Зокрема, у [187] отримано співвідношення між величинами S_∞ та β_∞:

$$S_\infty/S_0 = V + U\beta_\infty/\beta_0. \tag{4.15}$$

Таким чином, якщо взяти два зразки одного матеріалу з різними середніми лінійними розмірами кристалітів D_1 і D_2, то їхні характеристики S'_∞, β'_∞, та S''_∞, β''_∞ можна пов'язати між собою співвідношенням:

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{V + U\beta'_\infty/\beta_0}{V + U\beta''_\infty/\beta_0}. \tag{4.16}$$

Згідно з моделлю вільних електронів Зоммерфельда $V = 1$, а величина U отримана нами $U = 2{,}2$. Підставимо ці величини у вираз (5.8) і отримаємо:

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{\beta_0 + 2{,}2\beta'_\infty}{\beta_0 + 2{,}2\beta''_\infty} \qquad (4.17)$$

Після підстановки величин, отриманих експериментально, у вираз (4.17), отримаємо для лівої частини рівності 0,81, а для правої 0,84, що можна вважати добрим підтвердженням придатності виразу (4.17) для опису явищ перенесення заряду в плівках золота.

Про вплив поверхневого та зерномежового розсіювання на кінетичні коефіцієнти плівок міді [184, 136] можна судити на основі результатів дослідження низькотемпературних розмірних залежностей питомого опору ρ, температурного коефіцієнта опору β свіжонанесених і термостабілізованих прогрівом при температурі T = 293 К, поданих відповідно на рис. 4.10 *а* та рис. 4.10 *б*. В результаті перерахунку експериментальних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок міді до ліанеризованого вигляду отримано залежності, що показані на рис. 4.11 *а* та рис. 4.11 *б*.

Результати розрахунку величин ρ_∞, β_∞ та S_∞ виконаного з використанням виразів теорії Фукса-Зондгеймера [45] наведено в таблиці 4.7. В даній таблиці також надано результати розрахунку середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей реалізованого з використанням наближеного виразу (1.38) теорії Намба. Проаналізуємо детальніше величини, наведені в табл. 4.7.

З результатів дослідження структури відпалених при T = 293 К плівок міді, нанесених на поверхню полірованого скла використаємо наступне. Відпалені плівки міді товщиною, більшою за 12-15 нм є однорідними полікристалічними електричносуцільними шарами металу. Середні лінійні розміри кристалітів в площині паралельній підкладці $D = 11$ нм в діапазоні товщин плівок $d = 5 \div 50$ нм не залежать від товщини плівки металу.

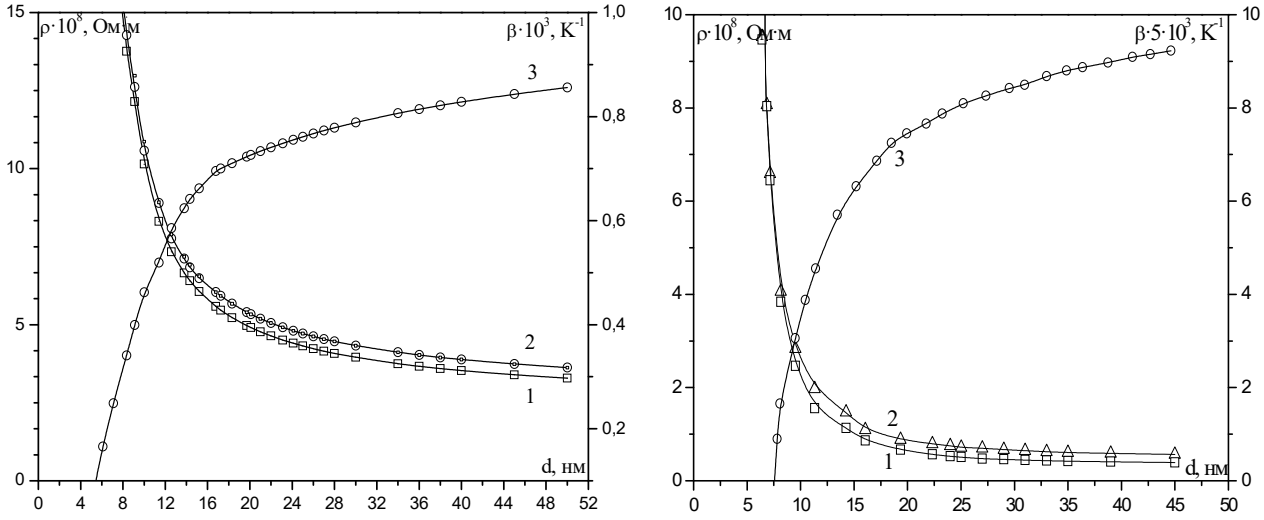
Про особливості будови свіжонанесених плівок міді, подібно як у випадку свіжонанесених плівок золота, можемо судити лише опосередковано з порівняльного аналізу результатів дослідження електричних властивостей свіжонанесених та

термостабілізованих плівок. На користь сказаного свідчить і результат розрахунку ймовірності міжзеренного тунелювання носіїв струму t з допомогою виразу (4.14)

Таблиця 4.7

Кінетичні коефіцієнти свіжонанесених (1, 2) та відпалених (3, 4) плівок міді

	Т, К	$\rho_\infty \cdot 10^8$, (Ом·м)	$\beta_\infty \cdot 10^3$, ($К^{-1}$)	S_∞, (мкВ/К)	λ, нм
1	78	1,35	4,7	0,61	58
2	90	1,41			53
3	78	0,60	12,8	0,96	130
4	90	0,62			127



а) *б)*

Рис. 4.10 Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів свіжонанесених (а) та термостабілізованих (б) при Т = 293 К плівок міді на поверхні полірованого скла: 1 – ρ(d) при Т = 78 К; 2 – ρ(d) при Т = 90 К; 3 – β(d).

теорії Тельє-Тосе-Пішара [60-64]. Якщо використати згадані вище величини D для свіжонанесених та відпалених плівок міді, то для свіжонанесених плівок отримаємо $t = 0{,}76$, а для відпалених $t = 0{,}75$. Даний результат в черговий раз підтверджує висновок теорії [60-69] про параметр міжеренного тунелювання не залежить від розмірів кристалітів.

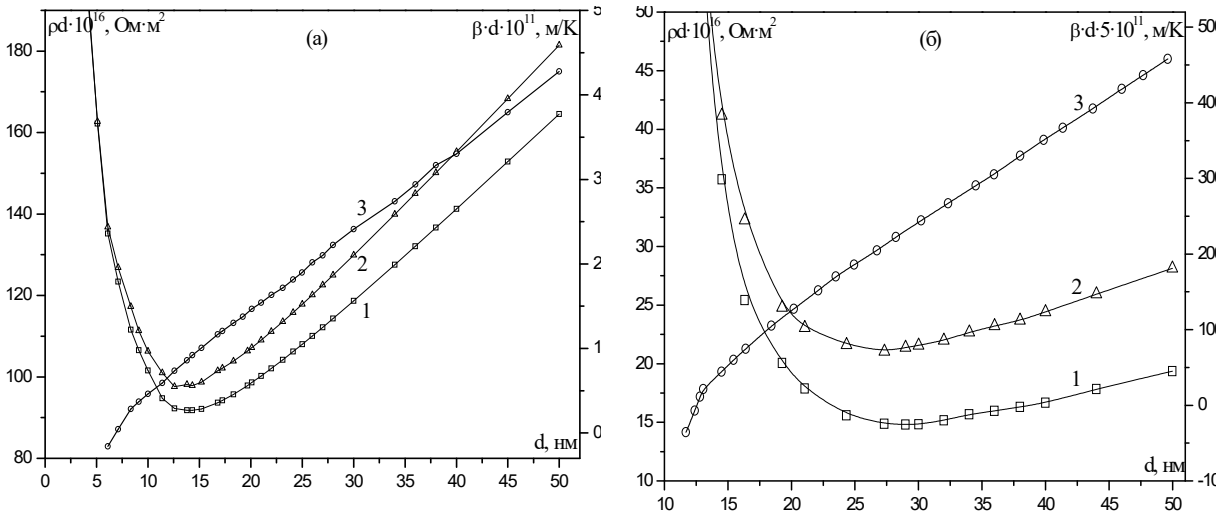


Рис. 4.11 Залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ 1 – $T = 78$ К, 2 – $T = 90$ К, 3 – $\beta(d)d = f_2(d)$ для свіжонанесених (а) та термостабілізованих (б) плівок міді нанесених на поверхню полірованого скла: 1 – $\rho(d)d$ при $T = 78$ К; 2 – $\rho(d)d$ при $T = 90$ К; 3 – $\beta(d)d$.

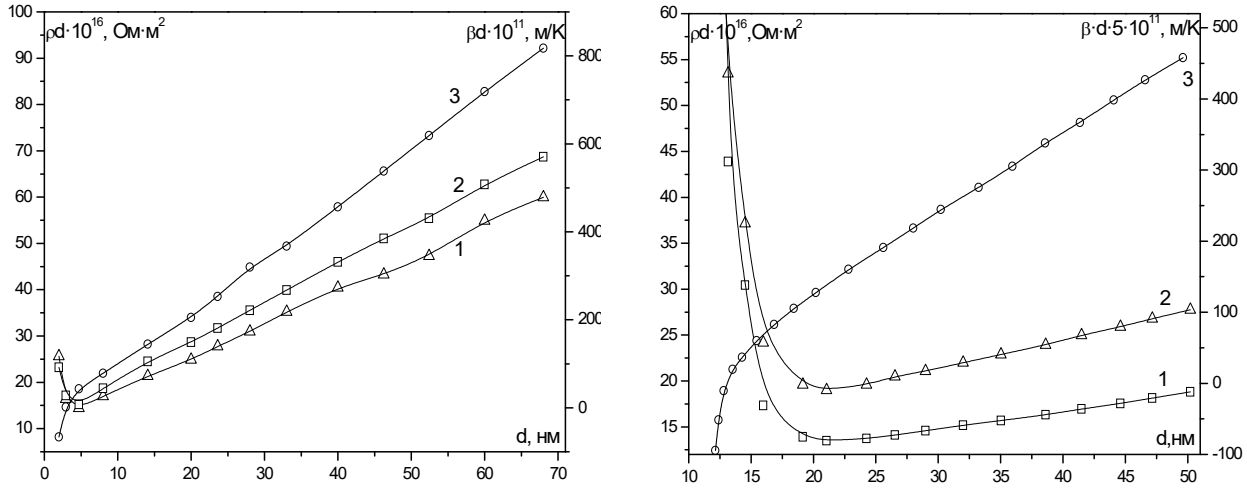
Розмірні залежності термо-е.р.с. плівок міді добре описуються виразом (1.23) при значеннях параметрів $S_\infty = 0{,}61$ мкВ/К і $U = 2{,}1$ для свіжонанесених плівок та $S_\infty = 0{,}96$ мкВ/К і $U = 2{,}1$ для термостабілізованих плівок. Нагадаємо, що отримане значення $U = 2{,}1$ в межах точності експерименту та точності теоретичного розрахунку достатньо добре узгоджується з величиною $U = 2$, покладеною в основу теорії вільних електронів Друде-Зоммерфельда. Заслуговує уваги також співставлення характеристик гіпотетичної металевої плівки безмежної товщини S_∞ і β_∞. Як і у випадку подібного аналізу, виконаного вище для плівок золота, здійснимо такий розрахунок для плівок міді. Вважаємо, що $V = 1$, а $U = 2{,}1$. В цьому випадку вираз (4.17) зводимо до вигляду:

$$\frac{S'_\infty}{S''_\infty} = \frac{\beta_0 + 2{,}1\beta'_\infty}{\beta_0 + 2{,}1\beta''_\infty}. \qquad (4.18)$$

Після підстановки табличних величин отримаємо, що ліва сторона виразу рівна 0,64, а права – 0,674. Даний результат також є добрим підтвердженням придатності виразу (4.18) для опису електричних властивостей плівок і підтвердженням наявності кореляції впливу внутрішнього розмірного ефекту на температурний коефіцієнт опору та диференціальну термо-е.р.с. плівок простих металів.

4.4 Вплив внутрішнього розмірного ефекту на низькотемпературну електропровідність та термоелектрорушійну силу плівок простих металів, сформованих на поверхні підшарів германію

В попередньому розділі показано, що підшари поверхневоактивної речовини осаджені на скляну підкладку дозволяють зменшувати середні лінійні розміри кристалітів. Проаналізуємо особливості впливу підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм на низькотемпературні електропровідність та термо-е.р.с. свіжонанесених та термостабілізованих при T = 293 K плівок золота і міді [188, 215, 240]. Відмінність деталей проведення експерименту в цьому випадку, від експерименту описаного в попередньому параграфі, полягала лише в тому, що безпосередньо перед формуванням плівки металу, на охолоджену до 78 K скляну підкладку наносили підшар германію та далі, проводили конденсацію пари досліджуваного металу. В результаті проведеного експерименту отримано розмірні залежності питомого опору $\rho(d)$ при температурах 78 K та 90 K, температурного коефіцієнта опору $\beta(d)$ в даному діапазоні температур, зміни термо-е.р.с. відносно платини при цих температурах для свіжонанесених та термічно стабілізованих при 293 K плівок золота і міді. Ці залежності виявились якісно подібними до розмірних залежностей ρ, β та S плівок металів, нанесених на аморфну поверхню скла (див. рис. 4.8-4.11). Кількісні характеристики для плівок нанесених на підшар германію відрізняються від величин, отриманих для плівок на склі. На рис. 4.12 лінійність представлених залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ плівок золота, осаджених на підшар германію, є свідченням сталої структури плівок у процесі зміні їхньої товщини. Для ілюстрації сказаного, на рис. 4.13 та рис. 4.14 показані розмірні залежності питомого опору $\rho(d)$ при T = 78 K та термо-е.р.с. для діапазону температур 78 – 90 K відповідно для плівок золота та міді, свіжонанесених на поверхню підшару германію. Результати розрахунку величин ρ_∞, β_∞, S_∞, λ та h з допомогою методів описаних вище, для плівок золота і міді, нанесених на підшар германію, наведено в таблиці 4.8.



а) *б)*

Рис. 4.12 Залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ 1 – $T = 78$ K, 2 – $T = 90$ K, 3 – $\beta(d)d = f_2(d)$ для свіжонанесених (а) та термостабілізованих (б) плівок золота нанесених на поверхню полірованого скла (попередньо покрите підшаром Ge $d = 0{,}5$ нм): 1 – $\rho(d)d$ при $T = 78$ K; 2 – $\rho(d)d$ при $T = 90$ K; 3 – $\beta(d)d$.

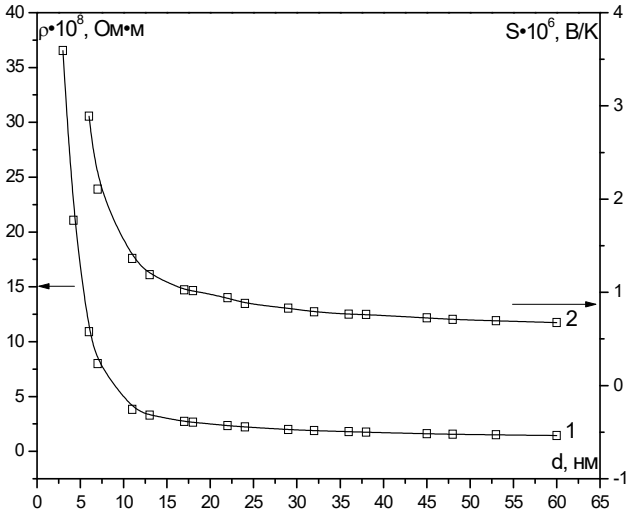


Рис. 4.13 Розмірні залежності питомого опору ρ (1) та S (2) свіжонанесених ($T = 78$ K) плівок золота, осаджених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм.

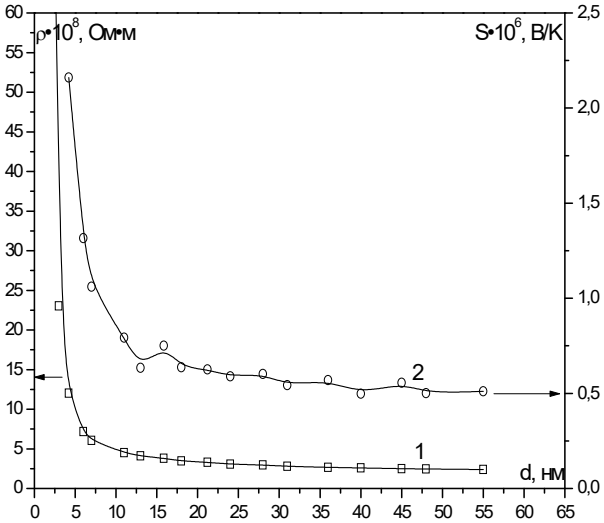


Рис. 4.14 Розмірні залежності питомого опору ρ (1) та S (2) свіжонанесених ($T = 78$ K) плівок міді, осаджених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм.

Середні лінійні розміри кристалітів в плівках золота, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм становлять $D = 7$ нм (в плівках, нанесених на чисту поверхню скла $D = 10$ нм), а в плівках міді відповідно на германії $D = 7$ нм, а на склі $D = 11$ нм. При термостабілізації готових плівок розміри зерна не змінювались. Очікуваним також виявився результат розрахунку величин ρ_∞ та β_∞ плівок нанесених

Таблиця 4.8

Кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду свіжонанесених (1, 2, 5, 6) і термостабілізованих при 273 К (3, 4, 7, 8) плівок золота і міді, нанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм

	метал	Т, К	$\rho_\infty \cdot 10^8$, (Ом·м)	$\beta_\infty \cdot 10^3$, ($К^{-1}$)	S_∞, (мкВ/К)	λ, нм
1	**Au**	78	1,29	6,3	0,43	65
2		90	1,42			60
3		78	0,91	7,9	0,53	92
4		90	1,10			77
5	**Cu**	78	1,85	7,7	0,43	42
6		90	1,90			94
7		78	0,82	3,6	0,65	96
8		90	0,84			41

на поверхню скла та поверхню підшару германію. Відмінність величин ρ_∞ та β_∞ наведених в таблицях 4.1 – 4.2 від величин поданих в табл. 4.3 обумовлена різними внесками зерномежового розсіювання за рахунок зміни лінійних розмірів зерна *D*. Врахування внеску зерномежового розсіювання з допомогою виразу (4.6) теорії Тельє-Тосе-Пішара дозволило оцінити ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму та оцінити очікувані середні лінійні розміри кристалітів *D* у свіжонанесених плівках (подібна процедура була виконана для плівок нанесених на чисту поверхню скла). Результати такої оцінки наведено в таблиці 4.9. В даній таблиці для відпалених плівок показано величини *D* і *h* отримані при електронно-мікроскопічних та АСМ дослідженнях плівок. Для свіжонанесених плівок ці величини розраховано з результатів дослідження розмірних залежностей питомого опору.

Аналіз даних наведених в таблицях 4.3 і 4.4 дозволяє стверджувати, що за рахунок зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів в плівках Au і Cu, нанесених на підшар германію в порівнянні з плівками сформованими на чистій поверхні скла, має місце формування більш гладких поверхонь плівок, а також зменшення середньої довжини вільного пробігу носіїв струму за рахунок зростання внеску зерномежового розсіювання.

Таблиця 4.9

Величини D, t і h для плівок золота і міді нанесених на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм

	метал	D, нм	h, нм	t
термостабілізовані плівки	Au	8	4,2	0,86
	Cu	7,5	4,3	0,74
свіжонанесені плівки	Au	7	4	0,82
	Cu	8	4	0,71

Розрахунок ймовірності зерномежового тунелювання носіїв струму з експериментальних залежностей $\rho = \rho(d)$ з допомогою виразу (4.6) дав точний результат. Ймовірність міжзеренного тунелювання t електронів провідності в плівках золота, нанесених на підшар германію, достатньо близька до результату, отриманого для плівок нанесених на поверхню чистого скла $t = 0{,}82 \div 0{,}84$. Для свіжонанесних та відпалених плівок міді, сформованих на поверхні підшару германію $t = 0{,}71 \div 0{,}74$. Дана величина також достатньо близька до величини t, отриманої при дослідженні плівок міді нанесених на чисту поверхню скла.

Для плівок міді і золота в межах точності експерименту та теоретичних розрахунків також достатньо добре одержується кількісне узгодження з моделлю класичного розмірного ефекту при спільному описі розмірних залежностей ρ β і S. Зокрема, величина U, яка згідно з моделлю вільних електронів повинна дорівнювати 2 при числові обробці в рамках теорії Юсті-Колера [170] виявилась рівною $U = 2{,}1\text{-}2{,}2$ для плівок золота та $U = 2{,}0\text{-}2{,}1$ для плівок міді.

Взаємний зв'язок між величинами S_∞ і β_∞ плівок передбачений виразом (4.7) також достатньо добре виконується для плівок золота і міді, нанесених на підшар германію, подібно до того, як це спостерігалось для плівок цих металів, нанесених на чисту поверхню скла.

Дослідження термо-е.р.с. плівок Au і Cu, нанесених на поверхню підшарів германію більших товщин (до масових товщин германію ≤ 5 нм) не дало якісно нових результатів, відмінність полягає лише у зміні величин параметрів перенесення заряду. Для ілюстрації вищесказаного, на рис. 4.14 та рис. 4.15 показані розмірні залежності зміни низькотемпературної термо-е.р.с. свіжонанесених плівок золота на

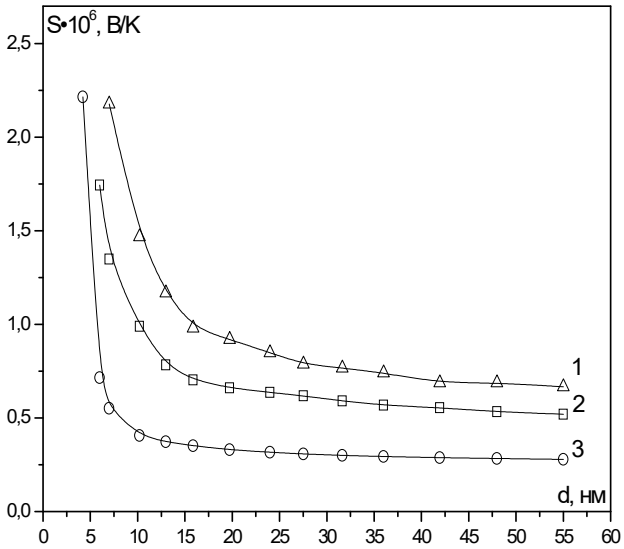


Рис. 4.14 Розмірні залежності низькотемпературної термо-е.р.с. свіжонанесених на скло (1) та підшари германію масовими товщинами 0,5 нм (2) і 5 нм (3) плівок золота (Δ T = 78–90 К).

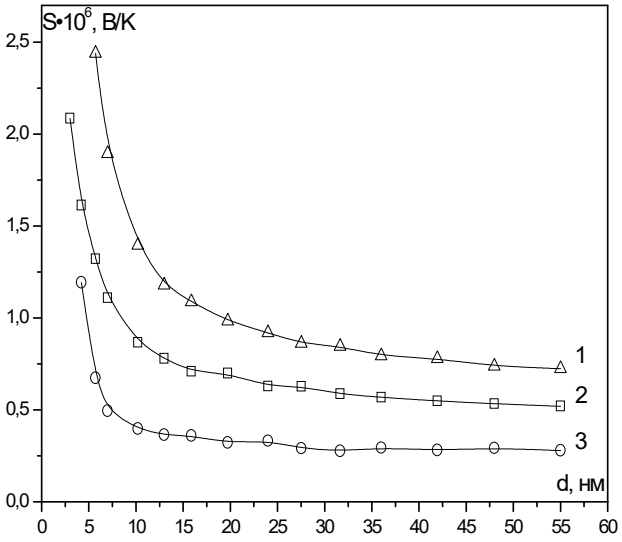


Рис. 4.15 Розмірні залежності зміни низькотемпературної термо-е.р.с. свіжонанесених на скло (1) та підшари германію масовими товщинами 0,5 нм (2) і 3,0 нм (3) плівок міді (Δ T = 78–90 К).

чисту поверхню скла та поверхню підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм та 5,0 нм, та подібні розмірні залежності для відпалених плівок міді, нанесених на чисту поверхню скла та поверхню підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм та 3,0 нм. Розрахунок кінетичних коефіцієнтів та параметрів перенесення заряду в плівках золота, нанесених на підшар германію товщиною 5 нм, та плівок міді, нанесених на підшар германію товщиною 3 нм дав результати, наведені в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10

Кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду свіжонанесених (1, 3) та термостабілізованих при 370 К (2, 4) плівок золота та міді на поверхні підшарів германію масовою товщиною відповідно 5 нм та 3 нм.

	метал	$\rho_\infty \cdot 10^8$, (Ом·м)	S_∞, (мкВ/К)	D, нм	λ, нм	h, нм	t
1	**Au**	2,3	0,25	6	36	3,5	0,83
2		1,1	0,45	12	76	6	0,85
3	**Cu**	2,0	0,41	6	39	3	0,70
4		1,3	0,45	9	61	5	0,74

Порівняння величин, наведених в табл. 4.10, з даними попередніх таблиць цього розділу показує, що внаслідок зменшення середніх лінійних розмірів D кристалітів при нанесенні плівок металів на поверхню підшарів германію спостерігається зменшення середньої амплітуди поверхневих макроскопічних неоднорідностей h та середньої довжини вільного пробігу λ носіїв струму. Результатом зменшення λ є зменшення інтервалу змін величин диференціальної термо-е.р.с. за рахунок розмірного ефекту (див. рис. 4.14 та рис. 4.15). Реально металевий характер провідності плівок золота і міді, сформованих на поверхні підшару германію, можна зберегти у свіжонанесених плівках до масових товщин 3 нм, а у термостабілізованих прогрівом при $T = 293$ К до масових товщин 5 нм. Зауважимо, що кількісний опис провідності та термо-е.р.с. плівок з допомогою використаних вище модельних уявлень в області дуже малих товщин суттєво ускладнений низкою факторів. Зокрема, реальна плівка не може вважатись однорідною, оскільки в реальній плівці наявні тріщини і розриви. Крім того, реальна товщина плівки є більшою за масову, бо розподіл речовини в плівці неоднорідний за рахунок виникнення порожнин в матеріалі плівки. При дуже малих товщинах зростає відносна похибка вимірювання масової товщини плівки в наслідок особливостей роботи п'єзокварцового вібратора: товщина плівки незначно перевищує пороги чутливості та абсолютні похибки вимірювань при використанні даного методу. Принциповим є також питання про нижні межі товщин плівок, при яких електронний газ в матеріалі плівки ще можна трактувати як газ вільних електронів.

б) Плівки паладію, нікелю та хрому.

Дослідження диференціальної термоелектрорушійної сили плівок нікелю і паладію проводили в діапазоні температур 273 – 293 К [138, 139]. На відповідних графіках розмірних залежностей питомого опору ρ наведено результати виміру при $T = 273$ К, дані для $\beta = \beta(d)$ і $S = S(d)$ наведено для згаданого вище діапазону температур. На рис. 4.16 та рис. 4.17 показано розмірні залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнту опору β відповідно плівок паладію та нікелю нанесених на оплавлене полірване скло, та скло покрите підшаром германію

масовою товщиною 0,5 нм. Показані на рис. 4.16 та рис. 4.17 експериментальні залежності можна показати у вигляді лінійних функцій типу $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ як це показано на рис. 4.16 та рис. 4.17.

Експериментальні дані, показані на рисунках, можуть бути описані з використанням моделей Намба [72], Телье-Тоссе-Пішар [60-69] та виразу (1.38), при величинах ρ_∞, β_∞, λ_ρ, λ_β, та t, наведених у таблиці 5.6.

Отримані нами результати дослідження питомого опору та температурного коефіцієнта опору плівок паладію і нікелю різної товщини, нанесених на поверхню полірованого скла, добре узгоджується з даними, отриманими в роботах [189-195].

Результати дослідження розмірних залежностей абсолютної диференціальної термо-е.р.с. плівок паладію і нікелю, нанесених на поверхню полірованого скла та поверхню підшару германію показані на рис. 4.18 і рис. 4.19.

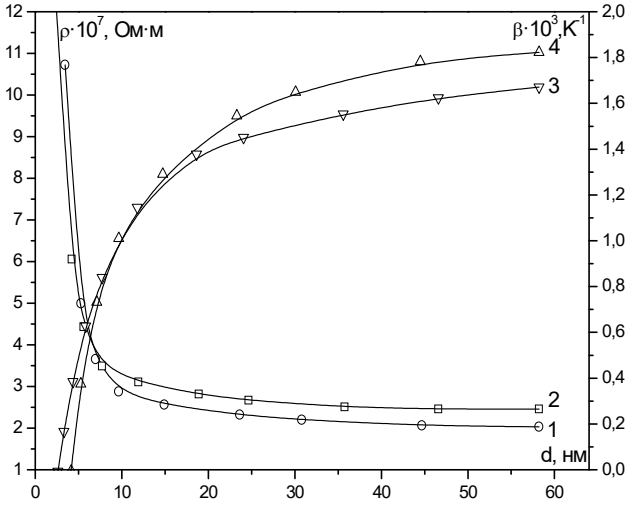


Рис. 4.16 Розмірні залежності питомого опору ρ (1, 2) та температурного коефіцієнта опору β (3, 4) свіжонанесених плівок паладію (T = 78 K) нанесених на скло (1, 4) та поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм (2, 3).

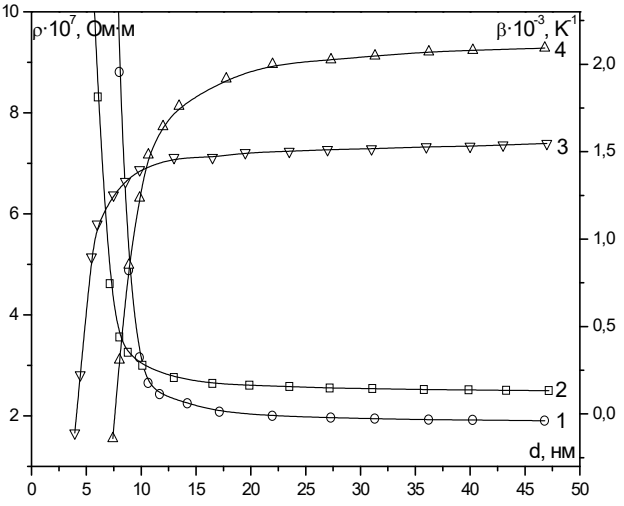


Рис. 4.17 Розмірні залежності питомого опору ρ (1, 2) та температурного коефіцієнта опору β (3, 4) свіжонанесених плівок нікелю (T = 78 K) нанесених на скло (1, 4) та поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм (2, 3).

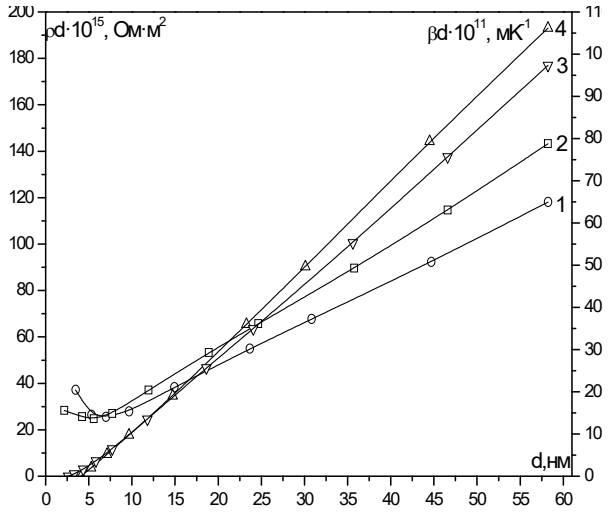


Рис. 4.18 Розмірні залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ плівок паладію нанесених на поверхню полірованого скла (1, 2) та поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм (3, 4).

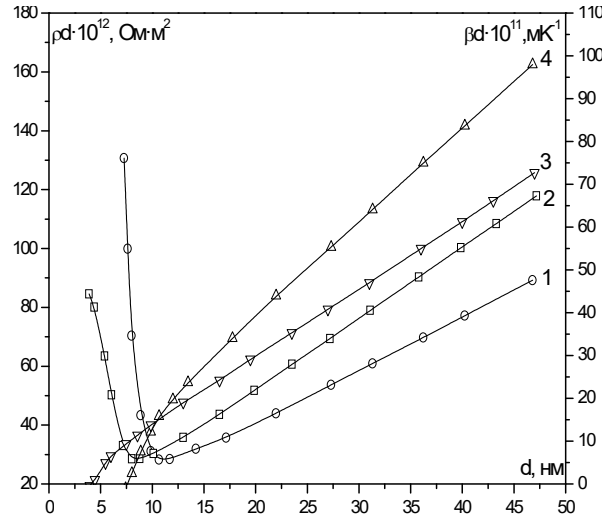


Рис. 4.19 Розмірні залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ плівок нікелю нанесених на поверхню полірованого скла (1,2) та поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм (3,4).

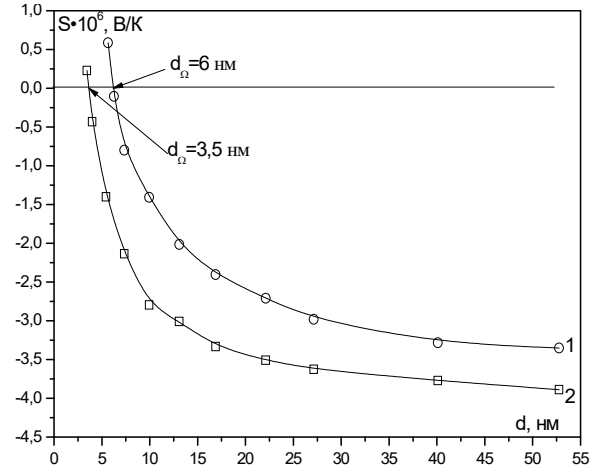


Рис. 4.20 Розмірні залежності диференціальної термо-е.р.с. S плівок паладію відносно платини, осаджених на оплавлене поліроване скло (1), та скло, покрите підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (2).

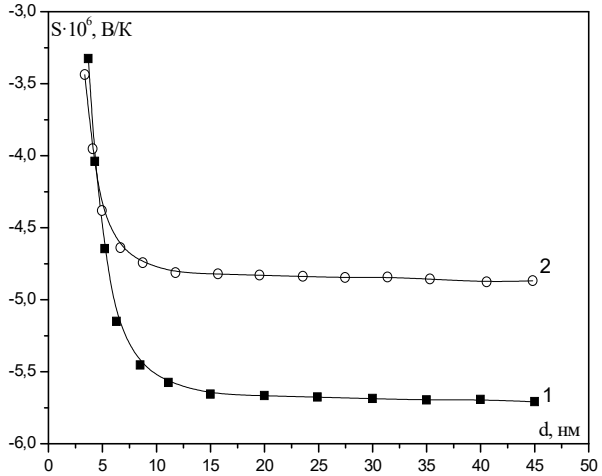


Рис. 4.21 Розмірні залежності абсолютної диференціальної термо-е.р.с. плівок нікелю, нанесених на скло (1) та на підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (2).

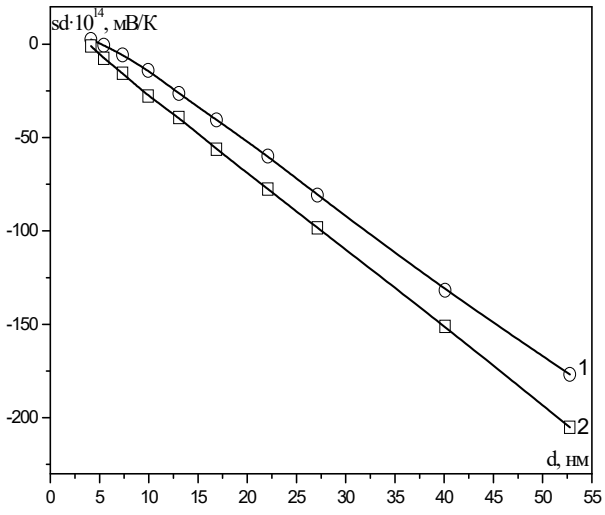


Рис. 4.22 Залежності $S(d)d = f_3(d)$ плівок паладію нанесених на поліроване скло (1) та підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (2).

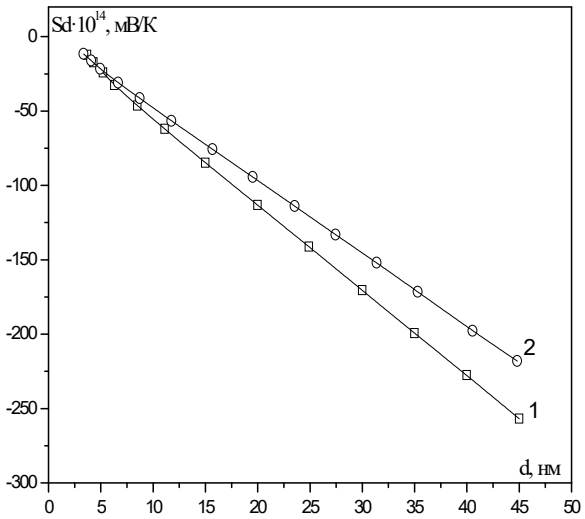


Рис. 4.23 Залежності $S(d)d = f_3(d)$ плівок нікелю, нанесених на поліроване скло (1) та підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (2).

Очевидною якісною відмінністю отриманих розмірних залежностей S плівок Ni і Pd від проаналізованих вище змін S плівок міді і золота – є існування значних змін термо-е.р.с. S плівок Ni і Pd, хоча середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівках Ni і Pd менша за середню довжину вільного пробігу носіїв струму в плівках золота і міді. Розмірні залежності термо-е.р.с. плівок нікелю і паладію побудовані у вигляді функцій $S \cdot d = f_3(d)$ також лінійні (рис. 4.22 і рис. 4.23). Показані на цих рисунках залежності відповідають значенням параметрів S_∞ і U, наданих у таблиці 4.12.

З даних таблиці 4.12 видно, що кількісний опис розмірних залежностей $S = S(d)$ в рамках моделі вільних електронів некоректний, оскільки для величини U, що характеризує енергетичну залежність вільного пробігу, отримуються числові значення менші за нуль. Тому для кількісного опису результатів наведених на рис. 4.20 і рис. 4.21 використаємо підхід, детально обговорений в [195]. Виходимо з того, що нікель і паладій є перехідними металами. В перенесенні заряду в плівках цих металів беруть участь носії заряду принаймні двох груп з різними ефективними масами та різними динамічними властивостями. Поверхня Фермі в полівалентних металах – складної форми і за своїм виглядом далека від сферичної форми, покладеної в основу теорії вільних електронів. На поверхні Фермі згаданих металів є

електронні та діркові стани, що зумовлює низку особливостей поведінки явищ перенесення заряду в плівках перехідних металів. Зокрема, як вже згадувалося вище,

Таблиця 4.11

Кінетичні коефіцієнти та параметри перенесення заряду в плівках паладію і нікелю

метал	підкладка	$\rho_\infty 10^7$, Ом·м	$\beta_\infty 10^3$, K^{-1}	λ_ρ, нм	λ_β, нм	t
Pd	скло	1,88	2,20	14	15	0,79
	підшар Ge	2,21	1,65	12	12	0,79
Ni	скло	1,56	2,18	7	6	0,45
	підшар Ge	2,21	1,55	4	4	0,41

Таблиця 4.12.

Параметри U та S_∞ плівок Pd і Ni

метал	підкладка	S_∞, мкВ/К	U
Pd	скло	-2,86	-1,7
	підшар Ge	-3,18	-1,5
Ni	скло	-5,83	-0,8
	підшар Ge	-4,93	-0,75

в плівках паладію та нікелю величина розмірної залежність термо-е.р.с. суттєво сильніша ніж розмірна залежність термо-е.р.с. плівок простих металів. Термо-е.р.с. плівок паладію, як видно з рис. 4.20 змінює свій знак в плівках нанесених на скло при товщині біля $d = 6$ нм. Подібна зміна знаку термо-е.р.с. плівок паладію спостерігалась в околі цих же товщин в [11]. В роботі [12] при вивченні розмірних залежностей ефекту Хола в плівках Pd виявлено зміну знаку постійної Хола R в околі товщин 10 нм. Тому для кількісного опису розмірних залежностей плівок паладію та нікелю одночастинкова модель вільних електронів не годиться, а тому використаємо наближену модель електронної структури перехідного металу [196]. Нехай в плівці перехідного металу існує дві, взаємно незалежні, групи вільних носіїв заряду з різними ефективними масами m^- та m^+, та відповідно з різними часами релаксації τ^- та τ^+ та середніми вільними пробігами l^- та l^+. Також вважатимемо, що поверхневе та зерномежове розсіювання незалежно впливають на перенесення заряду кожною з груп носіїв струму зокрема [196]. Це дозволяє використати вирази теорії Фукса-Зондгеймера та Тельє-Тосе-Пішара для опису перенесення заряду кожною з груп

носіїв заряду зокрема. Подібний підхід в 50 роки XX століття був запропонований для опису явищ перенесення заряду в масивних зразках перехідних металів, для яких спостерігався позитивний знак постійної Хола та аномальна поведінка термо-е.р.с. [180]. Оскільки в плівці є дві незалежні групи носіїв струму, то розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів питомої електропровідності $\sigma = \sigma(d)$, постійної Хола $R = R(d)$ та термо-е.р.с. $S = S(d)$ згідно з [11-12, 195-197] запишемо:

$$\sigma(d) = \sigma^{-}(d) + \sigma^{+}(d), \tag{4.19}$$

$$R(d) = \frac{R^{+}(d)[\sigma^{+}(d)]^2 + R^{-}(d)[\sigma^{-}(d)]^2}{[\sigma^{+}(d) + \sigma^{-}(d)]}, \tag{4.20}$$

$$S(d) = -x\pi^2 k^2 T \frac{\sigma^{-}(d) - F\sigma^{+}(d)}{e\varepsilon_F[\sigma^{+}(d) + \sigma^{-}(d)]}, \tag{4.21}$$

тут $\sigma^{+}(d) = 1/\rho^{+}(d)$ та $\sigma^{-}(d) = 1/\rho^{-}(d)$ – питомі провідності σ (чи питомі опори ρ) відповідно до рахунок внеску діркових (+) або електронних траєкторій (-), k – стала Больцмана, ε_F – енергія Фермі металу, x і F – параметри електронної будови металу (для металів з кубічною ґраткою ці величини рівні одиниці), e – елементарний заряд.

Для опису розмірних залежностей $S = S(d)$ плівок паладію та нікелю показаних на рис. 4.20 та рис. 4.21 використовуємо вирази (4.19-4.21), а також окремі результати дослідження ефекту Хола в плівках цих металів, досліджених в аналогічних вакуумних умовах [12].

Нікель і паладій відносять до скомпенсованих металів, оскільки середня концентрація електронних і діркових станів в них є однакова. З результатів розрахунку зонної енергетичної структури масивного паладію встановлено, що $\varepsilon_F = 7{,}08$ еВ, а середня концентрація електронних і діркових станів на атом становить $n = n^{+} = n^{-} \approx 0{,}66$ [197]. У випадку нікелю розрахунок показав [198] такі результати: $n = n^{+} = n^{-} \approx 0{,}54$ та $\varepsilon_F = 2{,}68$ еВ. Результати розрахунку розмірних залежностей питомої провідності $\sigma(d)$ плівок паладію, нанесених на скло та підшар германію, за рахунок внесків відповідно електронних $\sigma^{-}(d)$ та діркових $\sigma^{+}(d)$ траєкторій носіїв струму з експериментальних величин $\sigma(d)$ та $S(d)$ за допомогою виразів (4.19) і (4.21), показано на рис. 4.24 *а* та рис. 4.24 *б*. З рисунків видно, що у плівках нанесених на поліроване скло при товщині плівки $d = 6$ нм величини σ^{+} та σ^{-} практично рівні між

собою, а тому саме при цій товщині термо-е.р.с. S плівки зазнає зміни знаку: при $d < 6$ нм термо-е.р.с. S позитивна, а при $d > 6$ нм – негативна.

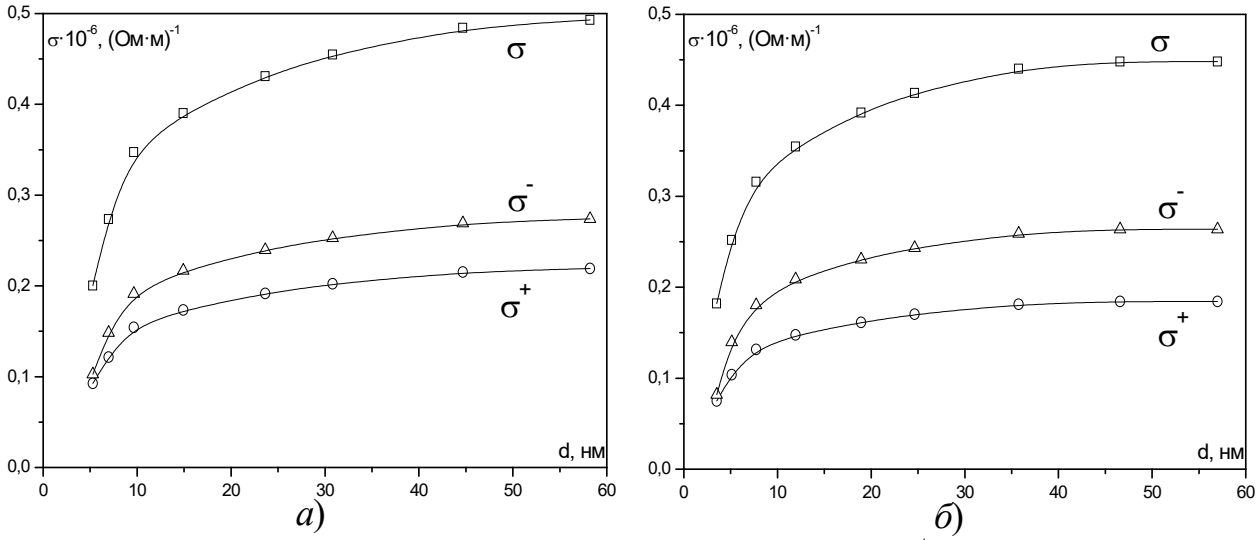


Рис. 4.24 Розмірні залежності питомих провідностей σ, σ^+ та σ^- плівок паладію (Pd), нанесених на поверхню полірованого скао (а) та поверхню підшару германію 0,5 нм (б).

Розмірні залежності $\sigma^-(d)$ та $\sigma^+(d)$ кількісно можна описати з допомогою теорії Фукса-Зондгеймера [45] та Тельє-Тосе-Пішара [60-69]. Зокрема, при використанні моделі плоскопаралельного шару отримуємо величини, що характеризують плівку безмежної товщини $\sigma_\infty^+ = 1/\rho_\infty^+$, λ^+ та $\sigma_\infty^- = 1/\rho_\infty^-$, λ^-. Результати розрахунку для плівок паладію, нанесених на поверхні полірованого скла та підшару германію наведено в таблиці 4.13. В цій таблиці також наведено результати розрахунку ймовірностей міжзеренного тунелювання носіїв струму обох груп з використанням виразу:

$$\frac{\rho_\infty}{\rho_0} = 1 + \frac{3\lambda_0}{D}\frac{(1-t)}{(1+t)}. \qquad (4.22)$$

Таблиця 4.13

Параметри перенесення заряду по електронних та діркових траєкторіях в плівках паладію при T = 300 K

підкладка	$\sigma_\infty^+ \cdot 10^{-6}$, (Ом·м)$^{-1}$	$\sigma_\infty^- \cdot 10^{-6}$, (Ом·м)$^{-1}$	λ^+, нм	λ^-, нм	t^+	t^-
скло	2,35	2,95	11	17	0,24	0,84
підшар Ge	2,13	2,7	10	15	0,24	0,85

З наведених вище даних можна зробити висновок, що відмінність ходу залежності дифузної складової термо-е.р.с. від товщини плівки, в плівках, нанесених на чисте скло та на підшар германію, обумовлена різними розмірами кристалітів *D*, а від так розсіювання на міжзеренних границях сильніше впливає на перенесення заряду по діркових траєкторіях, оскільки ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв, що перебувають на електронних траєкторіях ($t^- = 0{,}84$) значно вища за ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму, що перебувають на діркових траєкторіях ($t^+ = 0{,}24$). В результаті σ^+ спадає швидше при зменшенні товщини *d*, на відмінну від ходу σ^-. В результаті, за рахунок впливу зерномежового розсіювання носіїв струму відносний внесок перенесення заряду по діркових траєкторіях в сумарне перенесення заряду в плівці зменшується із зменшенням розмірів кристалітів *D*. Зокрема, при $D = 10$ нм $\sigma_\infty^+ / \sigma_\infty^- = 0{,}8$, а при $D = 8$ нм $\sigma_\infty^+ / \sigma_\infty^- = 0{,}75$. Зауважимо також, що за рахунок зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів, нанесені на підшар германію плівки паладію, залишаються електричносуцільними до товщин 3 - 3,5 нм. Це в свою чергу, підтверджує можливість використання теорій класичних розмірних ефектів, створених для суцільних плівок, при описі властивостей плівок паладію до згаданих товщин.

На рис. 4.25 *а* та рис. 4.25 *б* наведено результати розрахунку розмірних залежностей $\sigma^+(d)$ та $\sigma^-(d)$ для плівок нікелю, нанесених на поверхні полірованого скла та підшару германію. Параметри перенесення заряду по електронних та діркових траєкторіях в плівках нікелю, розраховані з даних рис. 4.25 показано в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14

Параметри перенесення заряду по електронних та діркових траєкторіях в плівках нікелю при T = 300 K

підкладка	$\sigma_\infty^+ \cdot 10^{-6}$, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	$\sigma_\infty^- \cdot 10^{-6}$, $(\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$	λ^+, нм	λ^-, нм	t^+	t^-
скло	1,9	4,5	4	7	0,15	0,50
підшар Ge	1,3	3,3	3	5	0,13	0,45

З останньої таблиці видно, що хоча нікель є так званим скомпенсованим металом, з рівними по величині концентраціями носіїв струму обох знаків, внесок діркових траєкторій в сумарне перенесення заряду в плівці є суттєво меншим за відповідний внесок електронних траєкторій. Причиною цьому є різні динамічні властивості носіїв струму різних знаків (це стосується в першу чергу масивних зразків металу), а у випадку полікристалічних плівок до згаданого фактору додається і те, що ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму, які перебувають на діркових траєкторіях, t^+ суттєво менша за ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв струму t^-, що перебувають на електронних траєкторіях.

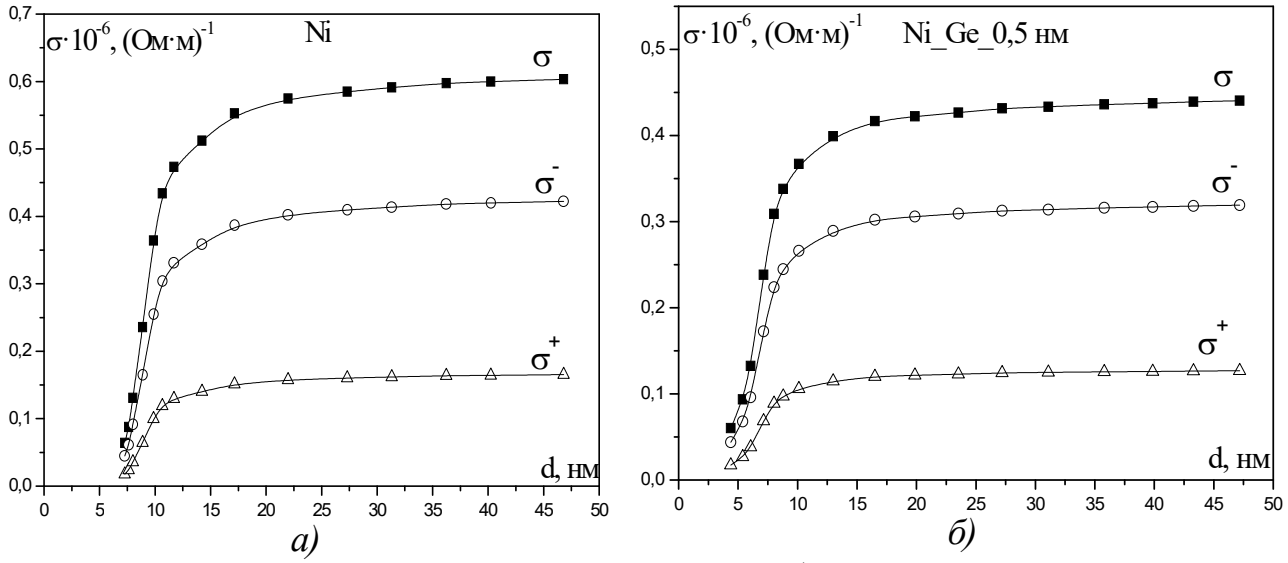


Рис. 4.25. Залежності питомих провідностей σ, σ^+ та σ^- плівок нікелю нанесених на поліроване скло (а) та підшар германію масовою товщиною 0,5 нм (б).

Зокрема, в плівках нікелю, нанесених на поверхню чистого полірованого скла, при $D = 10$ нм відношення $\sigma_\infty^+ / \sigma_\infty^- = 0{,}42$, а у плівках нікелю, нанесених на поверхню підшару германію, при $D = 7$ нм відношення $\sigma_\infty^+ / \sigma_\infty^- = 0{,}39$. Подібне зменшення цього співвідношення за рахунок зерномежового розсіювання нами отримано для плівок паладію, а також спостерігалось в плівках інших перехідних металів [45].

На завершення аналізу результатів дослідження термо-е.р.с. в плівках паладію та нікелю зауважимо, що використання сурфактантних підшарів германію дозволило зменшити величину мінімальних товщин, при яких плівки цих металів електричносуцільні до $d = 4 \div 5$ нм. Опис розмірних залежностей $S(d)$ та $\sigma(d)$ вдалося

здійснити з використанням теоретичних моделей класичного розмірного ефекту. Підкреслимо, що згадані моделі вважають електронну будови зразка металу при зменшенні одного з вимірів зразка, зокрема товщини плівки металу, незмінною, а розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів при цьому обумовлені лише зменшенням реальної ефективної величини вільного пробігу за рахунок розсіювання на зовнішніх поверхнях плівки та межах зерен. Тому, можна стверджувати, що в суцільних плівках Ni та паладію Pd, принаймні до товщин $d \geq 5$ нм, електронна структура є ідентичною електронній структурі масивного металу. В шарах цих перехідних металів формування *d*-зони завершується при товщині шару (4-5) нм, що підтвердилося у [199], та у роботах [200, 201] при трактуванні результатів дослідження фотоелектронної емісії плівок нікелю [200].

Ефект Зеебека у термостабілізованих при $T = 373$ К плівках хрому досліджували в температурному інтервалі 273 К - 293 К. На рис. 4.26 показані розмірні залежності $S = S(d)$ та $S(d) \cdot d = f_3(d)$ плівок хрому, сформованих на поверхні скла (криві 1, 3) та пверхні попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 1 нм (криві 2, 4). Аналіз ходу залежності $S(d) \cdot d = f_3(d)$ лінійний, що добре узгоджується з передбаченнями

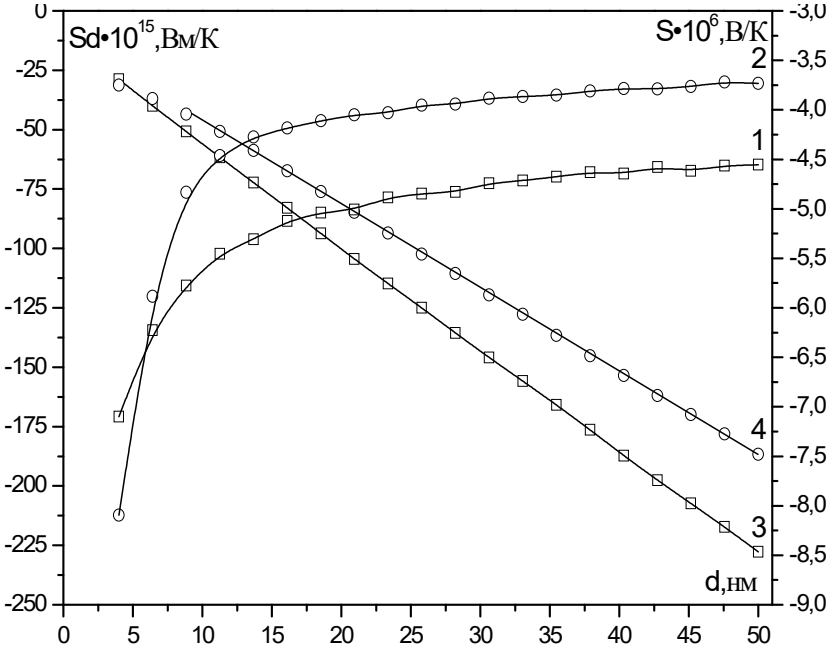


Рис. 4.26. Розмірні залежності S(d) та $S(d) \cdot d = f_3(d)$ плівок хрому, нанесених на поверхню скла криві (1, 3) та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм криві (2, 4).

класичної теорії розмірних явищ [60-64]. Однак використання виразів моделей внутрішнього розмірного ефекту [60-64] для опису експериментальних залежностей $S = S(d)$ плівок хрому, подібно як для плівок паладію та нікелю, ускладнене відхиленнями форми їх поверхні Фермі від сферичності. Детальний аналіз згаданих розмірних залежностей показує, що діапазон розмірної зміни величини S у плівках Cr суттєво ширший в порівнянні з плівками простих металів. Зокрема, у плівок хрому ΔS досягає $4{,}5 \cdot 10^{-6}$ В/К, подібно як для плівок нікелю, в той час як для плівок Au і Cu аналогічна зміна рівна $(1{,}5 - 2{,}0) \cdot 10^{-6}$ В/К. Абсолютна диференціальна термо-е.р.с. плівок паладію при зміні товщини плівки не лише зазнає розмірних змін, але й змінює свій знак (рис. 4.20).

Хром та паладій стосуються так званих d - перехідних металів, в атомарному стані атоми хрому мають відповідно електронну конфігурацію зовнішніх станів $3d^5 4s^1$. В конденсованому стані особливістю електронної структури цих речовин є частково заповнені зовнішні s - і d - оболонки. При такій електронній конфігурації в плівці металу організовуються електронні ансамблі з різними ефективними масами та близькою між собою енергією. Хром і паладій належать до «скомпенсованих» металів, у яких концентрації електронів та дірок рівні між собою $n^+ = n^-$. Зокрема, згідно з результатами розрахунків зонної енергетичної структури [197] у паладію $n_1^+ = n_1^- = 0{,}66$ електрона чи дірки на атом, а для хрому [194] $n_1^+ = n_1^- = 0{,}03$ 1/атом. В результаті перенесення заряду в плівках хрому можна описати поведінкою носіїв струму двох груп з різними ефективними масами. На рис. 4.27 подано розмірні залежності питомої провідності плівок хрому у відповідністю з розглянутою моделлю. Залежності представленні на рис. 4.27 можна лінеаризувати у вигляді $\rho(d) \cdot d = f_1(d)$, $\rho^+(d) \cdot d = f_4(d)$ та $\rho^-(d) \cdot d = f_5(d)$ (рис. 4.26). На основі параметрів лінійних ділянок цих залежностей знаходимо значення величин ρ_∞^+, ρ_∞^- та відповідні їм середні довжини вільного пробігу носіїв струму на діркових λ^+ та електронних λ^- траєкторіях. Зауважимо, що внаслідок різних ймовірностей міжзеренного тунелювання носіїв струму різних груп $t^+ \neq t^-$ співвідношення між ρ_∞^+ і ρ_∞^- змінюється при зміні середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівці.

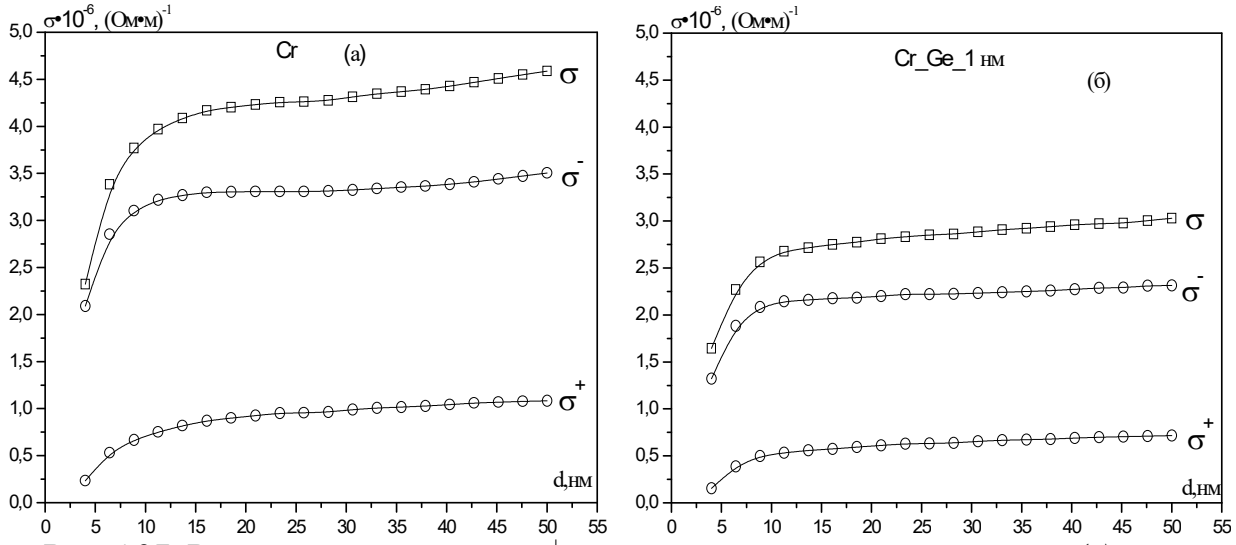


Рис. 4.27. Розмірні залежності σ, σ^+ і σ^- плівок хрому нанесених на скло (а) та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм (б).

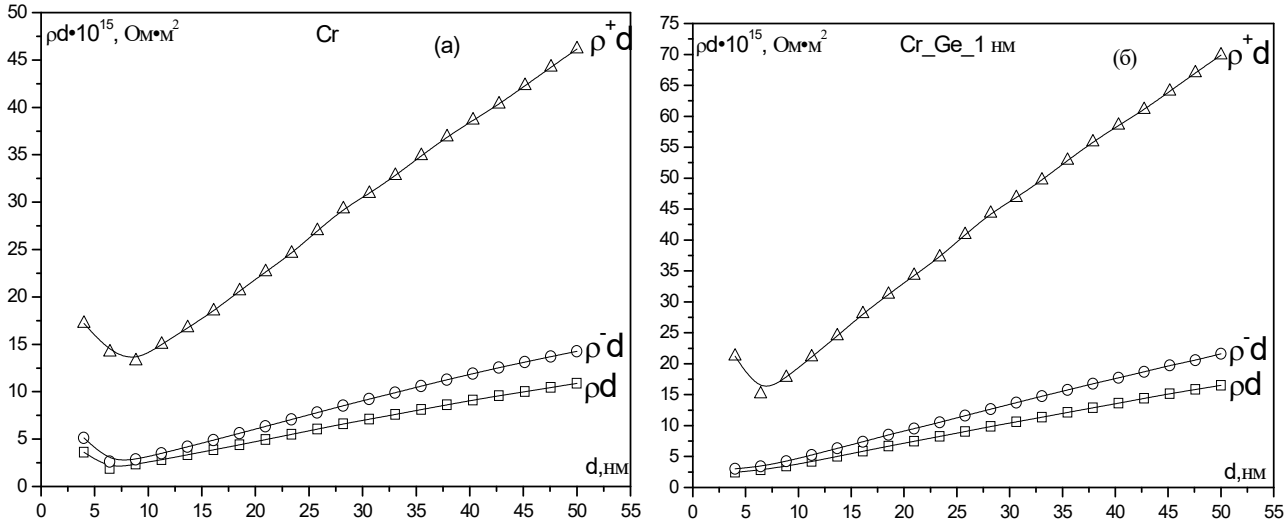


Рис. 4.28. Залежності $\rho^+(d)d = f_4(d)$, $\rho^-(d)d = f_5(d)$ та $\rho(d)d = f_1(d)$ плівок хрому, сформованих на поверхні скла (а) та на поверхні підшару германію масовою товщиною 1 нм (б).

На користь цього підходу також свідчать дослідження розмірних залежностей постійної Холла. Величина якої для хрому, вольфраму, титану, молібдену чи ренію – позитивна, а для нікелю, паладію, ітрію чи скандію – негативна. Експериментально показано, що постійна Холла більшості перехідних металів проявляє значну залежність від товщини плівки, що суперечить передбаченням моделі Фукса-Зондгеймера та Тельє-Тосе-Пішар. Моделі класичного розмірного ефекту основані на моделі вільних електронів, передбачають, що зміна постійної Холла майже не зазнає розмірної зміни в порівнянні з розмірними змінами інших кінетичних коефіцієнтів.

Постійна Холла плівок паладію [189, 193-195] та ітрію [227] змінює свій знак при зміні товщини плівки.

З описаних вище результатів дослідження питомого опору ρ та термо-е.р.с. S плівок простих (Cu та Au) та перехідних (Ni та Pd) металів випливає, що для електричносуцільних плівок згаданих металів модельні уявлення теорій квазикласичного розмірного ефекту придатні для надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок металів, принаймні для товщин, що перевищують 4-5 нм для плівок Ni і Pd, та для товщин, що перевищують 5-6 нм для плівок Cu і Au. Отриманий результат дозволяє стверджувати, що принаймні до згаданих товщин електронна структура плівок залишається ідентичною електронній будові масивного металу. Проблема відповідності електронної структури плівки електронній будові масивного металу є фундаментальною, оскільки всі відомі нам теоретичні моделі квантових і класичних розмірних ефектів в металах побудовані саме на постулюванні такої відповідності. Теорії класичного розмірного ефекту вважають, що обмеження товщини шару не впливає на його електронну будову. Вплив зовнішніх поверхонь на електронну структуру лише в теоріях квантового розмірного ефекту є лише збуренням, яке викликає появу додаткових дискретних станів електронів. З точки зору теоретичних моделей такий підхід достатньо добре обґрунтований теоретичними розрахунками електронної будови монокристалічних плоскопаралельних шарів, виконаних різними методами у відносно великій кількості робіт.

Електронна структура та електропровідність плівок Cu і Au товщиною від 1 до 32 атомних шарів вивчені в роботах [202, 203]. Для розрахунків використано ліанеризоване кінетичне рівняння Больцмана в наближені часу релаксації τ, яке розв'язане з допомогою теорії функціоналу густини (DFT). Показано, що помітні зміни енергії Фермі мають місце в модельних шарах, товщина яких не перевищує 5-6 атомних шарів. В [204, 205] підходом функціоналу густини досліджено електронну структуру ультратонких плівок Cu та Au де показано, що енергія Фермі ε_F електронів досягає величин близьких до ε_F масивного металу при товщинах $d > 5$ атомних шарів. Подібні висновки отримано і в інших теоретичних роботах, де проведено розрахунок

поверхневої енергії і роботи виходу плівок ряду металів (Al, Rh, Au, Li та ін.) [206-210]. Аналіз цих робіт показав, що в суцільних плівках металів з кубічною кристалічною ґраткою товщиною $d > 5$ атомних шарів електронна будова ідентична електронній будові масивних металів. Експериментальне підтвердження цього висновку можна одержати з дослідження кінетичних явищ у плівках та з результатів дослідження фотоелектронної спектроскопії нанорозмірного зразка. Інформація, яку одержують при дослідженні лише електропровідності плівок, не дає повної інформаці про електронну структуру. Більш інформативним є вивчення розмірних залежностей термо-е.р.с. S(d) та ефекту Холла плівок R(d).

Кількість відомих нам експериментальних досліджень ефекту Холла та термо-е.р.с. плівок металів набагато менша від кількості робіт, в яких досліджувались розмірні залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β плівок. Така диспропорція в першу чергу, очевидно зумовлена технологічними труднощами визначення постійної Холла R чи диференціальної термо-е.р.с. S плівок металів без порушення вакууму в приладі. В останні роки ефект Холла та термо-е.р.с. плівок практично не вивчались. Проблемою технологічного плану є отримання ультратонких електрично суцільних плівок, яка не була вирішена до кінця 90-х років минулого століття, коли вперше для цього були використані поверхневоактивні підшари. Їх вплив на електричні властивості плівок металів вивчено лише в декількох роботах, зокрема, досліджено вплив сурфактантних підшарів на поріг протікання струму в плівках різних металів, електропровідність плівок металів на різних слабопровідних підшарах, і лише в роботах [131, 211, 212] досліджено вплив підшарів германію та кремнію на електропровідність, магнетоопір та термо-е.р.с. плівок хрому. Тому результати дослідження впливу підшарів германію на електропровідність і термо-е.р.с. ультратонких плівок золота, міді, нікелю і паладію є новими. Важливим аргументом для ствердження достовірності отриманих результатів є порівняння отриманих даних з висновками попередніх робіт, в яких експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму із дотриманням чистоти сконденсованих плівок. Забезпечення чистоти досліджених нами плівок, також підтверджується результатами електронно-мікроскопічних та електронографічних

досліджень і мас-спектрометричним дослідженням складу залишкових газів. Результати цих досліджень показали відсутність у об'ємі експериментального приладу газів хімічно активних компонентів, принаймні до рівня 10^{-9} Па. Цей висновок зроблено на основі спостереження зміни роботи виходу очищеної термічним прогрівом вольфрамової стрічки (використовувався метод контактної різниці потенціалів у варіанті Андерсона [213]) з наступним прогрівом стрічки спалахом і реєстрацією імпульсу іонного струму при цьому. З іншого боку, низькотемпературний відпал плівок (при температурах 300 К для плівок міді та золота, і 370 К для плівок нікелю і паладію) виключав можливій взаємні дифузії металів та підшарів германію (результат електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень також підтверджує цей результат).

Метою проведеного в нашій роботі дослідження електропровідності $\sigma(d)$ та термо-е.р.с. $S(d)$ плівок металів, нанесених на чисту поверхню скла, було порівняння отриманих результатів з експериментальними даними проаналізованими в роботах попередніх років. Співставлення даних отриманих нами з відомими літературними даними, може бути додатковим аргументом на підтримку якості отриманих експериментальних результатів.

Властивості плівок міді та золота ретельно вивчались багатьма дослідниками, починаючи з 60-х років минулого століття, однак результати досліджень різних авторів суттєво відрізнялись між собою. Основною причиною були неналежні вакуумні умови проведення експерименту та відсутність структурних даних досліджуваних плівкових зразків. Відомо, що на морфологію поверхні та структуру плівкових зразків досліджуваних нами металів суттєво впливають умови формування плівок. Порушення технологічних норм обумовлює значні відхилення в результатах та погану відтворюваність даних. Прикладом цього є дані про термоелектричні властивості плівок міді, отриманих в роботах наведені в [214]. Де, величина U, яка є характеристикою енергетичної залежності вільного пробігу електрона (в моделі вільних електронів $U = 2$) згідно з оцінками різних авторів приймає значення від -18,7 до 2,3. Результати досліджень електропровідності цих плівок міді [188, 137], добре узгоджуються з даними робіт [13, 157, 214, 215]. Зокрема, це стосується оцінки

величин, що характеризують параметри поверхневих макроскопічних неоднорідностей та ймовірності міжзеренного тунелювання носіїв струму *t*. Величини *t*, розраховані в нашій роботі, також добре корелює з даними роботи [216], в якій здійснено оцінку ймовірності розсіювання носіїв струму у масивних полікристалічних зразках міді.

Результати дослідження електропровідності і термо-е.р.с. плівок золота, нанесених на чисту поверхню скла добре узгоджуються з даними роботи Хубіна [217]. Таким чином, висновок про ідентичність електронної будови електричносуцільних плівок міді і золота електронній будові масивних металів, зроблений на основі дослідження електропровідності та термо-е.р.с. плівок, принаймні до товщин 5-6 нм, є обґрунтованим. Отриманий результат не суперечить результатам досліджень [218-223], в яких вивчено електронну будову острівцевих плівок міді та золота методом фотоелектронної спектроскопії.

На противагу плівкам міді та золота, в плівках нікелю та паладію перенесення заряду здійснюється носіями струму двох груп з різними ефективними масами. Наслідком цього є достатньо великі розмірні зміни постійної Холла *R* та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. *S* плівок перехідних металів [45]. Особливістю розмірних залежностей *S* і *R* у плівках паладію є зміна знаку цих величин, при товщинах біля 10 нм [11, 12]. В [225, 226] при вивченні термо-е.р.с. плівок паладію було показано, що товщина плівки при якій термо-е.р.с рівна нулю, залежить від температури відпалу плівки, яка змінює середні лінійні розміри кристалітів плівки паладію. Кількісний опис розмірних залежностей питомого опору ρ та термо-е.р.с. *S* плівок паладію, нанесених на скло з врахуванням поверхневого та зерномежового розсіювання, здійснено в [227]. Дані, отримані нами для плівок паладію, нанесених на поверхню скла узгоджуються з даними [227]. Застосування підшару германію для зменшення лінійних розмірів кристалітів у плівках дозволило показати, що кількісне пояснення розмірних залежностей ρ та *S* з допомогою моделі двох незалежних зон [11] можливе для електричносуцільних плівок паладію товщиною від 4-5 нм. У роботах [223, 224, 200] виявлено, що в плівках Ni та Pd, формування зонної

структури, аналогічної електронній структурі масивного металу, завершується при лінійних розмірах зерен не менших 5 нм.

Подібні висновки про мінімальну товщину плівки, при якій зонна енергетична будова плівки ідентична електронній будові масивного металу здійснено також для плівок нікелю. Зокрема, отримані нами результати дослідження ρ та S плівок нікелю [138], нанесених на поверхню скла, добре узгоджуються з даними [177, 178]. Результати дослідження провідності та термо-е.р.с. плівок нікелю і паладію, отримані в нашій роботі, узгоджуються з результатами дослідження фотоелектронної емісії диспергованих плівок цих металів та теоретичних розрахунків електронного спектру металевих частинок, проведених в [223, 228-231].

Знання товщин, при яких зонна егергетична структура плівки металу стає ідентичною енергетичні структурі масивного зразку, має ключове значення для можливості використання моделей квантового розмірного ефекту [98-105] при описі балістичного перенесення заряду ($\lambda > d$) в плівці металу.

4.5. Вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на явища перенесення заряду в тонких плівках металів.

Розмірні залежності питомого опору ρ та температурного коефіцієнту опору β були отримані як для свіжонанесених так і для термостабілізованих плівок досліджуваних металів. Завдяки тому, що використана нами методика препарування плівок дозволила створювати однорідні суцільні шари металів з середніми лінійними розмірами кристалітів незалежними від товщини плівки металу, усі експериментальні залежності типу $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ та $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ у діапазоні великих товщин виявляють лінійний хід розмірної залежності, що дозволило здійснити оцінку величин ρ_∞, β_∞ та λ. Відхилення від лінійності згаданих залежностей при малих товщинах плівок обумовлене відмінністю будови поверхні реальних плівок від наближення моделі плоскопаралельного шару, оскільки вклад розсіювання електронів на макроскопічних поверхневих неоднорідностях, лінійні розміри яких сумірні товщині плівки, стає вагомим. Одним із напрямків розв'язання проблеми додаткового впливу поверхневих неоднорідностей в рамках класичного розмірного ефекту на явища перенесення

заряду здійснено в роботах Намби [72] та Віссмана [73]. Особливості даних підходів висвітлені в першому розділі роботи.

В роботі Фішмана-Цалецкого [94] показано, що нелінійну ділянку залежності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ можна кількісно описати з допомогою виразів (1,38) та (1,41) теорій Намба та Віссмана [72, 73]. В діапазоні балістичного режиму перенесення заряду залежність $\sigma_{res} \approx d^{\alpha}$ зберігається до товщин плівок $d > (1{,}5\text{-}2)d_c$ [232], оскільки при менших товщинах перенесення заряду має активаційний характер. На рис. 4.29. та рис. 4.30. наведено розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{res}(d)$ тонких плівок Au при температурі зрідженого азоту, свіжонанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшаром Ge масовою товщиною 3 нм [232, 233]. Теоретичні криві побудовано для плівок Au, нанесених на чисту поверхню скла і розра-

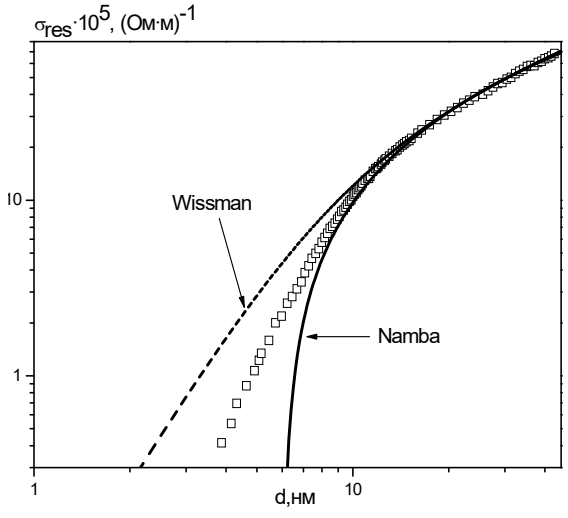


Рис. 4.29. Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ свіжонанесених плівок Au (T = 78 K) на скляну підкладку. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – графіки апроксимаційних залежностей моделей Віссмана та Намба

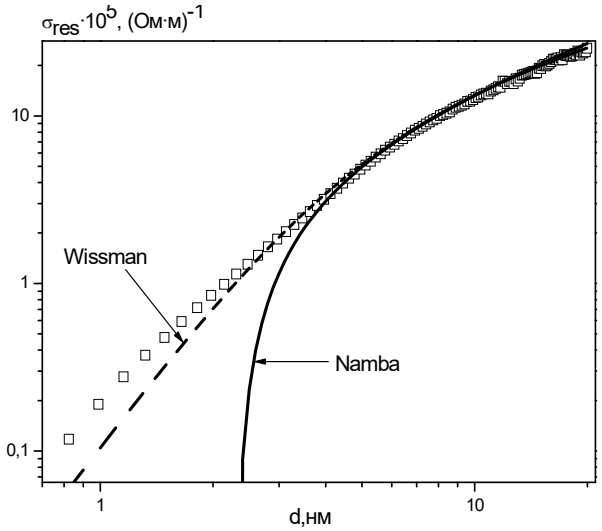


Рис. 4.30. Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{res} = \sigma_{res}(d)$ свіжонанесених плівок Au (T = 78 K) на підшар Ge 3 нм. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – графіки апроксимаційних виразів моделей Віссмана та Намба.

ховані при умові $\rho_\infty = 10{,}6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м та $\lambda = 15$ нм і для плівок Au, нанесених на поверхню підшару Ge масовою товщиною 3 нм (відповідно, $\rho_\infty = 12{,}7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м та $\lambda = 11$ нм). Розраховані параметри поверхневих неоднорідностей h та H_{max} добре узгоджуються між собою. Чисельне значення h відповідно становить 6 нм та 2,7 нм, а $H_{max} = 7{,}6$ нм та 3,7 нм. Існування відмінностей між наведеними вище параметрами

плівок, нанесених на поверхню скла та поверхню підшару Ge зрозуміле, якщо врахувати особливості формування плівок металів: на поверхні підшару Ge формуються більш дрібнозернисті конденсати металу в порівнянні з плівками, нанесеними на чисту аморфну поверхню. Результатом цього є відмінність у величинах ρ_∞ та λ.

З метою можливості використання виразів Фукса-Зондгемара при аналізі розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів в присутності макроскопічних неоднорідностей на поверхні плівки. Для цього проведемо оцінку впливу на умов перенесення заряду в плівці металу поверхневих неоднорідностей синусоїдальної форми використовуючи вираз (1.30):

$$\rho(d) = \rho_\infty\left(1 + \frac{3\lambda(1-\mathrm{p})}{8\mathrm{L}}\int_0^L \frac{dx}{d + h\sin(2\pi x / L)}\right). \qquad (4.5)$$

Для чисельного розрахунку інтегралу (4.5) скористаємось заміною змінних $t = 2\pi x/L$, $\varepsilon = h/d$ і за умови виконання фізичної умови $h < d$ (плівка металу електричносуцільна), відповідно $0 \le \varepsilon \le 1$, тоді отримаємо наступний вираз виду:

$$I = \int \frac{dt}{1 + \varepsilon\sin(t)} = \frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\,arctg\frac{tg(x/2)+\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + C_n. \qquad (4.6).$$

Проаналізуємо особливості інтегралу (4.6) на проміжку інтегрування: $(2n-1)\pi < x < (2n+1)\pi$, звідки $2n\pi - \pi < x < 2n\pi + \pi$ та $2n\pi < x+\pi < 2n\pi + 2\pi$ і відповідно, $2n < (x+\pi)/(2\ \pi) < 2n+1$, звідки отримаємо: $x = \left[\frac{x+\pi}{2\pi}\right]$. З умови неперервності для виразу (4.6) повинна виконуватись рівність: $I(2n+\pi-0) = I(2n+\pi+0)$, де $n \in N$ – цілі числа. Тепер проведемо оцінку граничних значень виразу (4.6), звідки отримаємо наступні співвідношення:

$$\lim_{x\to 2n\pi+\pi-0}\left(\frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\,arctg\frac{tg(x/2)+\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + C_n\right) = \frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\frac{\pi}{2} + C_n = \frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}};$$

$$\lim_{x\to 2n\pi+\pi+0}\left(\frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\,arctg\frac{tg(x/2)+\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + C_{n+1}\right) = -\frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\frac{\pi}{2} + C_{n+1} = -\frac{\pi}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + C_{n+1},$$

звідки $C_n = -\frac{2\pi n}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + C_1$ і відповідно: $I = \frac{2}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\,arctg\frac{tg(x/2)+\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} + \frac{2\pi}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\left[\frac{x+\pi}{2\pi}\right] + C_1$.

Результат підстановки границь інтегрування та умови неперервності виразу (4.6) задають кінцевий результ інтегрування:

$$I=\frac{1}{2\pi d}\left(\frac{2d}{\sqrt{d^2-h^2}}\left(arctg\frac{dtg(2\pi/2)+h}{\sqrt{d^2-h^2}}-arctg\frac{dtg(\pi/2)+h}{\sqrt{d^2-h^2}}\right)+\frac{2\pi d}{\sqrt{d^2-h^2}}\left(\left[\frac{2\pi+\pi}{2\pi}\right]-\left[\frac{0+\pi}{2\pi}\right]\right)\right)=\frac{1}{\sqrt{d^2-h^2}}.$$

Звідки вираз Фукса-Зондгеймера в наближенні ($d >> \lambda$) та припущенні електричної суцільності плівки металу ($h < d$) набуде вигляду:

$$\rho\left(d_{сер}\right)=\rho_{\infty}\left(1+\frac{3\lambda(1-\mathrm{p})}{8\sqrt{d_{сер}^2-h^2}}\right). \qquad (4.7)$$

Зауважимо, що подібний вираз для опису впливу поверхневих неонорідностей розподілених по поверхні за законом синуса на явища перенесення в плівках металів проведено в [72]. Вираз моделі Намба [72] (1.38) при співставленні з експериментальними даними дозволяє оцінити середню амплітуду поверхневих неоднорідностей h та співставити її з результатами прямих СТМ досліджень морфології поверхні плівки металу. Моделі Фукса-Зондгеймера та Намба протягом багатьох років використовувались для опису та пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів [45]. Незважаючи на суттєві наближення цих підходів результати прогнозу середню амплітуду поверхневих неоднорідностей h в плівках металів були задовільні [81].

На рис. 4.31. подано результати табулювання виразів (4.6) та (1.38). Порівняльний аналіз яких вказує на те, що крива (4.6) швидше прямує до своєї асимптоти в порівняні з кривою (1.38). В області товщин d близьких до середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h ($d \approx h$) хід цих залежностей прямує до безмежності, що з фізичної точки зору відповідає товщині переходу плівки металу від суцільної структури до розривної. Аналіз отриманих результатів на основі перколяційної моделі наведений на рис. 4.32. Графіки цих залежностей подано у вигляді пронормованої функції виду: $\rho/(\rho_{\infty}d)=f(d\text{-}d_c)$ у логарифмічному масштабі. Аналіз кута нахилу залежностей (показника γ, $R\sim(d\text{-}d_c)^{-\gamma}$) вказує на те, що обидві моделі прогнозують 2D режим формування плівки металу, оскільки $\gamma \approx 1$. Поріг перколяції d_c чисельно наближається до значення середньої амплітуди поверхневих

неоднорідностей h. Отриманий результат є природнім оскільки у випадку виконання розмірної умови $d < h$, плівка є розривна.

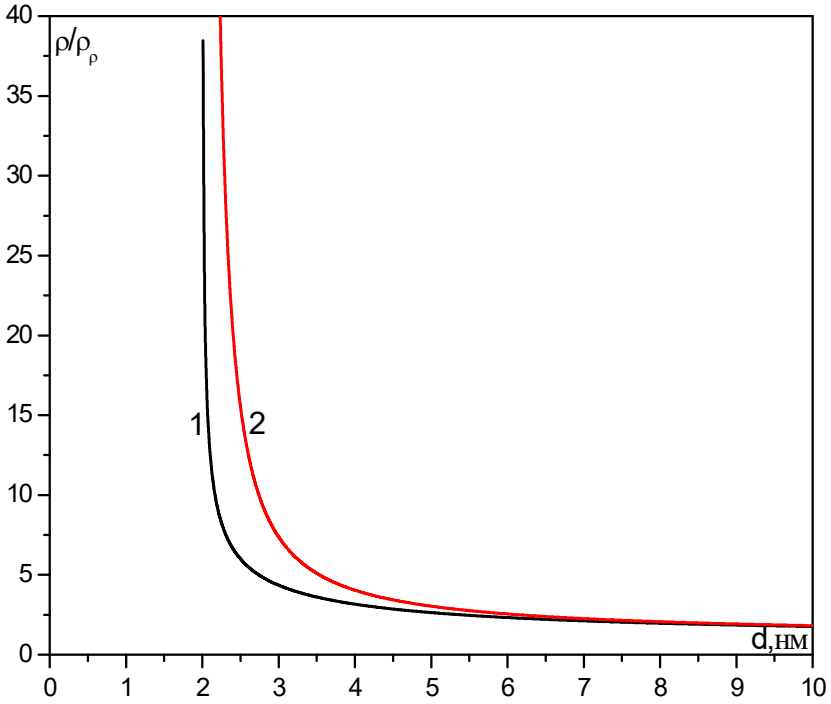


Рис. 4.31. Залежності $\rho/\rho_\infty = f(d)$ моделей Фукса-Зондгеймера (крива 1 – вираз (4.7)) та Намба (крива 2 – вираз (1.38)) розрахованих для $\lambda = 20$ нм та $h = 2$ нм.

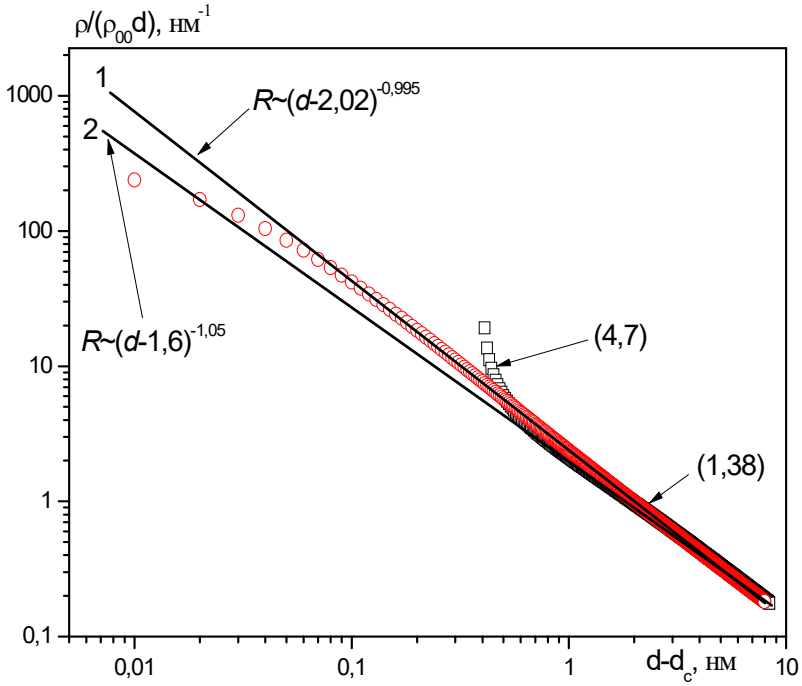


Рис. 4.32. Залежності $\rho/(\rho_\infty d) = f(d\text{-}d_c)$ в логарифмічному масштабі даних рис. 4.31. Точки – вирази (4.7) та (1.38). Прямі відрізки – лінійні апроксимації в рамках перколяційної моделі.

На відміну він моделі Намба модель Віссмана розвинута для опису електричносуцільних плівок з моноблочною по товщині структурою. При умові малих шороховатостей ($H << d$) вираз Віссмана трасформується у добре відомий наближений вираз Фукса-Зондгеймера (1.11). Вираз (1,43) моделі Віссмана можна використовувати для кількісного опису максимального відхилення H поверхневих неонорідностей з розмірних залежностей $\rho(d)$. Основним недоліком підходу Віссмана є припущення про перпендикулярність меж кристалітів до поверхні підкладки. Зрозуміло, що таке наближення є далеким від реальної структури плівки металу. В більшості задача при товщинах плівки в декілька нанометрів, амплітуда поверхневих неоднорідностей H сумірна d, тому величина $(H/d)^4$ не може вважатися дуже малою в порівнянні $(H/d)^2$, в результаті цій області товщин використання моделі Віссмана сумнівне.

Слід наголосити, що моделі Намба та Віссмана дозволяють оцінити чисельні значення середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей з розмірних залежностей питомого опору $\rho(d)$ чи питомої провідності $\sigma(d)$. В той час як передбачити та описати розмірну зміну температурного коефіцієнта опору плівки $\beta(d)$ дані модельні підходи не спромоглись. Пригадаємо, що в рамках модельного підходу Фукса-Зондгеймера розмірні залежності температурного коефіцієнта опору плівки $\beta(d)$ в наближенні тонких ($\lambda >> d$) та товстих плівок ($\lambda << d$) мають вигляд:

$$\lambda << d \qquad \beta / \beta_\infty = 1 - 3\lambda(1-p)/8d, \tag{1.25}$$

$$\lambda >> d \qquad \beta_\infty / \beta = \ln(\lambda / d). \tag{1.29}$$

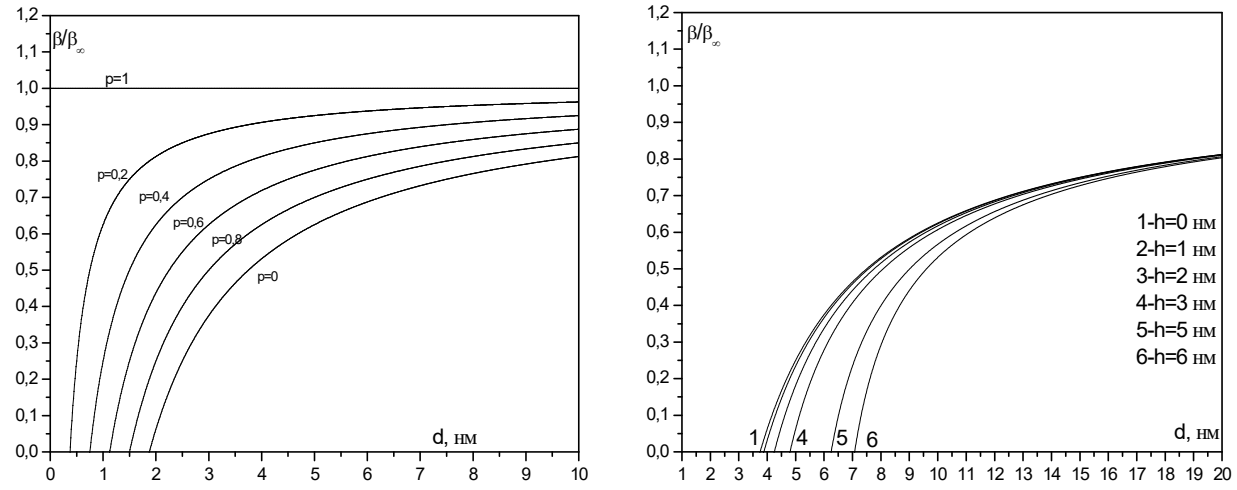
Для випадку усереднення використаного при оцінці впливу поверхневих неоднорідностей на питомий опір $\rho(d)$ використаному в (4.5), подібно після процедури усереднення можна показати, що в наближенні товстих плівок вираз Фукса-Зондгеймера (1.25) набуде вигляду:

$$\frac{\beta(d)}{\beta_\infty} = 1 - \frac{3\lambda(1-p)}{8\sqrt{d^2 - h^2}}. \tag{4.6}$$

Результати табулювання даних виразів приведені на рис. 4.33.

Аналіз розмірних залежностей приведених на рис. 4.33 а та рис. 4.33 б. вказує на суттєву відмінність ходу розмірних залежностей, зокрема при зростанні величини

амплітуди макроскопічних поверхневих неонорідностей h збільшує порогову товщину d_Ω, яка відповідає переходу до омічно-провідних металевих зразків ($\beta > 0$). Вираз (4.6) був використаний нами для оцінки порогової товщини d_Ω зміни знаку температурного коефіцієнта опору β в досліджуваних плівках металів. На рис. 4.34, як приклад, подано розмірні

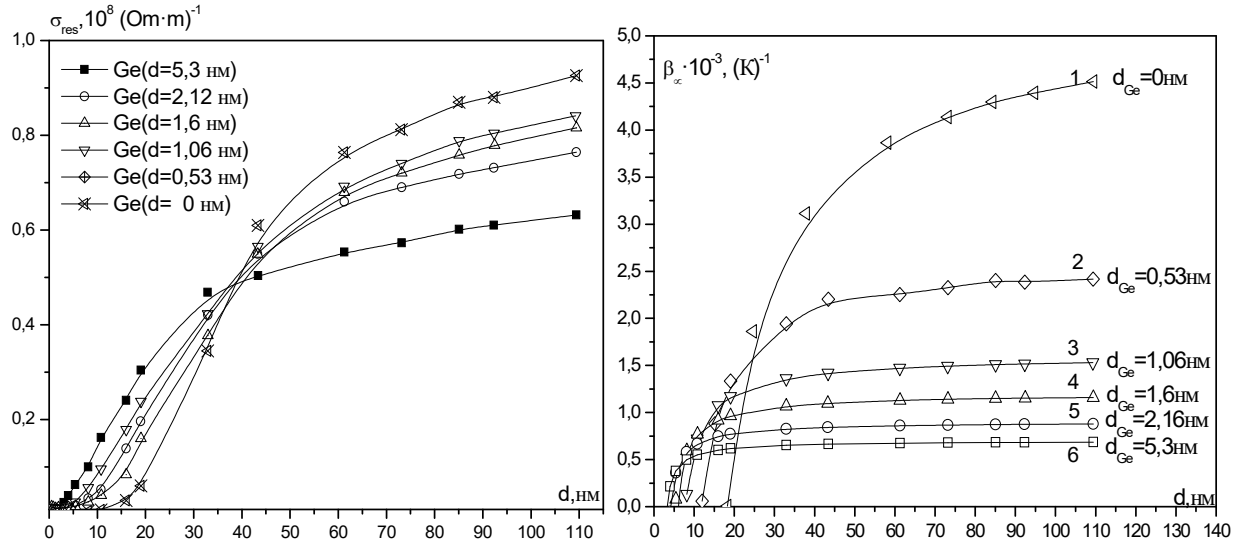


а) *б)*

Рис. 4.33. Залежності $\beta/\beta_\infty = f(d)$ виразу (1.25) *(а) та виразу* (4.6) *розрахованих для λ = 10 нм (б).*

залежності залишкової провідності σ_{res} та температурного коефіцієнта опору β (T = 78-90 К) для свіжонанесених плівок срібла при T = 78 *К.* Результати розрахунків кінетичних коефіцієнтів плівок в рамках моделей класичного розмірного ефекту (моделей Фукса-Зондгеймера, Намба, перколяційної моделі та виразу 4.6) подано в таб. 4.16. Аналіз результатів цих розрахункув (рис. 4.33 б) вказує на зменшення товщини переходу d_Ω до омічнопровідних металевих плівок при збільнні масової товщини підшару германію. Відповідне співставлення результатів розрахунку середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h здійснене виразом (1.38), також добре корелюють з передбаченнями перколяційної моделі, згідно з якою вважається, що $h \approx d_c$. Підшари поверхневоактивних речовин сприяють зменшенню товщини d_Ω до омічнопровідного стану, що добре узгоджується з результатами та висновками електронної мікроскопії на просвіт.

Факт існування лінійних ділянок на експериментальних залежностях типу $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ і $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$, зокрема підтвердити експериментальними даними, отриманими для плівок інших металів. Зокрема на рис. 4.35 показані



а) *б)*

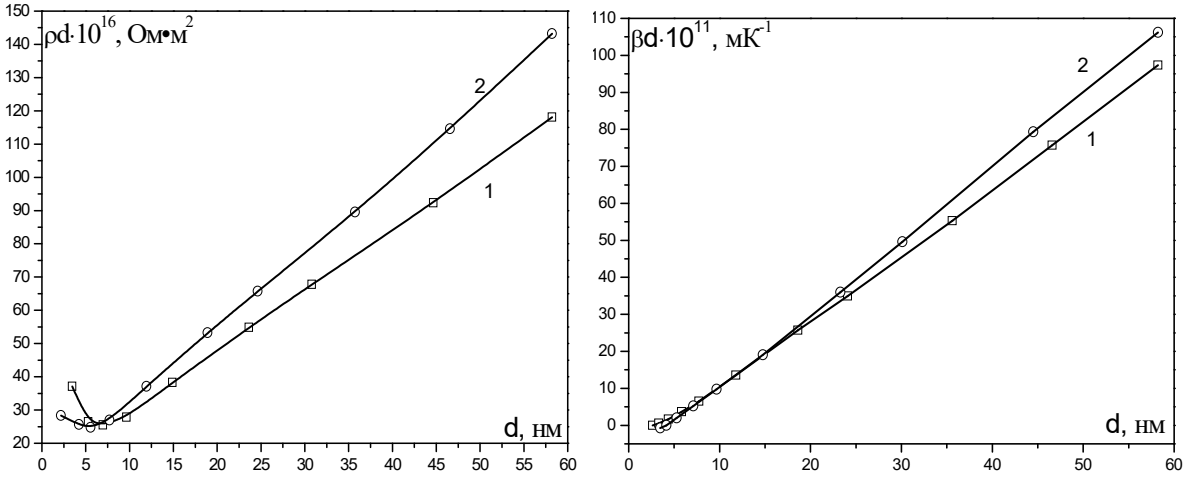
Рис. 4.34. Розмірні залежності залишкової провідності σ_{res} та температурного коефіцієнта опору β (T = 78-90 К) для свіжонанесених плівок срібла при T = 78 К.

Таб. 4.16

Кінетичні коефіцієнти свіжонанесенних плівок срібла при T = 78 К.

d_{Ge}	ρ_∞, 10^{-8}, Ω·м	β_∞, 10^{-3}, K^{-1}	λ, нм	d_c, нм	d_Ω, нм	h, нм
5,3	14,5	0,7	6,02	2	2,3	2,3
2,12	11,78	0,9	7,16	2,8	3,1	3
1,6	8,67	1,2	9,72	2,7	3,88	2,88
1,06	6,52	1,6	12,94	4,6	6,2	4,2
0,53	4,14	2,6	20,36	6,5	10,6	6,8
0	2,121	5,24	39,84	10,4	18,1	10,42
Bulk	0,285	39	-	-		-

дані залежності для плівок паладію, сформованих на чистій поверхні скла та поверхні скла, попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм. Сказане підтверджують дані, отримані також для свіжонанесених плівок марганцю полірованого осаджених на чистій поверхні скла та підшарі германію товщиною 0,5 нм. На рис. 4.35 приведено розмірні залежності $\rho(d)\cdot d$ для плівок марганцю. Зауважимо, що відхилення від лінійності розмірної залежностей $\rho(d)\cdot d = f_1(d)$ та $\beta(d)\cdot d = f_2(d)$ для плівок паладію і марганцю спостерігається при товщинах плівок менших за 5-6 нм.



а) *б)*

Рис. 4.35. Розмірні залежності ρ(d)d = f_1(d) (а) та β(d)d = f_2(d) (б) плівок паладію, нанесених при Т = 78 К на чисту скляну підкладку (криві 1*) та на підшар германію масовою товщиною* 0,5 *нм* (*криві* 2).

В роботі досліджено також розмірні залежності термостабілізованих плівок, які після процедури спонтанної термостабілізації в умовах надвисокого вакууму зберігали свої електричні параметри незмінними, що безпосередньо узгоджується з передбаченнями моделі температурних зон

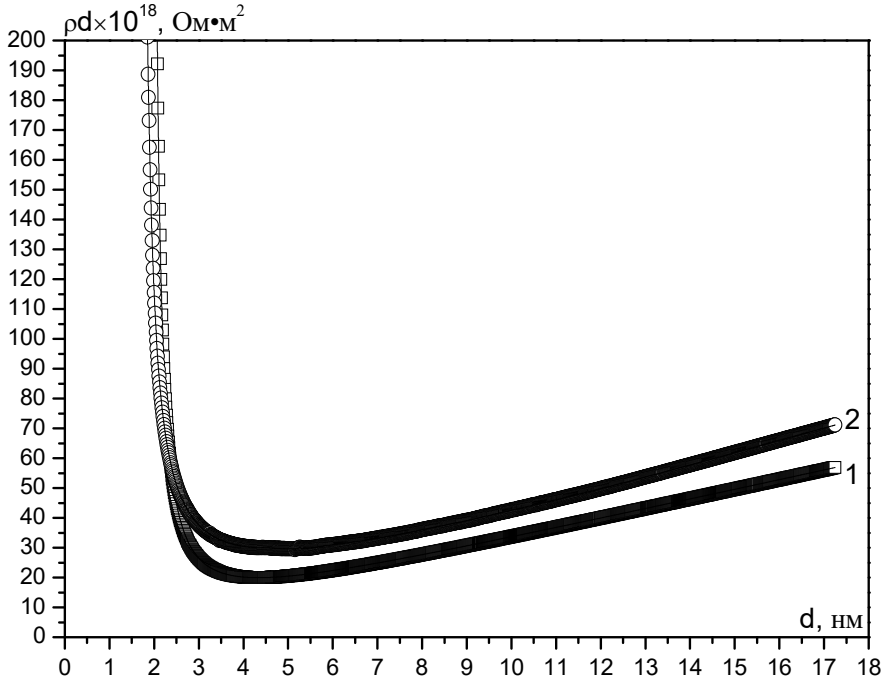


Рис. 4.36. Залежності ρ(d)d = f_1(d) для свіжонанесених плівок марганцю (Т = 78 К), нанесених на чисту скляну підкладку (крива 1) та на поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 *нм (крива 2)*

Мовчана-Демчишина. Термостабілізація плівок відносно легкоплавких металів (Cu, Au і Ag) проводили при кімнатній температурі (перша температурна зона [5]). Плівки паладію та хрому термостабілізували при температурі 373 К протягом однієї години і після цього зберігали їх при кімнатній температурі. Вибрані режими термостабілізації забезпечували незмінність середніх лінійних розмірів кристалітів, оскільки при термостабілізації не порушувались вимоги температурних зон (0,1-0,2)$T_{\text{ТОП}}$ ($T_{\text{ТОП}}$ – температура топлення металу). Після термостабілізації спостерігалось зменшення опору плівок, мабуть за рахунок заліковування точкових дефектів у об'ємі плівки металу. Характер розмірних залежностей $\rho(d)$ та $\beta(d)$ при цьому не змінювався, спостерігались лише зміни величин ρ_∞, β_∞ та λ. Для ілюстрації сказаного у таблиці 4.17 наведено результати розрахунку цих величин для свіжонанесених плівок досліджуваних металів сформованих на чистій поверхні скла. Зауважимо, що визначення відповідних параметрів для плівок срібла нами не проводилось, оскільки при нагріванні до кімнатної температури опір дуже тонких плівок срібла зростає до величин більше 10^8 Ом, що свідчить про їх структурну перебудову.

Порівняння величин ρ_∞ і β_∞, які характеризують властивості плівок безмежної товщини ($d \to \infty$) з відповідними характеристиками ρ_0 і β_0 масивних металів [233] вказує на суттєві відмінності між цими величинами.

Таблиця 4.17

Параметри перенесення заряду в свіжонанесених плівках металів, осаджених на скляну поврехню при T = 78 K.

Метал	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$, K^{-1}	λ, нм
Cr	25	3,0	7,8
Pd	41	1,8	10
Au	10,1	1,3	10
Cu	10,6	1,2	15
Mn	320	0,2	9

Зокрема, у всіх випадках виконувались нерівності $\rho_\infty > \rho_0$ та $\beta_\infty < \beta_0$. Основною причиною є відмінності у будові масивного металу і плівки металу. Лінійні розміри кристалітів у масивних полікристалічних зразках, звичайно суттєво більші за лінійні розміри кристалітів D у плівці металу. У дрібнокристалічній плівці металу середня

довжина вільного пробігу λ сумірна величині D, а тому при перенесенні заряду носії струму перетинають міжзеренні межі при тунелюванні з одного зерна в інше. Частина носіїв струму при цьому розсіюється і в результаті ефективний середній вільний пробіг носіїв струму λ зменшується у порівнянні з вільним пробігом носіїв струму в масивному металі, що призводить до змін кінетичних коефіцієнтів плівки металу. Опис цього явища можна отримати на основі теорії внутрішнього розмірного ефекту [54-70]. Лише зауважимо, що подібне зменшення середнього вільного пробігу носіїв струму може мати місце і у дуже дрібнокристалічних масивних зразках металу [163, 164].

Значення величин ρ_∞, β_∞ і λ, які є характеристикою плівки металу, можна змінювати за рахунок зміни розмірів середніх лінійних розмірів кристалітів. Нами такі зміни здійснювались керовано з допомогою сумісної методики поверхневоактивних підшарів відповідної масової товщини при незмінних температурних режимах препарування плівки металу. Це дозволило формувати шари металу з бажаними лінійними розмірами кристалітів та прогнозованими електричними властивостями. Сказане вище ілюструють дані показані у таб. 4.17, у яких наведено чисельні значення питомого опору та довжини вільного пробігу свіжонанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію відповідної масової товщини плівок срібла та хрому. З даних, наведених у таблиці 4.17 добре видно, що підшари германію суттєво змінюють величину ρ_∞ і λ. Оскільки експеримент проведено при низькій температурі, коли практично виключається можливість взаємної дифузії срібла та германію, єдиним важливим фактором, що впливає на електричні властивості плівки срібла є формування кристалітів різних розмірів в залежності від масової товщини підшару германію, а таким чином від кількості активних центрів, які забезпечують утворення зародків кристалізації срібла.

У таблиці 4.18 подано подібні розрахункові дані, отримані для плівок хрому, свіжонанесених при $T = 300$ К на чисту поверхню полірованого скла та поверхню скла, покриту підшарами германію двох різних масових товщин. Умова “quench deposition” для плівок достатньо важкоплавкого металу ($T_{\text{топ}} = 2176$ К) зберігається і

при температурах близьких до кімнатної. Температурний коефіцієнт опору плівок знайдено для діапазону температур (273-300) К. З таблиці 4.3 видно, що при збільшенні товщини підшару германію питомий опір ρ_∞ плівки хрому зростає, а температурний коефіцієнт опору β_∞ та середня довжина вільного пробігу носіїв струму λ при цьому зменшуються.

При масовій товщині підшару германію $d_{Ge} > 2$ нм реалізується ситуація, коли вся поверхня підкладки покрита адатомами Ge ($P \leq 1$), в результаті подальше збільшення товщини підшару германію практично не змінює середні лінійні розміри кристалітів D в плівках металів. Даний висновок актуальний також для інших плівок металів.

Таблиця 4.18

Параметри перенесення заряду в свіжонанесених плівках хрому при T = 300 К.

d_{Ge}, нм	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^3$, $К^{-1}$	λ, нм
0	25	1,6	7,8
3,5	35	1,1	5,4
8	38	1,0	5,1

Подібні закономірності впливу підшарів на кінетичні коефіцієнти і параметри перенесення заряду спостерігались і для інших комбінацій підшар сурфактанту – металева плівка. Кількісний опис спостережуваних на експерименті змін питомого опору ρ_∞ та температурного коефіцієнту опору β_∞ здійснено на основі розгляду проблем, пов'язаних із внутрішнім розмірним ефектом [54-55, 60-69].

Трактування розмірних залежностей провідності плівок у діапазоні товщин, що відповідає балістичному перенесенню заряду можна здійснити на основі квантових теорій розмірного ефекту [89-105, 234-238]. Зауважимо, що існуючі квантово-механічні теорії базуються на припущенні про незмінність енергетичного електронного спектру плівки металу від її товщини (адіабатне наближення) [12]. Для ілюстрації спроби використання теорій [17-20] для опису експериментальних даних на рис. 4.37 показано розмірні залежності питомої провідності σ плівок Cr свіжонанесених на чисту поверхню скла та на поверхню скла попередньо покриту підшаром Ge масовою товщиною 3 нм. В цілому, отримано негативний результат: при достатньо добрій підгонці теоретичних кривих в області малих товщин до

експериментальних залежностей, показаних на рисунку точками (рис. 4.37 а та б) величини параметрів, які характеризують поверхневі неоднорідності виявилися суттєво меншими за розміри реальних поверхневих неоднорідностей. Крім того, при переході в діапазон більших товщин плівок ($d > \lambda$) графіки теоретичних залежностей є кривими, які прямують до безмежності. Для вирішення спостережуваних невідповідностей між експериментальними результатами та теоретичними підходами [98-108], в роботі реалізовано уточнення існуючих модельних уявлень про балістичне перенесення заряду.

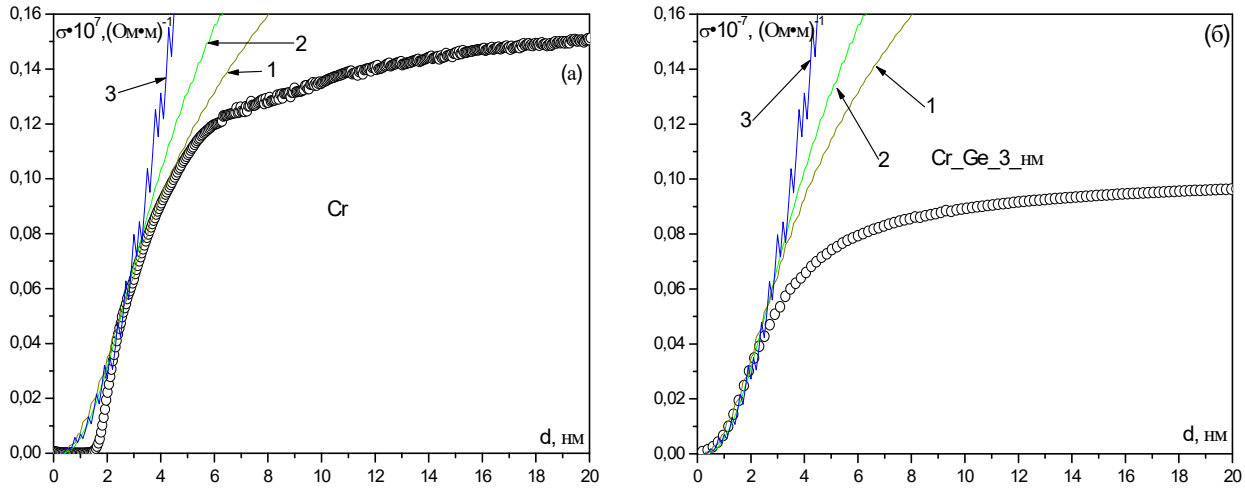


Рис. 4.37. Розмірні залежності питомої провідності плівок Cr, свіжонанесених при 293 К на чисту скляну підкладку (а) та на підшар германію масовою товщиною 3 нм. Точки – експериментальні дані, суцільні криві – графіки апроксимаційних залежностей теоретичних підходів 1 - [91], 2 - [90], 3 - [94].

На основі сказаного вище робимо висновки, що розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок міді та золота, сформованих на аморфній скляній підкладці та підкладці попередньо покритій підшарами поврехневоактивних речовин (германію) нанометрової товщини можуть кількісно бути описано в рамках квазікласичного розмірного підходу Фукса – Зондгеймера, Тельє – Тоссе – Пішара, Намба та Віссмана. Проведено розрахунок параметрів перенесення заряду в плівках: середню довжину вільного пробігу носіїв струму λ, ймовірність міжзеренного тунелювання носіїв t та середню амплітуду поверхневих неоднорідностей h.

Показано, що опис розмірних залежностей питомого опору ρ та термо-е.р.с. S плівок простих металів (міді і золота), можливий на основі моделі вільних електронів за товщин плівок не менших за $d > 5$-6 нм.

Розмірні залежності електропровідності σ та термо-е.р.с. S плівок перехідних металів (нікелю, паладію та хрому) можуть бути пояснені з допомогою моделі, яка базується на припущенні про існування в металі двох взаємно незалежних груп носіїв струму, які перебувають на електронних та діркових траєкторіях. Таки підхід дозволив пояснити зміну знаку термо-е.р.с. у плівках паладію.

Завдяки використанню поврехневоактивних підшарів германію виготовлено та досліджено ультратонкі електричносуцільні плівки нікелю і паладію товщиною від $d > 3$ нм. Згідно розмірних залежностей термо-е.р.с. цих плівок встановлено, що електронна структура плівок товщиною $d > 4$-5 нм ідентична електронній будові масивного металу, що свідчить про завершення формування *d*-зони в плівках цих перехідних металів.

Посилання до розділу

[5,7,9,11-13, 15, 20-21, 43-45, 54-69, 72-73, 76-79, 96, 131, 136, 138-139, 162, 166, 188-195, 170-178, 182-189, 196-231, 233, 240, 268]

РОЗДІЛ 5
РОЗВИТОК МОДЕЛЬНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ.

Хід розмірних залежностей σ_{res} в діапазоні малих товщин ($d < 10$-12 нм) плівок металів (рис. 4.29 та рис. 4.30) описується степеневою залежністю: $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$, оскільки носії струму не зазнають зіткнень в об'ємі плівки (внаслідок виконання умови балістичного режиму перенесення заряду $\lambda > d$), тому основний внесок у їхнє розсіювання здійснюють зовнішні поверхні плівки. Для даного діапазону товщин опис явищ перенесення заряду з допомогою підходів класичного розмірного ефекту, що базується на кінетичному рівнянні Больцмана, стає неможливим, внаслідок порушення правила Матіссена про адитивність механізмів розсіювання. Розгляд в оглядовій частині роботи моделей квантового перенесення заряду [89-103], виходить з припущення, що в площині плівки паралельній підкладці шар є електричносуцільних та однорідним, а тому електронний газ незбурений. Врахування впливу поверхневих неоднорідностей, на явища перенесення заряду, здійснюється через введення збурюючого гамільтоніану H_1, який є наслідком появи дискретного доданка в повній енергії електронів плівки металу. Поверхневі неоднорідності описуються амплітудою поверхневих неоднорідностей δ, яка характеризує відхилення дефекту поверхні від плоскопаралельного шару та латеральною кореляційною довжиною ζ, яка відповідає за протяжність даного дефекту на поверхні плівки. В результаті в усіх теоріях для діапазону малих товщин ($d << \lambda$) виявлено, що режим балістичного перенесення заряду характеризується більш сильною степеневою залежністю σ_{res} на відмінну від класичного перенесення заряду. В роботі Тесанович-Ярич-Маекава [89-90] показано, $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$, де $\alpha = 2$, Трівіді та Ашкрофт [91] теж встановивли цю закономірність: $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$. В роботі Фішмана-Цалецкого [94] показано, що величина показника степеня α залежать від електронної структури плівки. Зокрема, для напівпровідників: $\sigma_{res} \sim d^{6}$, а в металевих плівок з концентрацією носіїв стуму $n = 3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ в інтервалі товщини суцільної плівки $1 \text{ нм} < d < 20 \text{ нм}$, залишкова провідність пропорційна $d^{2,1}$.

Детальний аналіз розмірних залежностей залишкової провідності досліджуваних нами плівок металів показав, що коефіцієнт α проявляє сильну залежність від умов формування, зокрема від товщини підшару сурфактанту. Типова залежність зміни коефіцієнта α при зміні масової товщини підшару германію розрахована з даних рис. 4.9 подана на рис. 5.1. З рисунка видно,

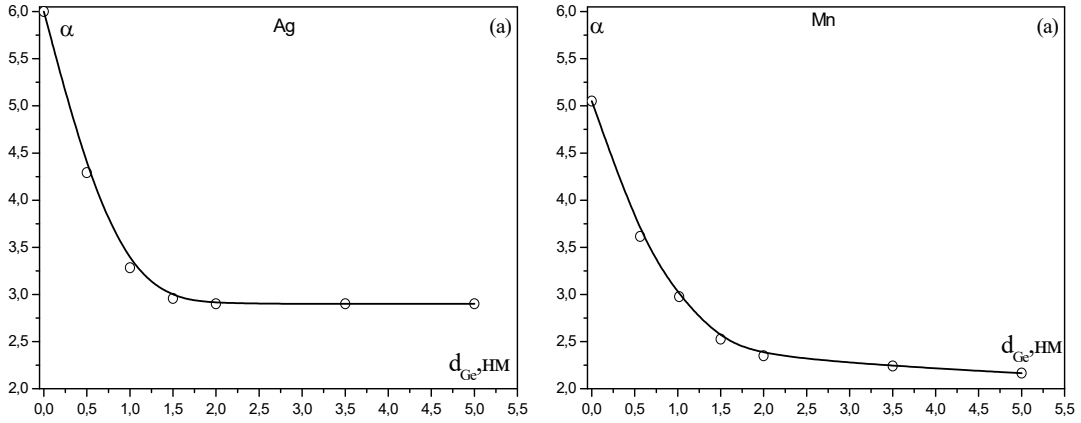


Рис. 5.1. Залежність показника степеня α у виразі $\sigma_{res} \sim d^{\alpha}$ для свіжонанесених плівок срібла (а) та марганцю (б) від масової товщини підшару ґерманію d_{Ge}.

що величина показника степеня зменшується при збільшенні масової товщини підшарум ґерманію, однак і в найбільш дрібнозернистих свіжонанесених плівоках срібла, величина показника не перевищує $\alpha = 2{,}8$, на відміну від плівок паладію чи нікелю, у яких при масовій товщині підшару германію 2 нм, даний коефіцієнт становить $\alpha = 2{,}2$. Подібна тенденція зменшення α спостерігається і для свіжонанесених плівок марганцю. При досягненні масової товщини підшару германію 2 нм, $\alpha = 2{,}25$. У випадку плівок хрому при масовій товщині підшару германію 2 нм, величина показника степення α досягала мінімального значення $\alpha = 2{,}1$. В той час як для аналогічних зразків сформованих на чистій скляній поверхні скла величина $\alpha = 3{,}1$.

5.1. Стан електрона в плівці металу

Теоретичні моделі [89-103] виходять з припущення, що зонна енергетична структура плівки металу не зазнає розмірного впливу і є аналогічною електронній структурі масивного зразку. Розглянемо модель частинки в одномірній потенціальній

ямі з безмежно високими стінками для аналізу розмірної закономірності поведінки електронної підсистеми в плівці металу. Якщо вважати, що електронна підсистема обмежена лише вздовж осі OZ площинами, відстань між якими d, то шукане значення електронного енергетичного спектру можемо записати: $\varepsilon(p) = p^2/(2m) + \varepsilon(n)$, або:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2, \text{ звідки } \varepsilon(k,n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2. \qquad (5.1)$$

Якщо позначити нульовий енергетичний стан електрона в плівці металу $\varepsilon_0 = \hbar^2\pi^2/(2md^2)$, та здійснити відповідне нормування виразу (5.1) на величину ε_0, отримаємо рівність: $\frac{\varepsilon(k,n)}{\varepsilon_0} = \left(\frac{kd}{\pi}\right)^2 + n^2$ (5.2), де n набуває лише цілочисельні значення. Результат табулювання рівності (5.2) подано на рис. 5.2. Аналіз енергетичного спектра електронів в плівці металу (рис. 5.2) вказує на дискретність

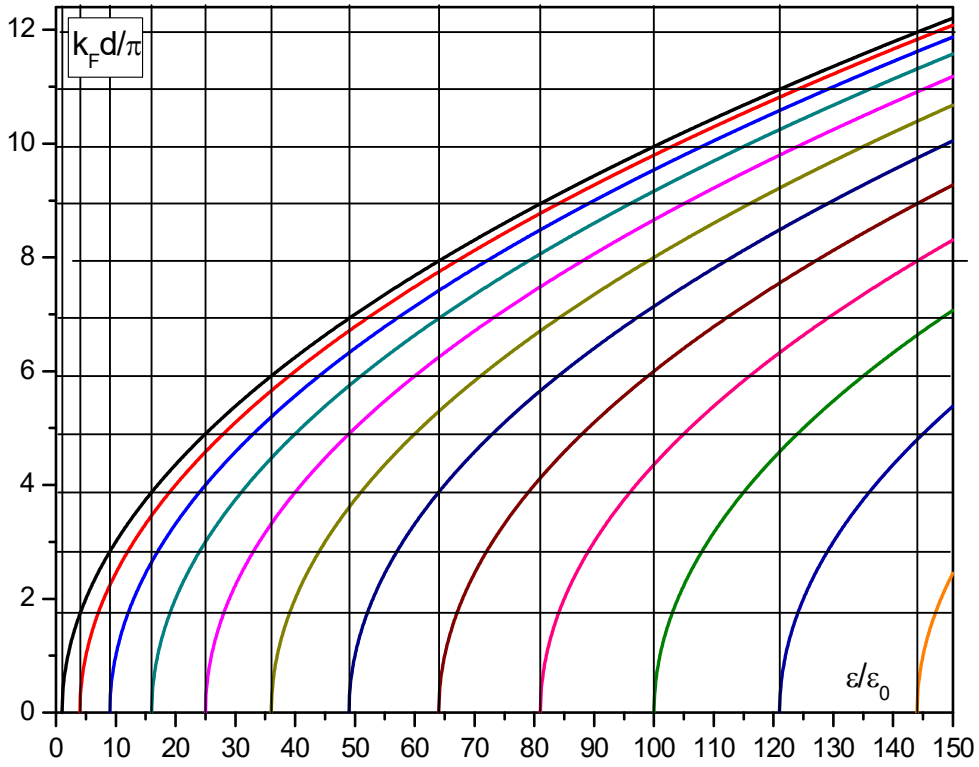


Рис. 5.2. Енергетичний спектр вільного електронного газу в двохмірному потенціальному ящику з безмежним стінками.

значень енегії електрона в плівці відносно величини n, яка приймає лише цілочисельні значення та неперервні значення відносно величини $k_F d/\pi$. Розв'язок рівняння Шредінгера для плоскопаралельної геометрії дає такі значення хвильової

функції електрона: $\psi(k,n)=\sqrt{\frac{2}{V}}\sin\left(\frac{\pi z n}{d}\right)e^{\frac{i}{\hbar}\left(p_x x+p_y y\right)}$. З граничних умов хвильової функції: $\psi(x,y)=\psi(x+L_x,y)$ та $\psi(x,y)=\psi(x,y+L_y)$, для значень компоненти квазіімпульсів електрона p_x та p_y запишемо: $p_x=2\pi\hbar n_x/L_x, p_y=2\pi\hbar n_y/L_y$, де n_x та n_y набуває цілочисельних значень. Елементарна площа поверхні в просторі квазіімпульсів p_x та p_y, задовольняє рівності: $\frac{(2\pi\hbar)^2}{L_x L_y}=\frac{(2\pi\hbar)^2}{S}$. Тому всі електронні стани з енергією меншою за $\varepsilon(k,n)$ перебувають всередині круга радіусом $p=\sqrt{2m\left(\varepsilon-\varepsilon(k,n)\right)}$. Якщо розділити площу цього круга на площу, яка припадає на один електронний стан, то отримаємо повне число станів, які відповідають значенню енергії частинки ε(k):

$$N\left(\varepsilon(k)\right)=2\frac{\pi p^2 S}{(2\pi\hbar)^2}=\frac{mS}{\pi\hbar^2}\left[\varepsilon-\varepsilon(k,n)\right]. \qquad (5.2)$$

В виразі (5.2) враховано виродження за спіном електрона. Вирази для густини електронних станів, яка визначається як число станів, які припадають на одиничний інтервал енергій та одиницю площі, матиме такий вигляд: $g(\varepsilon)=\frac{1}{S}\frac{dN\left(\varepsilon(k)\right)}{d\varepsilon}=\frac{m}{\pi\hbar^2}\Theta\left[\varepsilon-\varepsilon(k,n)\right]$, де $\Theta\left[\varepsilon-\varepsilon(k,n)\right]=1,$ якщо $\varepsilon(k)>\varepsilon_0 n^2$ та $\Theta\left[\varepsilon-\varepsilon(k,n)\right]=0,$ якщо $\varepsilon(k)<\varepsilon_0 n^2$. Розрахована двомірна густина станів є константою для всіх значень більших за ε(k,n). Повна густина електронних станів є ступінчатою функцією енергії. При великих значеннях енергії частинки вираз $g(\varepsilon)$ прямує до густини станів електронів для трьохмірної потенціальної ями. Оскільки значення густини станів для тривимірної потенціальної ями становить $g(\varepsilon)=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, а значення нульових коливань в плівці металу: $\varepsilon_0=\hbar^2\pi^2/(2md^2)$, то для тонкої двомірної металевої плівки густина електронних сатнів набуде вигляду $g(\varepsilon)=\frac{m}{2\pi\hbar^2 d}\,\mathrm{int}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$, де int відповідає цілій частині виразу $\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$.

Проведемо аналіз поведінки значень енергії електронної підсистеми в плівці металу з ростом її товщини *d*. З виразу для енергетичного спектру отримуємо: $k_F d/\pi = \sqrt{\varepsilon(k,n)/\varepsilon_0 + n^2}$. Оскільки в межах енергетичного інтервалу $n^2\varepsilon_0 < \varepsilon < (n+1)^2\varepsilon_0$ число дозволених енергетичних рівнів не змінюється, а також і густина електронних станів залишається сталою, товщина плівки металу, яка відповідає сходинці у переході до наступного енергетичного інтервалу, в якому на один енергетичний рівень є більша на величину чисельно рівну $d = \pi\sqrt{N^2+1}/k_F$, де N змінюється цілочисельно. Тут N_c –максимальне число енергетичних рівнів, присутніх в плівці даної товщини *d*. В границі $N >> 1$, ми отримуємо зв'язок між товщиною плівки металу та числом дозволених енергетичних рівнів: $d = \pi\sqrt{N^2+1}/k_F \to \pi N_c/k_F$. В результаті максимальне число дозволених енергетичних рівнів N_c при заданій товщині плівки металу, можна розрахувати з виразу:

$$N_c = \mathrm{Int}(k_F d/\pi). \qquad (5.3)$$

Аналіз виразу (5.3) вказує на те, що число енергетичних рівнів зростає сходинками з ростом товщин плівки *d* при збереженні лінійної залежності від *d* ($N_c \sim d$).

Проаналізуємо поведінку квазіімпульсів електрона. Відомо, що квадрат квазіімпульса електрона можна розрахувати, знаючи енергетичний спектр електронів $\varepsilon(k,n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi n}{d}\right)^2$, звідки квазіімпульс електрона набуде вигляду $p^2 = \hbar^2 k^2 + (\hbar\pi/d)^2 n^2$. Відповідно, значення квазіімпульсу електронів на поверхні Фермі: $p_F^2 = \hbar^2 k_F^2 + (\hbar\pi/d)^2 N_c^2$, де N_c – максимальне число електронних станів для плівки даної товщини *d*. В подальшому будемо відштовхуватись від “адіабатного наближення”, згідно з яким вважається, що значення хвильового вектора електрона в площині ХОУ є незалежним від товщини і чисельно рівним значенню цієї величини для масивного зразка: $k_F^2 = k_x^2 + k_y^2$, в той час як складова квазіімпульсу k_z змінюється із зміною товщини плівки за встановленим законом $k_z = \hbar\pi/d$. Даний підхід дозволяє вважати величину $\hbar k_F$ незалежною від товщини плівки *d*, що значно спрощує процедуру обчислення, а відповідно в межах одного стану *n* у площині (k_x, k_y) число

дозволених станів таке ж саме як і для масивного зразку. Розглянемо залежність k_z складової квазіімпульса від товщини плівки металу. В рівняння $\varepsilon(n,d)=\frac{\hbar^2 k_Z^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{d}n\right)^2$, введемо $k_z=\pi n/d$, оскільки вже встановлено, що $N_c=\mathrm{int}(k_F d/\pi)$. Введемо нову змінну $\kappa=k_F d/\pi$ і отримаємо пронормований вираз для складової k_z квазіімпульса $\frac{k_Z}{k_F}=\frac{\mathrm{int}(\kappa)}{\kappa}$. Графік залежності $\frac{k_Z}{k_F}=\frac{k_Z}{k_F}(\kappa)$ подано на рис. 5.3. З нього видно, що у всіх точках де $\kappa=N$ є цілочисельним, значення $k_z=k_F$. В інтервалах між цілочисельними значеннями κ, графік залежності $\frac{k_Z}{k_F}=\frac{k_Z}{k_F}(\kappa)$ змінюється за гіперболічномим законом від κ. Наступним кроком наших розрахунків буде оцінка дозволених енергетичних сталів станів електронів, які можуть зайняти в фазовому просторі своє місце. З квантової механіки ми знаємо, що найменший об'єм, який займає частинка у фазовому просторі, відповідає: $dxdydzdp_x dp_y dp_z=abc\frac{2\pi\hbar}{a}\frac{2\pi\hbar}{b}\frac{2\pi\hbar}{c}=(2\pi\hbar)^3$. У випадку двомірного електронного газу необхідно розрахувати елементарний фазовий простір в межах дозволеної площини,

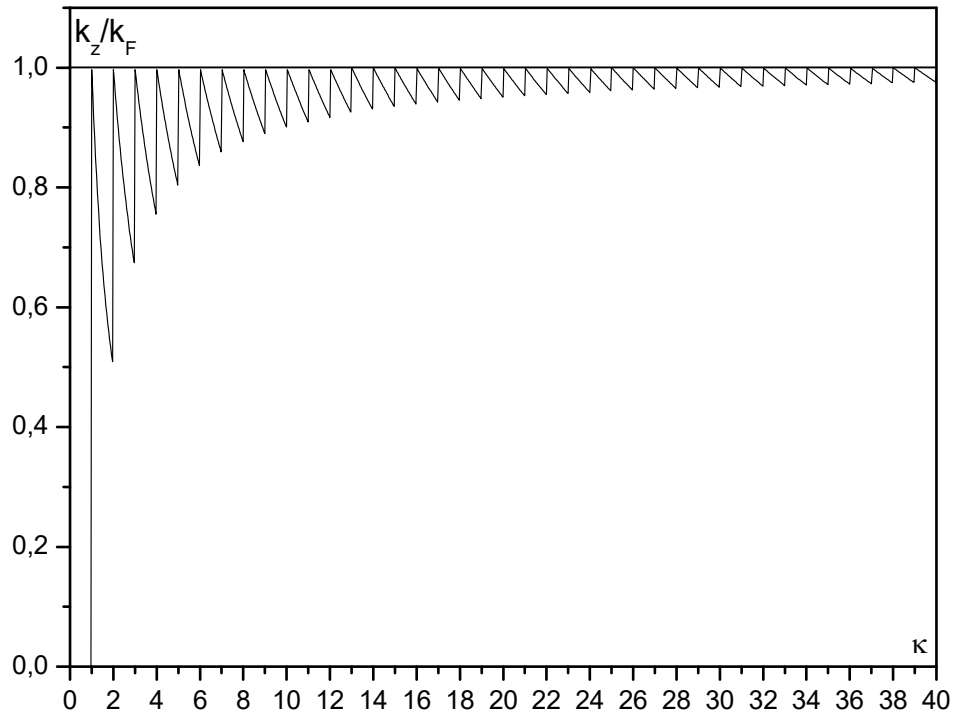


Рис. 5.3. Графік залежності $k_z/k_F = k_z/k_F(\kappa)$.

елементарного фазового простору. Найменша площа у фазовому просторі двомірного електронного газу чисельно рівна: $\Delta S_{xy}\Delta S_p = (2\pi\hbar)^2$. З іншої сторони, $\Delta S_P = \pi p^2$, звідки зміна величини площі: $d(\Delta S_P) = 2\pi p dp$. Оскільки: $\Delta S_p = \frac{(2\pi\hbar)^2}{\Delta S_{xy}}$, величина $dN = g(p)dp = \frac{2\pi p dp}{\Delta S_p} = \frac{Sp}{2\pi\hbar^2}dp$ і є приростом числа дозволених електронних станів. Поділивши отриманий вираз на площу плівки *S*, отримуємо двомірну концентрацію дозволених станів в площині плівки $dn_s = \frac{p}{2\pi\hbar^2}dp$. Проведемо диференціювання квазіімпульса електронів $p^2 = \hbar^2 k_F^2 + \left(\frac{\hbar\pi}{d}\right)^2 n^2$, у результаті отримаємо: $2pdp = -2\left(\frac{\hbar\pi}{d}\right)^2 \frac{n^2}{d}dd$. Звідси зміна густини електронних станів чисельно рівна: $dn_s = \frac{p}{2\pi\hbar^2}dp = -\frac{2\left(\frac{\hbar\pi}{d}\right)^2\frac{n^2}{d}}{4\pi\hbar^2}dd = -\frac{\pi}{4}\frac{n^2}{d^3}dd$, запишемо отриманий вираз в дещо іншій формі: $dn_s = -\frac{\pi k_F^2\pi^2}{4\pi^2 k_F^2 d^2 d}n^2 dd = -\frac{k_F^2}{4\pi d}\left(\frac{\pi}{k_F d}\right)^2 n^2 dd$. Оскільки, концентрація електронів для масивного зразку $n_0 = k_F^3/3\pi^2$, тоді запишемо: $2dn_s = -2\frac{k_F^2}{4\pi d}\frac{n^2}{\left(\frac{k_F d}{\pi}\right)^2}dd = -\frac{3k_F^3}{2\pi^2 3}\frac{1}{\left(\frac{k_F d}{\pi}\right)}\frac{n^2}{\left(\frac{k_F d}{\pi}\right)^2}dd$. Інтуїтивно зрозуміло, що при зростанні товщини плівки буде зростати число дозволених станів, тоді для певної товщини плівки металу необхідно просумувати всі стани, які в ній знаходяться та в міру зростання товщини накопичуються. Скориставшись заміною змінних для змінної *κ*, запишемо:

$$dn_s = -\frac{3n_0}{2}\frac{1}{\kappa}\frac{\sum_{n=1}^{N_c} n^2}{\kappa^2}dd\,. \qquad (5.4)$$

В результаті встановлено зміну концентрації дозволених станів в фазовому просторі в інтервалі товщин де число станів є сталим. Очевидно, що число станів зменшується за кубічним законом ($\sim 1/\kappa^3$). Розглянемо ті значення *κ* для яких концентрація станів

максимальна. З графіка залежності $\frac{k_Z}{k_F}=\frac{k_Z}{k_F}(\kappa)$ видно, що при умові $\left(\frac{N_c}{\kappa}\right)=1$, число станів досягає свого максимального значення для даної товщини *d*, в результаті: $dn_{s_0}=-\frac{3n_0}{2}\frac{1}{\kappa}\frac{N_c^2}{\kappa^2}dd=-\frac{3n_0}{2}\frac{1}{\kappa}\left(\frac{N_c}{\kappa}\right)^2 dd=\frac{3n_0}{2}\frac{1}{\kappa}dd$. Зрозуміло, що при збільшенні товщини плівки максимальне значення концентрації також буде зростати лінійно, мірою росту та формування дозволених станів: $dn_{s_0}=\frac{3n_0}{2}\frac{1+1+1+1+1+1+1+1+1+1+1+1}{\kappa}dd$ і так N_c раз при даній фіксованій товщині плівки. Відповідно максимальне число станів при досягненні плівкою критичної товщини появи нового дозволеного стану відповідає величина: $dn_{s_0}=\frac{3n_0}{2}\frac{N_c}{\kappa}dd$.

Оскільки $n'(d)=\frac{dn}{d(d)}$, то $n(\kappa)=\frac{3n_0N_c}{2\kappa}-\frac{3n_0\sum_{n=1}^{N_c}n^2}{2\kappa^3}$. Після спроще вираз надубе вигляду

$$\frac{n(\kappa)}{n_0}=\frac{3n_0N_c}{2\kappa}-\frac{3n_0\sum_{n=1}^{N_c}n^2}{2\kappa^3}=\frac{3N_c}{2\kappa}\left(1-\frac{\sum_{n=1}^{N_c}n^2}{N_c\kappa^2}\right).$$

Враховуючи значення суми $\sum_{n=1}^{Nc}n^2=\frac{N_c(N_c+1)(2N_c+1)}{6}$, перепишемо отриманий вираз у зручній для дослідження формі:

$$\frac{n(\kappa)}{n_0}=\frac{3N_c}{2\kappa}\left(1-\frac{(N_c+1)(2N_c+1)}{6\kappa^2}\right). \qquad (5.5)$$

Графік залежності (5.5) подано на рис. 5.4. Аналіз розмірної залежності кон центрації n/n_0 вказує на те, що при $\kappa=2$, $n/n_0\approx 0{,}6$, а при товщина $\kappa=7$, $n/n_0\approx 0{,}9$. Для прикладу, проаналізуємо плівки золота, скориташшись табличними даними [268] значення k_F для золота, де в наближенні вільних електронів $k_F=1{,}21\cdot10^{10}$ м$^{-1}$, тоді для $\kappa=10$, ми отримаємо, що при товщинах $d=2{,}6$ нм, концентрація електронів відповідає концентрації масивного металу n_0. Аналогічні розрахунки для плівок міді ($k_F=1{,}36\cdot10^{10}$ нм$^{-1}$), дають значення товщини $d=2{,}3$ нм, а для плівок срібла ($k_F=1{,}2\cdot10^{10}$ нм$^{-1}$), відповідно $d=2{,}6$ нм. Подібні міркування справедливі і для плівок

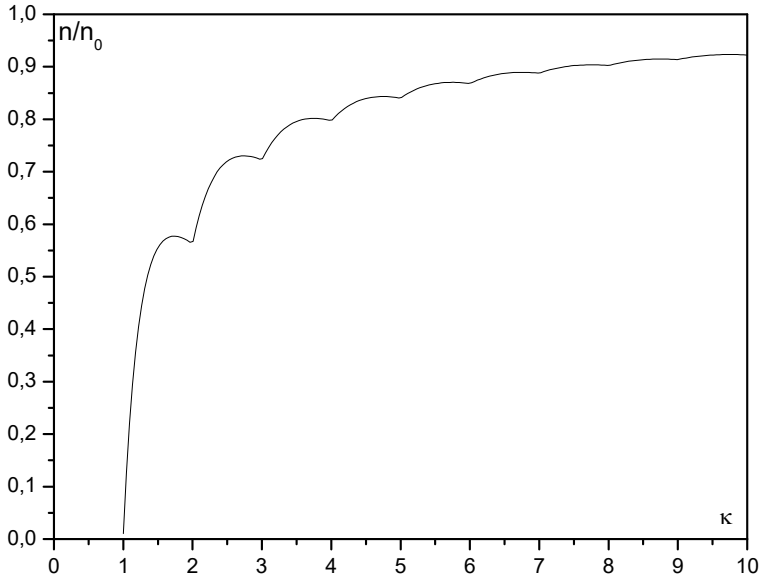


Рис. 5.4. Розмірна залежність концентрації носіїв струму в плівці металу.

перехідних металів. Лише необхідно пам'ятати, що зонна структура останніх далека від зонної енергетичної структури простих металів. Тому в рамках даного модельного підходу, ми можемо стверджувати, що плівки металів, які досягнули критичних товщин, володіють електронною енергетичною структурою аналогічною структурі масивного зразка металу.

5.2. Плівка металу з неоднорідною поверхнею.

Невіришеною залишається задача впливу поверхневих неоднорідностей на електрону підсистему плівки металу товщиною d . В рамках вище розглянутого підходу проведемо розрахунок збурення зонної структури тонкої плівки металу при наявності на поверхні плівки макроскопічних поверхневих неоднорідностей товщини. Розв'язки рівняння Шредінгера у випадку розмірної системи вздовж обмеженої плоскопаралельними площинами відстань між якими d задаються хвильовими функціями $\Psi(\vec{r},z)=\sqrt{\frac{2}{V}}\sin\left(\frac{n\pi z}{d}\right)\exp\left(i\vec{k}\vec{r}\right),\ 0<z<d,$ де d – ширина квантової ями (товщина плівки металу), $\vec{k}$ і $\vec{r}$ – відповідно 2D – хвильовий вектор та радіус вектор паралельно поверхні плівки. Значення нульового

енергетичного рівня електрона відповідно рівне: $\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{d}\right)^2$, звідки енергетичний спектр електронів описується виразом $\varepsilon_n = \varepsilon_0 n^2$. Зміни в ширенні потенціальної ями внаслідок впливу поверхневих неоднорідностей ($\Delta r = h$) спричиняють флуктуації в енергетичному спектрі. Розглянемо дані відхилення в наближенні теорії збурень, звідки зміну енергії частинок можна оцінити з допомогою виразу $\delta E_n = E_{n0} + \frac{\partial E_n}{\partial d}\Delta r + \frac{\partial^2 E_n}{\partial d^2}(\Delta r)^2$. Зауважимо, що такі флуктуації в енергії проявляють себе додатковим потенціалом розсіювання на $2D$ – рух електронів у плівці металу. Амплітуду поверхневих неоднорідностей будемо характеризувати висотою Δ і латеральною довжиною ξ, звідки для випадку казігаусового розподілу отримаємо: $\langle \Delta\vec{r}\Delta\vec{r}' \rangle = \Delta^2 \exp\left(-\frac{|r-\vec{r}'|^2}{\xi^2}\right)$, де $\langle \Delta\vec{r}\Delta\vec{r}' \rangle$ – середнє значення величини. Відповідно, збурене значення енергії у плівці металу можна записати таким чином: $\delta E = -\frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{md^3}\Delta r = -\frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{md^3}h$. Повна енергія частинки в наближенні малих шорсткостей ($h << d$) набуде вигляду:

$$E_n = E_{n0} + \frac{\partial E_n}{\partial d}h = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 - \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{md^2}\frac{h}{d} + \frac{3\hbar^2 n^2 \pi^2}{md^2}\frac{h^2}{d^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2md^2}\left(1 - 2\frac{h}{d} + 2\cdot 3\frac{h^2}{d^2} - 2\cdot 3\cdot 4\frac{h^3}{d^3} + 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5\frac{h^4}{d^5}\right).$$

Звідки квадрат квазіімпульсу електрона трансформується:

$$p^2 = \hbar^2 k_F^2 + \left(\frac{\hbar\pi n}{d}\right)^2\left[1 - 2\frac{h}{d} + 2\cdot 3\frac{h^2}{d^2} - 2\cdot 3\cdot 4\frac{h^3}{d^3} + 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5\frac{h^4}{d^4}\right]$$

або

$$p^2 = \hbar^2 k_F^2 + (\hbar\pi n)^2\left[\frac{1}{d^2} - 2\frac{h}{d^3} + 2\cdot 3\frac{h^2}{d^4} - 2\cdot 3\cdot 4\frac{h^3}{d^5} + 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5\frac{h^4}{d^6}\right]$$

Продиференціюємо отриманий вираз за товщиною плівки d звдки отримаємо:

$$2pdp = (\hbar\pi n)^2\left[-\frac{2}{d^3} + 2\cdot 3\frac{h}{d^4} - 2\cdot 3\cdot 4\frac{h^2}{d^5} + 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5\frac{h^3}{d^6} - 2\cdot 3\cdot 4\cdot 5\cdot 6\frac{h^4}{d^7}\right]dd$$ або

$$pdp = -\frac{(\hbar\pi n)^2}{d^3}\left[1 - 3\frac{h}{d} + 3\cdot 4\frac{h^2}{d^2} - 3\cdot 4\cdot 5\frac{h^3}{d^3} + 3\cdot 4\cdot 5\cdot 6\frac{h^4}{d^4}\right]dd$$. Тепер зміну поверхневої

густини енергетичних станів можна подати у вигляді: $dn_s = \frac{p}{2\pi\hbar^2}dp = -\frac{\pi n^2}{2d^3}\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]dd$. Перепишемо цей вираз в дещо іншій зручній для нас формі:

$$dn_s = -\frac{\pi n^2}{2d^3}\frac{k_F^3}{3\pi^2}\frac{3\pi^2}{k_F^3}\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]dd\,.$$

Оскільки, концентрація електронів для масивного зразку становить $n_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, отриманий вираз трасформується:

$$2dn_s = -2\frac{\pi n^2}{2d^3}n_0\frac{3\pi^2}{k_F^3}\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]dd\,.$$

Зрозуміло, що при зростанні товщини плівки буде зростати число дозволених енергетичних станів. Тому для фіксованої товщини плівки металу просумуємо всі дозволені енергетичні стани:

$$dn_s = -\frac{3}{2}n_0\frac{\pi^3}{d^3}\frac{\sum_{n=1}^{N_c}n^2}{k_F^3}\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]dd\,.$$

При виконанні умови $\left(\frac{N_c}{\kappa}\right)=1$, де $\kappa = \frac{k_F d}{\pi}$, число станів досягає свого, це відповідає критичному значенню товщини при якому генерується додатковий дозволений стан. В такому випадку зміна густини станів дається виразом: $dn_s = \frac{3}{2}n_0\frac{\pi}{dk_F}\left(\frac{\pi N_c}{dk_F}\right)^2\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]dd$, оскільки $n'(d) = \frac{dn}{dd}$

тоді $n(d) = \frac{3}{2}n_0\frac{\pi}{k_F d}N_c\left(1-\left(\frac{\pi}{k_F d}\right)^2\frac{\sum_{n=1}^{N_c}n^2}{N_c}\right)\left[1-3\frac{h}{d}+3\cdot4\frac{h^2}{d^2}-3\cdot4\cdot5\frac{h^3}{d^3}+3\cdot4\cdot5\cdot6\frac{h^4}{d^4}\right]$.

Перепишемо отриманий вираз для $n(d)$ у зручний для дослідження формі:

$$\frac{n(\kappa)}{n_0} = \frac{3}{2}\frac{\pi N_c}{k_F d}\left(1-\left(\frac{\pi}{k_F d}\right)^2\frac{(N_c+1)(2N_c+1)}{6}\right)\left[1-3\frac{h}{d}\right], \qquad (5.5)$$

де $N_c = \mathrm{int}(\kappa) = \mathrm{int}(k_F d / \pi)$. Для прикладу приведемо результати табулювання виразу (5.5) для плівок золота ($k_F = 1{,}21 \cdot 10^{10}$ м$^{-1}$). Зауважимо, що подібні міркування справедливі також для плівок міді та срібла [240-241].

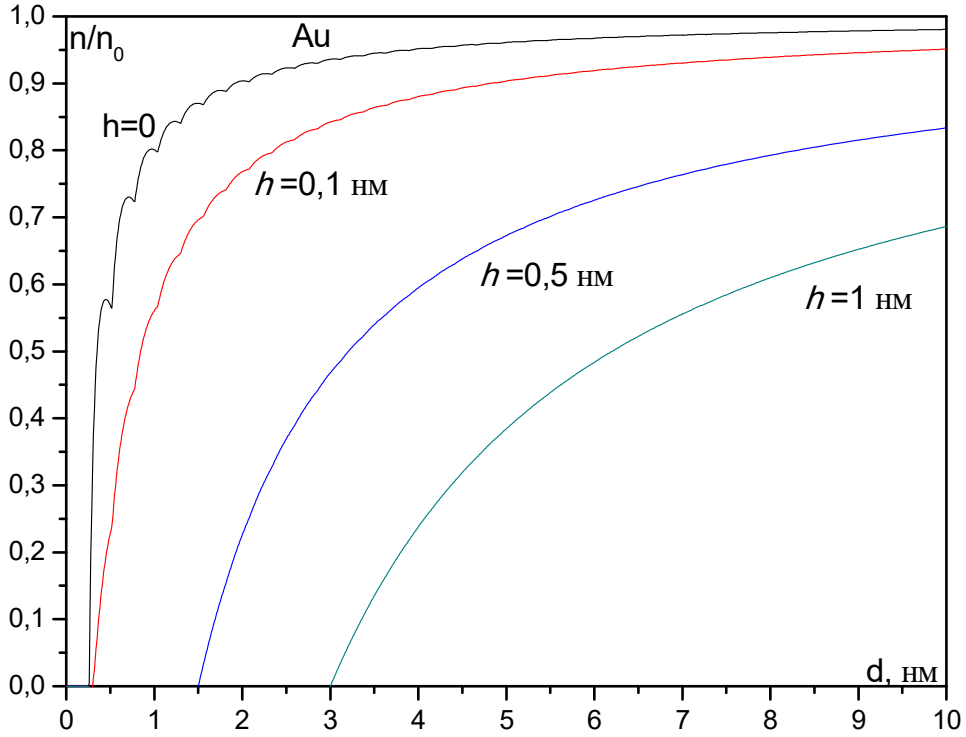


*Рис. 5.5. Розмірна залежність концентрації носіїв струму в плівці золота (k_F = 12,1 *нм*$^{-1}$).*

Аналіз розмірної залежності (рис. 5.5) вказує на суттєві зміни ходу розмірної залежності зведеної електронної концентрації в плівці в присутності поверхневих неоднорідностей на енергетичний спектри електронів в плівці металу [242]. Зауважимо, що збільшення амплітуди поверхневих неоднорідностей призводить до гасіння осциляційної поведінки розмірної залежності $n(d)/n_0$. При збільшенні середньої амплітуди поверхневих неонорідностей на величину 0,1 нм, хід розмірної залежності $n(d)/n_0$ є повністю монотонною зростаючою функцією товщини плівки.

5.3. Вплив макроскопічних поверхневих неонорідностей товщини на умови балістичного перенесення заряду в плівці металу.

Проведемо оцінку часу релаксації носіїв струму в плівці металу. Імовірність розсіювання електрона в стані $\left|\vec{k}n\right\rangle$ можна розрахувати з допомогою борнівського наближення [91]. При низьких температурах основним механізмом розсіювання електронів є розсіяння на статичних неоднорідностях. Розглянемо умови перенесення заряду в плівці металу в наближенні часу релаксації τ. Нехай розсіювання електронів на точкових об'ємних дефектах описується з допомогою дельта-функції $\delta(\vec{r}-\vec{R})$ з амплітудою U_0. Відповідно потенціал розсіювання системи точкових дефектів набуде вигляду:

$$U(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_i} U_0 \delta(\vec{r} - \vec{R}). \tag{5.6}$$

Розсіювання на об'ємних дефектах призведе до розсіювання частинок між незбуреними власними станами електронів у плівці металу. Тоді, згідно борнівського наближення імовірність такого процесу задається наступним виразом:

$$\left\langle \vec{k}'n' \left| W \right| \vec{k}n \right\rangle = \frac{2\pi}{\hbar}\left[\frac{U_0}{V}\right]^2 |\, S_{nn'}(\vec{q})\,|^2\, \delta(\varepsilon_{k'n'} - \varepsilon_{kn}), \tag{5.7}$$

де $S_{nn'}(\vec{q}) = 2\sum_{k=1}^{N_k} \sin\left[\frac{n\pi z_k}{d}\right]\sin\left[\frac{n'\pi z_k}{d}\right] e^{-i\vec{q}\vec{\rho}_k}$. Імовірність розсіювання в стані $\left|\vec{k}n\right\rangle$ в наближенні часу релаксації τ дається виразом:

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}n}} = \sum_{\vec{k}'n'} \left\langle \vec{k}'n' \left| W \right| \vec{k}n \right\rangle_{сер} = \frac{\pi}{\tau_0(\varepsilon_F)} \frac{\mathrm{int}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{\vec{k}n}}{\varepsilon_0}}\right) + \frac{1}{2}}{k_F d}, \text{ чи } \frac{\tau_0}{\tau_{\vec{k}n}} = \pi \frac{\mathrm{int}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_{\vec{k}n}}{\varepsilon_0}}\right) + 1/2}{k_F d}.$$

У випадку присутності поверхневих неоднорідностей з середньою амплітудою h:

$$\frac{\tau_{kn}(d)}{\tau_0} = \frac{k_F d}{\pi\left(\mathrm{int}\left[\sqrt{\left(\frac{k_F d}{\pi}\right)^2 + N_c^2\left(1 - 2\frac{h}{d}\right)}\right] + 1/2\right)}, \tag{5.8}$$

де $\tau_0(\varepsilon_F)$ – час релаксації носіїв струму при розсіюванні на об'ємних неоднорідностях густиною N_k. Оцінку провідності $\sigma_{\|}$ плівки металу розрахуємо в рамках моделі Больцмана:

$$\sigma_{\|} = \frac{2e^2}{V} \sum_{(k,n)} v_x^2 \tau_{\tilde{k}n} \delta(\varepsilon_F - \varepsilon_{\tilde{k}n}) . \qquad (5.9)$$

Після інтегрування за всіма значеннях квазіімпульсу електрона та сумування за дискретними індексами n, вираз (5.9) набуває вигляду:

$$\frac{\sigma(d)}{\sigma_0} = \frac{n(d)\tau_{\tilde{k}n}(d)}{n_0\tau_0}, \qquad (5.10)$$

де $\sigma_0 = n_0 e^2 \tau_0 / m^*$ – провідність Друде зразка, $n(d)$ – задається виразом (5.5). Зведена питома провідність (5.10) придатний для опису розмірних залежностей питомої провідності $\sigma(d)$ тонких плівок металів в режимі балістичного перенесення заряду. Завдяки узагальненому підходу до опису впливу малих поверхневих неоднорідностей та обємного розсіювання на явища перенесення заряду у низько розмірних металевих системах, отриманий вираз дозволить описати перехід від балістичного до квазікласичного режиму перенесення заряду.

5.4. Обговорення результатів модельного розрахунку $CoSi_2$.

Сучасні теорії балістичного перенесення заряду в металевих плівках у якості тестового об'єкта для оцінки придатності моделі для пояснення експериментальних даних використовують результати експериментального дослідження плівок $CoSi_2$, вирощених на поверхні монокристалічного кремнію. Ці плівки є монокристалічними зразками з кубічною кристалічною ґраткою, період якої близький до періоду ґратки кремнію. Електропровідність $CoSi_2$ має металевий характер. При гелієвій температурі середня довжина вільного пробігу носіїв струму λ досягає 100 нм [169]. Оскільки середня довжина вільного пробігу носіїв струму в плівках цього матеріалу достатньо велика в порівнянні з товщиною плівки, близькою до

10 нм, переважаючим процесом розсіювання носіїв струму в таких умовах є поверхневе розсіювання ($\lambda >> d$, реалізується балістичне перенесення заряду). Аналіз розмірних залежностей питомої провідності σ плівок $CoSi_2$ з допомогою виразів класичної теорії показав, що поверхневе відбивання носіїв струму практично дзеркальне $p = 0{,}9$, а середня амплітуда поверхневих неоднорідностей в рамках моделі Соффера становить $h = 0{,}04$ нм [169]. Оцінка значення хвильового вектора Фермі k_F носіїв струму для плівко $CoSi_2$ дала величину $k_F = 2\pi/\lambda_D \approx 7{,}8$ нм (де λ_D – довжина хвилі де-Бройля носіїв струму). Наведені вище кінетичні параметри плівок $CoSi_2$ розраховано в результаті усереднення експериментальних даних, отриманих різними авторами [99-100].

При використанні виразів квантово-механічних підходів для кількісного опису експериментальних даних однією з найважливіших проблем є вирішення питання про відповідність будови реальної плівки модельному уявленню, покладеному в основу теорії. Відомо, що всі згадані вище теорії розвинуті для суцільних шарів металу. Формування реальної плівки починається із зародження окремих острівців, які лише при певних критичних масових товщинах плівки дотикаються між собою, формуючи провідні канали з металевим характером провідності. Оцінити мінімальну товщину плівки, при якій спостерігається перехід від активаційного механізму перенесення заряду до металевого, можна із залежності опору плівки R від її товщини d в рамках перколяційної моделі [21]. На рис. 5.6. наведено в логарифмічному масштабі залежності опору R плівок $CoSi_2$ від (d-d_c) при $T = 4$ К. Величину d_c розраховують шляхом лінеаризації експериментальної розмірної залежності $R = R(d)$. Експериментальні точки, наведені на рисунку, взято з експериментальних даних різних авторів для питомого опору ρ плівок $CoSi_2$, наведених даних [98]. Аналіз розмірної залежності, показаної на рис. 5.6, дозволяєтверджувати, що перший канал провідності металевого характеру в плівках $CoSi_2$ виникає при товщинах плівки близьких до 2 нм, більше того, має місце 2D – перколяція, тобто

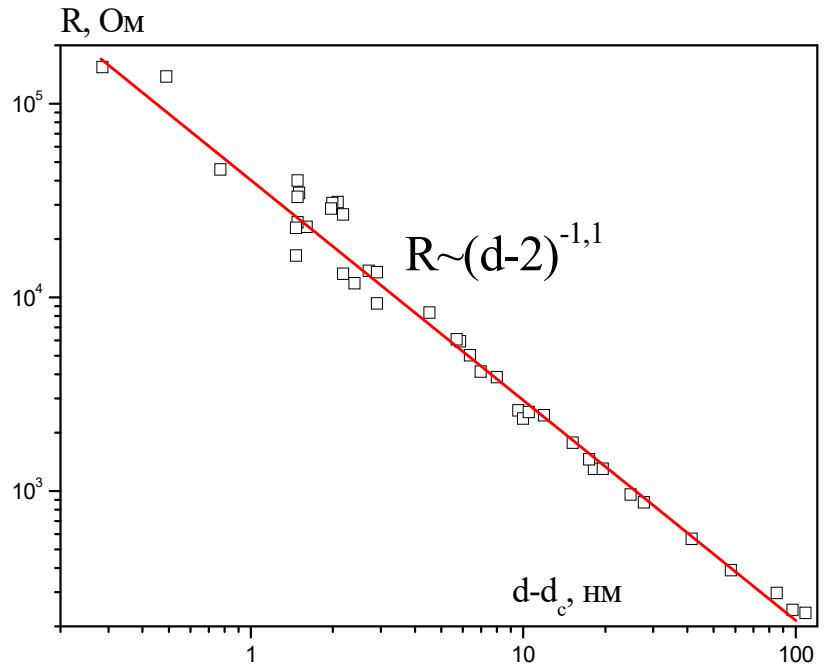


Рис. 5.6. Залежність $R = R(d\text{-}d_c)$ плівок $CoSi_2$ при $T = 4K$ [98].

пошаровий ріст плівки, оскільки показник степеня близький до одиниці і становить $\gamma = 1{,}1$. Згідно висновків, наведених в роботах по дослідженню перколяційних явищ у плівках інших матеріалів [170,171], можна очікувати, що перехід до електричносуцільної плівки з чисто металевим характером провідності повинен спостерігатись при $d \geq (1{,}5\text{-}2{,}0)d_c$. Тому використання теорій квантового розмірного ефекту для опису провідності плівок $CoSi_2$ коректне при товщинах, більших за 3 нм. На рис. 5.7. наведено розмірні залежності σ/σ_∞ при 4 К плівки $CoSi_2$ [98], суцільні лінії – відповідні криві отримані на основі теоретичних моделей [90-91,94,98]. Величина σ_∞ – питома провідність плівки безмежної товщини ($d \to \infty$), структура якої ідентична будові плівки скінченної товщини d. Питома провідність σ_∞ розрахована з експериментальних даних на основі квазікласичних уявлень. У якості параметра поверхневих неоднорідностей вибрано середньоквадратичне відхилення поверхневих неоднорідностей δ. Крива 5 побудована на основі теоретичного виразу (5.10), отриманого нами при $\Delta h = 0{,}8$ нм. Величина Δh узгоджується з оцінкою даної величини в теоретичними підходах [72, 73]. Зауважимо, що в квантово-механічних підходах [90-91,94,98-105] вважається,

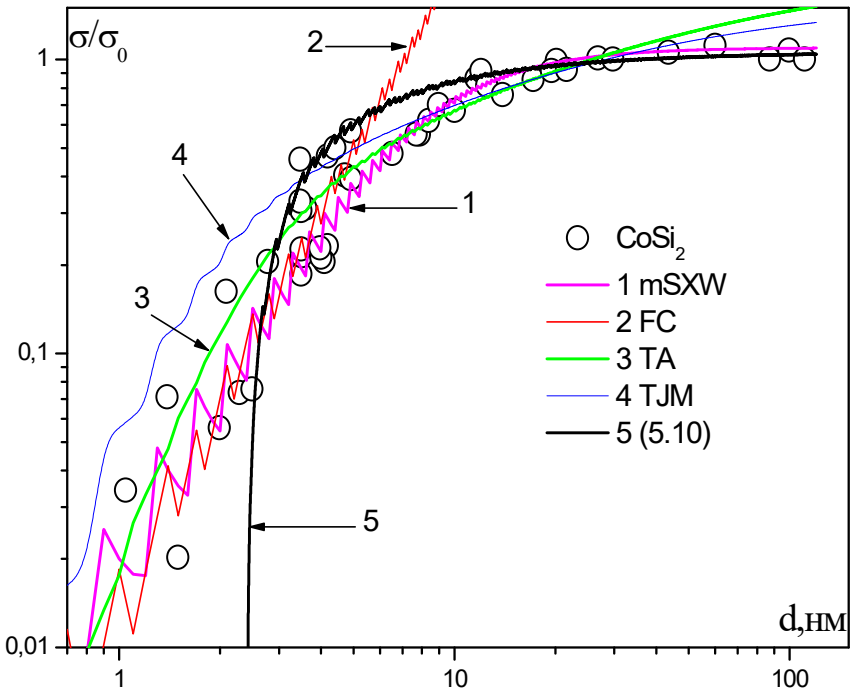


Рис. 5.7. Розмірні залежності σ/σ_∞ при 4 К плівки $CoSi_2$ [98]
($\sigma_\infty = 3{,}8\cdot10^6$ Ом·м, $l = 100$ нм, $k_F = 7{,}85$ нм).
Точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретичні моделі:
1 – mSXW(Gaussian) [98] ($\delta = 0{,}73$ нм, $\xi = 0{,}73$ нм),
2 – FC [94] ($\delta = 0{,}75$ нм, $\Delta = 0{,}75$ нм),
3 – TA [91] ($\delta = 0{,}75$ нм),
4 – TJM [90] ($\delta = 0{,}75$ нм),
5 – теоретична модель [171] *($\Delta h = 0{,}8$ нм)*;

що внески поверхневого та об'ємного розсіювання є незалежними. Тому, повний опір плівки металу в наближені часу релаксації є сумою середніх обернених значень часів релаксації носіїв струму в об'ємі та на поверхні плівки металу: $\langle 1/\tau\rangle = \langle 1/\tau_{bulk}\rangle + \langle 1/\tau_{surf}\rangle$. Даний підхід є суттю закону Матіссена. Проте, в [99-101] показано, що у випадку ультратонких плівок металів закон Матіссена не справджується. Причиною спостережуваного відхилення поведінки електронної підсистеми є той факт, що у режимі квантового розмірного ефекту (балістичного перенесення заряду) необхідно враховувати окремо квантові стани кожної з частинок, а тому вважати внески розсіювання частинок на об'ємних та поверхневих неоднорідностях, як незалежні є некоректно. У запропонованій нами моделі [171] розглянуто збурення енергетичних станів у всьому об'ємі плівки металу внаслідок того, що на поверхні плівки металу існують макроскопічні неоднорідності. Таким

чином, внески розсіювання електронів на поверхневих та об'ємних неоднорідностях розглядаємо як скорельовану систему одного цілого. З рис. 5.7 видно, що в області малих товщин $d < 2{,}5$ нм хід експериментальних точок і теоретичних кривих (4.17) відрізняються. Спостережуване відхилення зумовлене структурною та електричною несуцільністю плівки металу в області товщин $d < 2{,}5$ нм, а всі існуючі квантово-механічні підходи розвинуті лише для структурно та електрично суцільних систем.

5.5. Обговорення результатів модельного розрахунку плівок металів.

На рис. 5.8 а та рис. 5.8 б подано результати співставлення експериментальних розмірних залежностей питомої провідності плівок Pd з відповідними теоретичними апроксимаціями, виконаними з допомогою згаданих вище теоретичних моделей (крива 1 – модель [171], 2 – модель Тріведі-Ашкрофта [91], 3 – модель Тесановіча-Яріша-Маекави [90] та 4 – Фіш мана-Цалецкого [94]). З рисунків видно, що для плівок, які можуть вважатися суцільними ($d > 3$ нм), теорії [90, 91, 94, 171] дають достатньо добре узгодження з експериментальними даними у вузькому діапазоні товщин. Розраховані параметри поверхневих неоднорідностей виявились за величиною суттєво меншими за середню амплітуду поверхневих неоднорідностей, оцінену на основі моделі Намба та величину, отриману в результаті прямого СТМ дослідження морфології поверхні плівок. Розрахована залежність $\sigma(d)$ з (5.10) (криві 1 на рис. 5.8) на основі підходу [171] добре узгоджується з результатами експерименту в широкому діапазоні товщин, а параметр Δh – середнє відхилення локальної товщини плівки від $d_{\text{сер}}$, добре узгоджується з результатами розрахунку з моделі Намба. Подібні

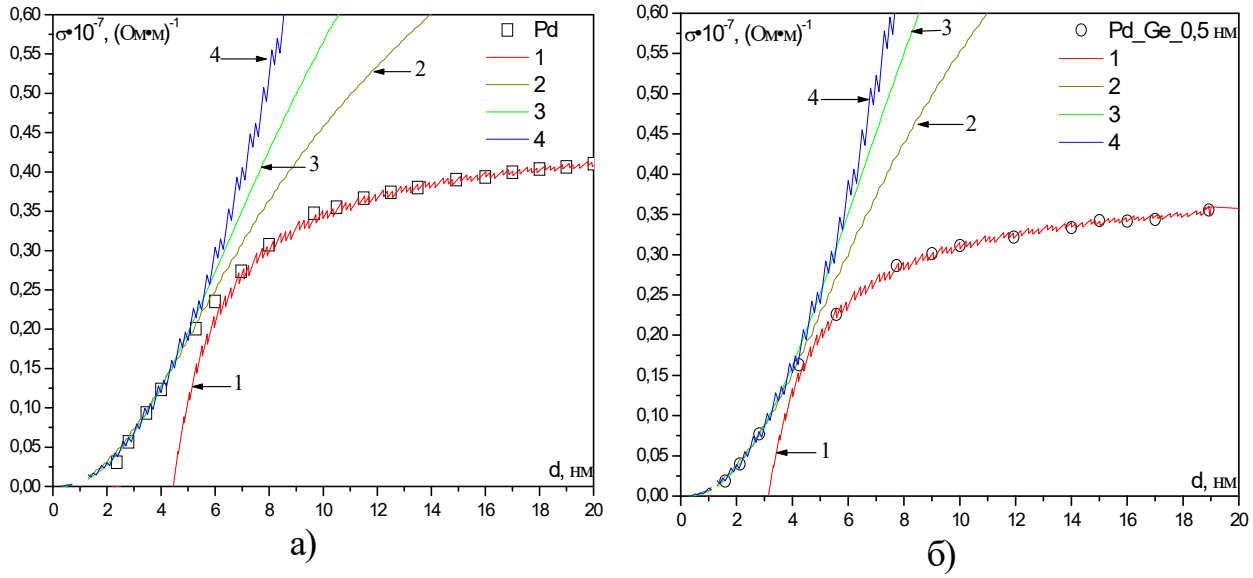


Рис. 5.8. *Розмірні залежності питомої провідності плівок Pd, свіжонанесених при 78 К на чисту скляну підкладку (а) та на скляну підкладку, попередньо покриту підшаром Ge масовою товщиною 0,5 нм (б). Точки – експериментальні дані, суцільні криві – апроксимаційні вирази теоретичних підходів 1 - [171], 2 - [91], 3 - [90], 4 - [94].*

результати отримано для плівок золота, отриманих в аналогічних умовах [172]. У випадку плівок марганцю (рис. 5.9 та рис. 5.10), нанесених на чисту поверхню скла, суцільні плівки існують при товщинах близьких до $d \sim 5$ нм, тому для опису властивостей плівок марганцю використання теорій [90, 91, 94, 171] також некоректне.

Деяке неузгодження між експериментальними даними і результатами розрахунків, виконаних в рамках теорій [90, 91, 94] і [171], виникає при оцінці параметрів шорсткості поверхні. В [171, 173] характеристикою шорсткості поверхні плівки є величина, що має сенс середнього відхилення Δh локальної товщини плівки від товщини d плоскопаралельного шару. Згідно з проведеною оцінкою, величина Δh змінюється від 0,8 нм для плівок Au, нанесених на чисту поверхню скла, до $\Delta h = 0{,}7$ нм для плівок, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм. Цей діапазон зміни параметра шорсткості поверхні задовільно узгоджується з результатами розрахунків на основі моделі Намба та результатами СТМ досліджень плівок, виконаних нами [150,151]. При розрахунках з

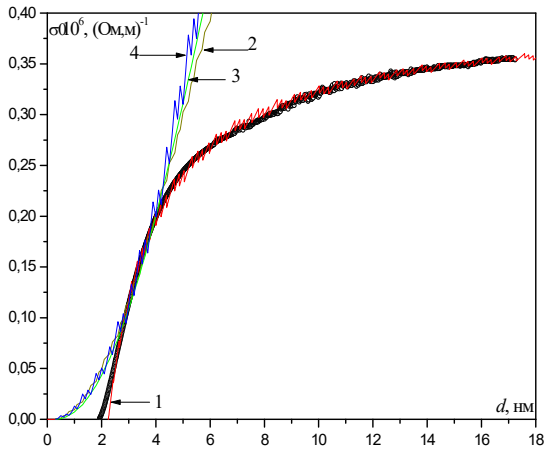


Рис. 5.9. Розмірні залежності питомої провідності, свіжонанесеної при T = 78 K на чисту скляну підкладку, плівки марганцю (точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [171] (1), [89] (2), [90] (3), [91] (4).

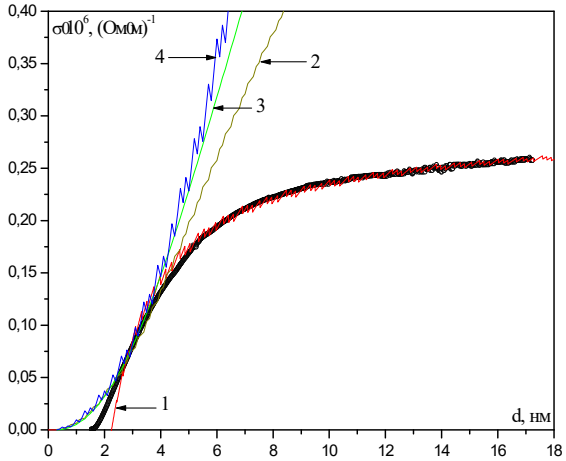


Рис. 5.10. Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при T = 78 K на підшар германію товщиною 0,5 нм плівки марганцю (точки – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [171] (1), [89] (2), [90] (3), [91] (4)

використанням моделей [90, 91, 94] величина середньоквадратичної амплітуди поверхневих неоднорідностей виявилась атомного масштабу (від 0,13 до 0,3 нанометрів) для плівок золота нанесених на поверхню підшарів германію різної товщини, та дещо вищою (0,4 нм) для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Цей результат суперечить даним СТМ досліджень.

На відміну від теорії [158], моделі теорії [90, 91, 94], які грунтуються на квантово – механічному описі без врахування існування перехідної ділянки товщин, у межах якої існує як балістичне так і квазікласичне перенесення заряду, виявились непридатними для опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів досліджуваних металів в широкому діапазоні *d*. Прикладом цього є теорія [96], яка добре описує близьку до степеневої залежність залишкової провідності плівок золота від товщини *d* в області малих товщин [171], однак виявилась абсолютно непридатною для пояснення провідності плівок у діапазоні товщин плівок, в якому існує квазікласичне перенесення заряду.

Використання теорій [89-98] до опису експериментальних розмірних залежностей питомої провідності плівок паладію та міді свіжонанесених на

чисту поверхню скла та поверхню скла, покриту підшарами сурфактантних речовин різної масової товщини, дає якісно подібну картину до описаної вище для плівок паладію та марганцю. З рис. 5.11 видно, що теорії [89,91,94] описують розмірні залежності питомої провідності в достатньо вузькому інтервалі товщин, в той час як модель [171] добре описує експериментальні дані на різних ділянках розмірних залежностей (рис. 5.12 та рис. 5.13) [174-175]. Оцінка параметрів поверхневих неоднорідностей плівок міді, свіжонанесених на чисту поверхню скла з допомогою [171] дає $\Delta h = 1$ нм ($h = 3$ нм). Для плівок цього металу, щойнонанесених на підшари кремнію та сурми масовою товщиною 1 нм та 3 нм відповідно, отримано $\Delta h = 1{,}1$ нм ($h = 3{,}2$ нм) і $\Delta h = 1{,}2$ нм нм ($h = 3{,}4$ нм), які є достатньо розумними значеннями.

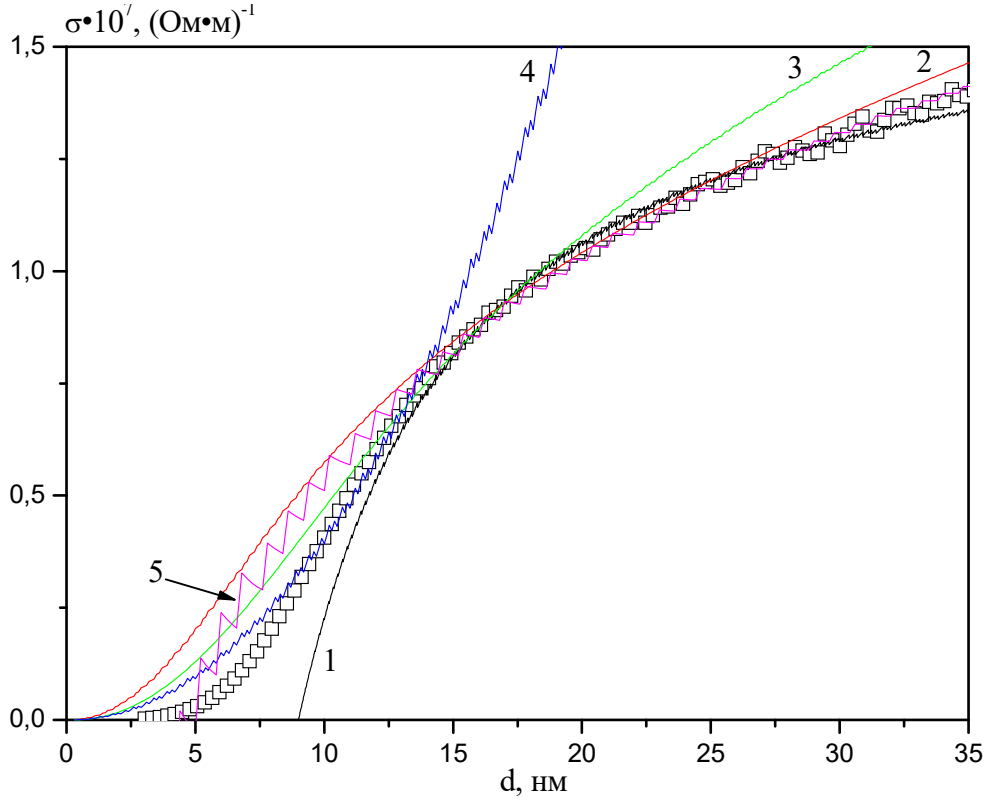


Рис. 5.11 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при $T = 78$ К на чисту скляну підкладку плівки міді (квадрати – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [171] (1), [94] (2), [90] (3), [91] (4) [98] (5).

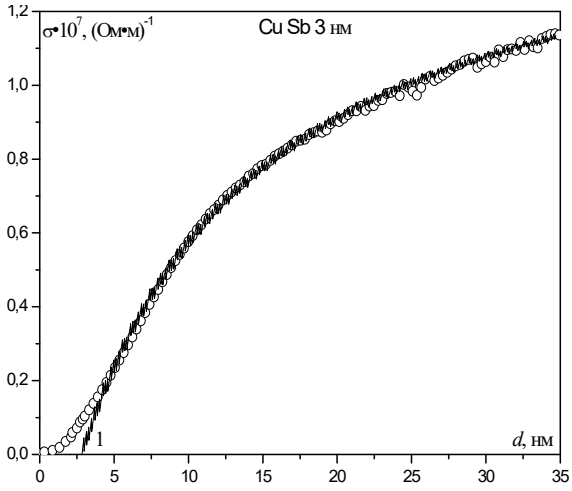


Рис. 5.12 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при T = 78 K на підшар сурми товщиною 1 нм плівки міді (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [171] (1).

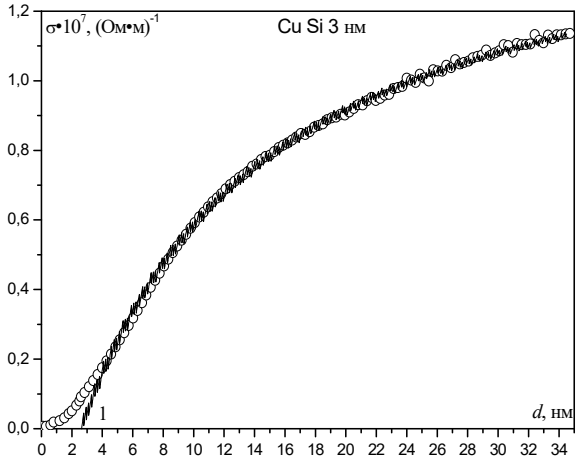


Рис. 5.13 Розмірні залежності питомої провідності свіжонанесеної при T = 78 K на підшар кремнію товщиною 3 нм плівки міді (кола – експериментальні дані, суцільні криві – теоретична апроксимація моделями [171] (1).

Підсумовуючи вище сказане, можна сказати, що модель [171] балістичного перенесення заряду в плівках металів дозволяє достатньо добре кількісно описує хід розмірної залежності питомої електропровідності дрібнокристалічних електричносуцільних плівок металів. Крім цього встановлено, що розраховані на основі згаданої теорії значення параметрів поверхневих неоднорідностей Δh металевих плівок, осаджених на підшари поверхневоактивних підшарів, краще узгоджуються з результатами моделей [72, 73] та даними СТМ дослідженнь морфології поверхні плівок.

Результати дослідження розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів плівок марганцю, паладію, міді і золота, осаджених на поверхню аморфного скла та на поверхню підшарів германію, кремнію чи сурми субатомної товщини, кількісно описано з допомогою балістичної теорій розмірних ефектів [171]. Очевидним є також факт який вказує на те, що краще співставлення результатів розрахунку з нашим підходом та експериментальними даними має місце у плівках, сформованих на поверхневоактивних підшарах, оскільки макроскопічна шорсткість поверхні

плівки є найменшою, що покращує відповідність будови модельної та екпериментальної плівки металу.

Встановлено можливості та розмірні межі використання квазікласичних і балістичних теорій для пояснення перенесення заряду в нанорозмірних металевих плівках.

Виявлено, що в області товщин ($\lambda \geq d$), завдяки збереженню лінійних розмірів кристалітів D при зміні товщини плівки, хід перехідної ділянки розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів, можна описати з допомогою квазікласичних підходів Намба та Віссмана.

Підтверджено придатність теорії розмірного ефекту [171], для кількісного опису розмірних залежностей питомої електропровідності суцільних дрібнокристалічних плівок металів у діапазоні товщин, що відповідають режиму балістичного перенесення заряду. Параметри макроскопічної шорсткості поверхні металевих плівок, розраховані з виразу теорії [158], добре узгоджуються з експериментальними даними СТМ дослідження поверхні плівок.

Посилання до розділу

[21, 72-73, 89-105, 150-151, 158, 169-172, 175, 240-242, 268]

РОЗДІЛ 6.
ВПЛИВ РОЗМІРНОГО ЕФЕКТУ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК МЕТАЛІВ

Плівки металів становлять значний науковий та практичний інтерес з точки зору електричнопровідних світлофільтрів у видимому та інфрачервоному діапазоні спектра. Оптичнопрозорі нанорозмірні металеві покриття використовують для сенсорних дисплеїв, сонячний елементів, каталітичних покритть, активних компонент на основі плазмонного резонансу в якості біосенсорів та багато інших можливостей до застосування [243]. Тонкі нанорозмірній металеві шари можуть перебувати в двох основних станах: суцільному чи диспергованому. Ці системи дають можливість одночасно поєднати високу оптичну прозорість і та добрі провідні властивості. Симбіоз двох можливих станів оволяє об'єднати ці властивості.

Питомий опір металевого зразка асоціюють з Джоулевим теплом, оскільки даний ефект не зворотній. Під взаємодії плівки металу з світлом, енергія електромагнітної хвилі поглинається та повністю дисипується. Суцільні плівки металу володіють високими погнинальми здатностями. Висока електрична провідність металів обумовлена значною концентрацією електронів, яка чисельно рівна концентрація атомів металу ($\sim 6{,}02\cdot10^{23}$ см$^{-3}$). Проте, це справедливо лише для простих та лужних металів, оскільки у них на зовнішніх орбітах лише один електрон. Окрім високого поглинання металами електромагнітних хвиль їх поверхні володіють високою відбивальною здатністю ($R \approx 85\text{-}90$ %), тому металеві плівки успішно використовують в якості високоефективних дзеркал. За звичай, оптичні властивості металів вивчаються лише через дослідження відбивальної здатності їх поверхонь.

Оптичні та електричні властивості металів в діапазоні інфрачервоних хвиль ($\lambda_\omega > 1000$ нм) задаються поведінкою вільних електронів. Які можна

описати моделю Друде та Лоренца [243]. Цей підхід базується на припущенні вільних електронів та фокусує свою увагу на аналізі процесів дисипації енергії частинаками, які описують релаксаційні та явища розсіювання в об'ємі зразку.

Поведінку електромагнітного поля у середовищі можна описати матеріальними рівняннями Максвела [243]. Згідно яких оптичний питомий опір середовища $\sigma_{opt}(\lambda_{ώ})$ (динамічна провідність) задається виразом:

$$\sigma_{opt}(\lambda) = \varepsilon_0\omega\varepsilon_2 = 2kn\varepsilon_0\omega = 4\pi\varepsilon_0 c(kn/\lambda_0). \quad (6.1)$$

З виразу (6.1) випливає, що для оцінки оптичної провідності плівки необхідно знати спектральний розподіл оптичних констант (показника заломлення $n(\lambda)$ та коефіцієнта екстинції $k(\lambda)$) матеріалу. Згідно з [244] оптична провідність σ_{opt} пов'язана з плазмовою частотою ω_P та частотою зіткнень ω_τ:

$$\sigma_{opt}[\Omega\times м]^{-1} = \frac{1}{\rho_{opt}[\Omega\times м]} = \varepsilon_0\frac{\omega_P^2[c^{-2}]}{\omega_\tau[c^{-1}]};$$

або

$$\sigma_{opt}[см^{-1}] = \frac{\omega_P^2[см^{-2}]}{2\pi\omega_\tau[см^{-1}]} = \frac{9\times10^{13}}{2\pi c(\rho_{opt}[\Omega\times м])}. \quad (6.2)$$

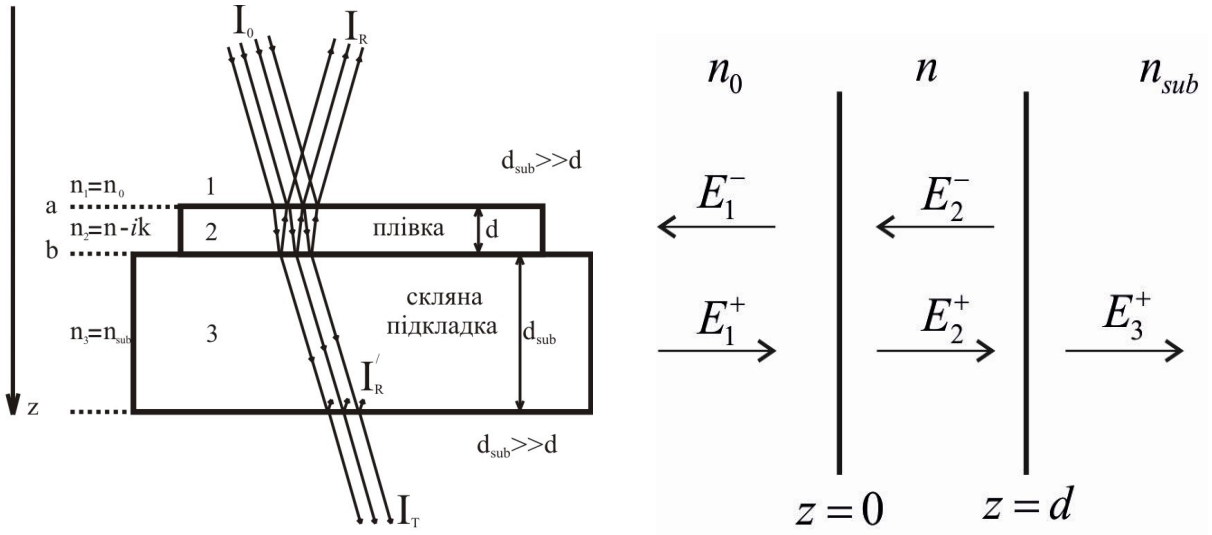
Підстановкою ω_P та ω_τ в рівняння (6.2) можна здійснити оцінку оптичного питомого опору матеріалу ρ_{opt}, величину якого для випадку моделі вільних електронів можна порівняти з питомим опором плівки при протіканні постійного струмі ρ_{dc}. Зауважимо, що з допомогою моделі вільних електронів можна пояснити закономірності протікання постійного та змінного струму [244].

6.1. Оптичні константи тонких плівок металів.

Аналіз існуючих модельних підходів до розрахунку оптичних констант тонких плівок металів показав, що даній проблематиці присвячено значну кількість теоретичних розрахунків [247-256] та експериментальних робіт [244-256]. В більшості з них, запропоновано чисельні методи [256], які в

певній мірі, дозволяють спростити розрахункові процеси оскільки для всіх випадків, розв'язки рівняння дають фізично не коректний результат. Вперше проблему розрахунку оптичних коефіцієнтів розглянув Мурман [245]. Він розрахував оптичні параметри плівок срібла осаджених на скляну підкладку. Оскільки рівняння Мурмана [245] містять інтерференційний підхід Френеля, який покладений в основу сучасних методів розрахунку оптичних параметри нанорозмірних плівок, розглянуто основні ідеї його підходу [245].

Нехай існує 3 середовища (рис. 6.1 *а* та рис. 6.1 *б*) розділені плоскими площинами відокремленими одна відносно одної осями $z = a$ та $z = b$.



а) *б)*

Рис. 6.1. Схематичне пояснення руху світлових променів в двошаровій системі (а) та розподіл електромагнітних хвиль при нормальному падінні електромагнітної хвилі на систему повітря-плівка-підкладка ("вважається, щоне поглинауча підкладка нескінченно груба").

Комплексні показники заломлення цих областей позначимо через n_1, n_2, n_3. З середовища 1 в z – напрямку падає плоска хвиля перпендикулярно до площини a. В результаті відбивання на межах a і b, амплітуди хвиль розділяються на дві: "додатню" та "відємну" і "пройшовшу" та "відбиту" хвилі. Будемо вважати, що в середовищі 3 відбитої хвилі немає (наближення так званої нескінченної підкладки) $I_r^{/} = 0$. Відповідні амплітуди цих хвиль позначимо як U^+, U^-, B^+, B^-, Y^+. В шарі 2 амплітуди хвиль що «додатньо»

падають на межі *a* та *b* пов'язані співвідношенням: $B_b^+ = B_a^+ e^{-2\pi i \frac{n_2}{\lambda}(b-a)}$, а амплітуди «від'ємних» хвиль $B_b^- = B_a^- e^{2\pi i \frac{n_2}{\lambda}(b-a)}$, де λ – довжина хвилі у вакуумі, *b-a = d* - товщина плівки металу.

Граничні умови для межі a:

1) перпендикулярно до площини падіння

$$E_1^+ + E_1^- = E_2^+ + E_2^- \qquad E_1^+ - E_1^- = \frac{n_2}{n_1}\left(E_2^+ - E_2^-\right) \tag{6.3}$$

2) паралельно до площини падіння

$$E_1^+ + E_1^- = \frac{n_2}{n_1}\left(E_2^+ + E_2^-\right) \qquad E_1^+ - E_1^- = E_2^+ - E_2^- \tag{6.4}$$

Граничні умови для межі b:

1) перпендикулярно до площини падіння

$$E_2^+ + E_2^- = E_3^+ \qquad E_2^+ - E_2^- = \frac{n_3}{n_2} E_3^+ \tag{6.5}$$

2) паралельно до площини падіння

$$E_2^+ + E_2^- = \frac{n_3}{n_2} E_3^+ \qquad E_2^+ - E_2^- = E_3^+ \tag{6.6}$$

Введемо наступне позначення $2\pi i n_2 d/\lambda = ip$. Звідки відношення амплітуд відбитої (E_1^- або E_3^+) та пройшовшої хвилі (E_2^+) запишеться у вигляді:

$$\frac{E_1^-}{E_1^+} = \frac{(n_2 - n_1)(n_3 + n_2)e^{ip} + (n_2 + n_1)(n_3 - n_2)e^{-ip}}{(n_2 + n_1)(n_3 + n_2)e^{ip} + (n_2 - n_1)(n_3 - n_2)e^{-ip}}, \tag{6.7}$$

$$\frac{E_3^+}{E_1^+} = \frac{4n_1 n_2}{(n_2 + n_1)(n_3 + n_2)e^{ip} + (n_2 - n_1)(n_3 - n_2)e^{-ip}}. \tag{6.8}$$

Для складової векторів, що перпендикулярні площині падіння, вирази набудуть подібного вигляду з тією лише відмінністю, що амплітуда відбитої хвилі береться із знаком "мінус". Фізично ці вирази будуть рівноправними. Різні знаки можна пояснити вибором системи координат. Отже, надалі явище

поляризації не беремо до уваги. Середовище 2 – метал розміщений між двох прозорих та не поглинаючих середовищ:

$$n_1 = n_0,\ n_2 = n_{\text{film}}\text{-i}k_{\text{film}},\ n_3 = n_{\text{sub}}. \tag{6.9}$$

Інтенсивність електромагнітної хвилі, пропорційна квадрату амплітуди:

$$I = (\text{c}/8\pi n)E^2. \tag{6.10}$$

Для розрахунку відбитої та пройшовшої інтенсивності врахуємо попередні вирази для амплітуд, в результаті отримаємо інтенсивність хвилі, що відбивається в 1 середовище (I_r) та інтенсивність хвилі, що пройшла в середовище 3 (I_d).

$$R = I_r = \frac{A_1B_2e^{2\beta} + A_2B_1e^{-2\beta} + 2C_1\cos 2\alpha + 2D_1\sin 2\alpha}{A_2B_2e^{2\beta} + A_1B_1e^{-2\beta} + 2C_2\cos 2\alpha + 2D_2\sin 2\alpha}, \tag{6.12}$$

$$D = T = I_d = \frac{16n_1n_3(n_2^2 + k^2)}{A_2B_2e^{2\beta} + A_1B_1e^{-2\beta} + 2C_2\cos 2\alpha + 2D_2\sin 2\alpha}, \tag{6.13}$$

де

$$A_1 = (n_2 - n_1)^2 + k^2 \qquad C_1 = (n_3^2 + n_1^2)(n_2^2 + k^2) - (n_2^2 + k^2)^2 - n_1^2n_3^2 - 4n_1n_3k^2$$

$$A_2 = (n_2 + n_1)^2 + k^2 \qquad C_2 = (n_3^2 + n_1^2)(n_2^2 + k^2) - (n_2^2 + k^2)^2 - n_1^2n_3^2 + 4n_1n_3k^2$$

$$B_1 = (n_2 - n_3)^2 + k^2 \qquad D_1 = 2k(n_3 - n_1)(k^2 + n_2^2 + n_1n_3)$$

$$B_2 = (n_2 + n_3)^2 + k^2 \qquad D_2 = 2k(n_3 + n_1)(k^2 + n_2^2 - n_1n_3)$$

$$\alpha = 2\pi n_2 d/\lambda \qquad \beta = 2\pi kd/\lambda.$$

Якщо вважати, що світло відбивається від 3 шару то його інтенсивність задається виразом: $R' = I'_r = \frac{A_2B_1e^{-2\beta} + A_1B_2e^{2\beta} + 2C_1\cos 2\alpha - 2D_1\sin 2\alpha}{A_2B_2e^{2\beta} + A_1B_1e^{-2\beta} + 2C_2\cos 2\alpha + 2D_2\sin 2\alpha}$ (6.23), однак ця інтенсивність набагато менша I_r. Враховуючи відбивання від 3 шару отримаємо:

$$R_{\text{exp}} = R + \frac{R_0T^2}{1 + R_0R'},\ T_{\text{exp}} = \frac{1 - R_0}{1 - R_0R'}T,\ R'_{\text{exp}} = \frac{R' + R_0 - 2R'R_0}{1 - R'R_0},\ \text{де}\ R_0 = \left(\frac{n_3 - 1}{n_3 + 1}\right)^2 \tag{6.14}$$

За звичай, товщина скляної підкладки є набагато більшою в порівнянні з товщиною плівки ($d_{\text{sub}} >> d_{\text{film}}$). Для прикладу, якщо товщина плівки металу 10 нм, а товщина підкладки порядку 1 мм. Відповідно, товщина підкладки в 100000 раз більша за товщину плівки металу, тому інтенсивність відбивання

$I_r^{/}$ від нижньої поверхні підкладки є набагато меншою в порівнянні з відбиванням від поверхні, яка є межею розділу плівка – підкладка I_r тому, за звичай $I_r^{/}$ приймають рівним нулю.

В результаті були отримані рівняння (6.12) та (6.13), які можуть бути використані для розрахунку оптичних констант досліджуваних плівок металів заданої товщини d, осаджених на слабопоглинаючу ($k_3 = k_{sub} = 0$) підкладку, безмежної товщини (вважаємо, що відбитої хвилі в підкладці немає або є нехтовно малою – $I_r^{/} = 0$).

Задача розрахунку оптичних параметрів полягає в тому, що рівняння (6.12) та (6.13) не мають єдиного аналітичного розв'язку і в результаті можна отримати набір значень в залежності від початкових даних (d_{film} – товщина плівки металу, λ_ω – довжина електромагнітної хвилі, R – інтенсивність відбитої хвилі, T – інтенсивність пройшовшої хвилі). Більше того, система рівнянь Мурмана має проблему із збіжністю при розвязку її стандартним методом Нютона. Проаналізуємо особливості рівнянь (6.12) та (6.13) в координатах $k(n)$ для випадку коли $d_{film}/\lambda_\omega = 0{,}025$ приведеного на рис. 6.2. Аналіз отриманих залежностей вказує на те, що перетин кривих може відповідати мінімум 2 точкам, для прикладу візьмемо криві, що відповідають T = 30 % та R = 30 %. Точки перетину для яких відповідають значенням ($n = 1{,}6$ та $k = 2{,}9$) та інша точка ($n = 3{,}21$ та $k = 1{,}43$). Перша точка розв'язку даних систем рівняння відповідає металевим (сильнопоглинаючі матеріали) системам, а друга відповідно діелектричним або слабопровідним (слабопоглинаючі матеріали) системам. Класичний чисельний метод розв'язку системи (6.12) та (6.13) базується на ітераційному методі Ньютона, який вимагає знання початкових координат $k_0(n_0)$, які дозволять отримати збіжність та фізично коректний розв'язок. На практиці це буває досить складно, а від так пошук розв'язку системи рівнянь зведеться до досить складної процедури аналізу рівнянь Мурмана в кожній конкретній точці.

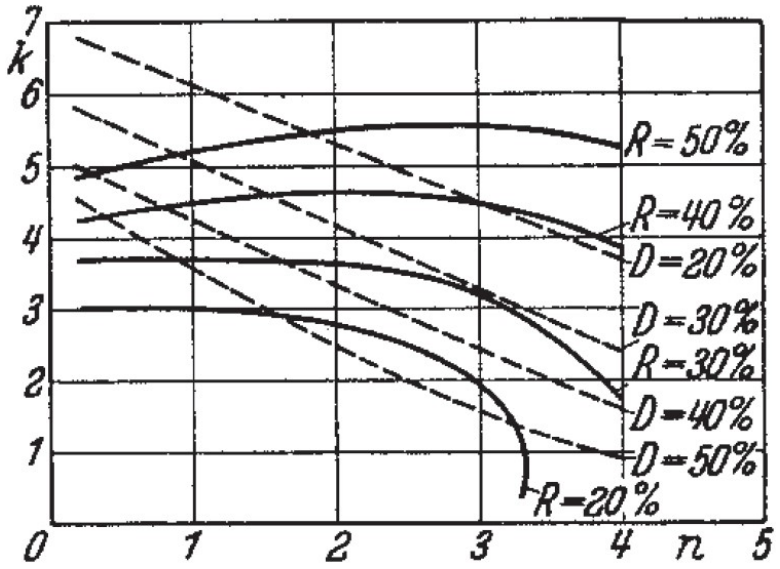
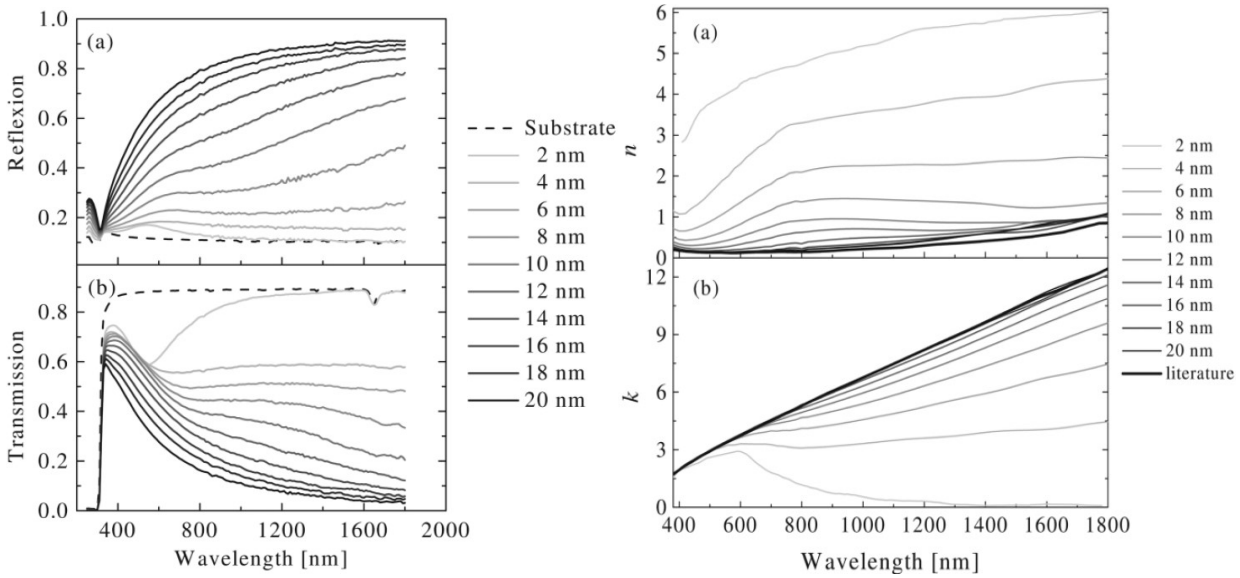


Рис. 6.2. Залежності (6.21) та (6.22) в координатах k(n) для $d_{film}/\lambda_\omega = 0{,}025$ [245].

Ситуація може змінитись, якщо б нам вдалось встановити експериментально спектральну залежність одного з параметрів $k(\lambda_\omega)$ чи $n(\lambda_\omega)$. Згідно наших узагальнюючих висновків даної проблематики, існує дуже чітка кореляція між коефіцієнтом прозорості $T(\lambda_\omega)$ та коефіцієнтом екстинції $k(\lambda_\omega)$ зразка. В результаті запропоновано змінити процедуру розвязку на основі прогнозування поглинальних властивостей $k(\lambda_\omega)$ тонких плівок металів в залежності від $T(\lambda_\omega)$. Для прикладу проаналізуємо кореляцію між $T(\lambda_\omega)$ та $k(\lambda_\omega)$, поданих для плівок золота [246] (див. рис. 6.3). Поведінка $k(\lambda_\omega)$ для перколяційної плівки срібла не залежить від λ_ω, в даній ситуації це відповідає товщині d_c = 4 нм (див. рис. 8.4). Більше того зауважимо, що хід спектральної залежності $k(\lambda_\omega)$ має протилежний хід до ходу спектральної залежності $T(\lambda_\omega)$. Відправною точкою є хід спектральної залежності масивного зразка срібла (рис. 8.3.б. literature). Зауважимо, що хід спектральної залежності $T(\lambda_\omega)$ до- та післяперколяційних плівок характерний для всіх металевих систем, критичним для яких є лише параметр d_c. У результаті на основі перколяційного підходу можна спрогнозувати хід залежності $k(\lambda_\omega)$ по даних спектральної залежності $T(\lambda_\omega)$. Підстановка експериментального $k(\lambda_\omega)$ в (6.21)



а) *б)*

Рис. 6.3. Спектральні залежності коефіцієнта відбивання $R(\lambda_\omega)$ та пропускання $T(\lambda_\omega)$ тонких плівок срібла (а) та результати теоретичного розрахунку $k(\lambda_\omega)$ та $n(\lambda_\omega)$ (б) [246].

та (6.22) дозволяє в повній узгодженості з експериментом розрахувати $n(\lambda_\omega)$, та отримати фізично коректні результати. Зауважимо, що при розрахунку $n(\lambda_\omega)$ доперколяційної плівки металу ($d_f < d_c$), використовують рівняння (6.22), в той час як рівняння (6.21) розбіжне, а для після перколяційної плівки ($d_f > d_c$) рівняння (6.21) збігається, а (6.22) розв'язків не має.

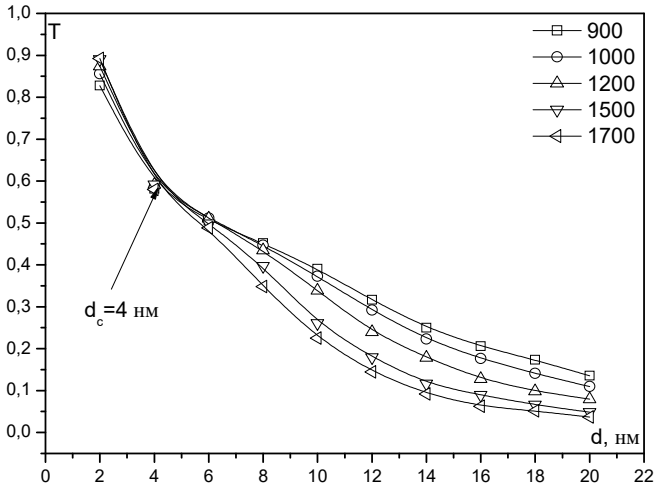


Рис. 6.4. Розмірна залежності коефіцієнта пропускання $T(\lambda_\omega)$ тонких плівок срібла приведена для різних значень довжин хвиль (λ_ω = 900 нм, 1000 нм, 1200 нм, 1500 нм, 1700 нм) розрахованих в рамках перколяційної моделі, точка перетину розмірних кривих відповідає перколяційному переходу d_c = 4 нм згідно даних [246].

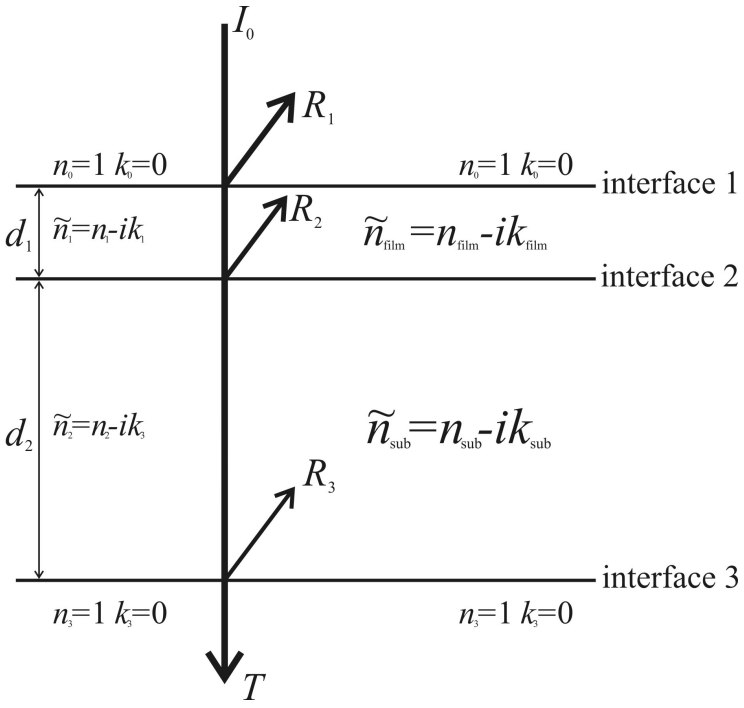


Рис. 6.5. 4М схема системи плівка-підкладка.

В [256] скориставшись підходом Френеля проведено оцінку поведінки 3М та 4М системи. Прикладом 4М структури є плівка металу осаджена на скляну підкладку, де враховується відбивання електромагнітної хвилі від нижньої поверхні скляної підкладки (див. рис. 6.5 (interface 3)).

В роботі отримано робочі співвідношення (6.23) та (6.24) з яких, можна розрахувати n_{film} та k_{film} плівки металу вище проаналізованим підходом. Зауважимо, що точні рівняння отримані в цій роботі передбачають:

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda}k_{film},\ \beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}n_{film},\ \alpha_2 = \frac{2\pi}{\lambda}k_{sub},\ \beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda}n_{sub}$$

$$\varphi_1 = \arctan(x_1) \qquad x_1 = \frac{2(n_0k_1 - n_1k_0)}{\left|(n_0^2 - n_1^2) + (k_0^2 - k_1^2)\right|} = \frac{2k_{film}}{\left|1 - n_{film}^2 - k_{film}^2\right|}$$

$$\varphi_2 = \arctan(x_2) \qquad x_2 = \frac{2(n_1k_2 - n_2k_1)}{\left|(n_1^2 - n_2^2) + (k_1^2 - k_2^2)\right|} = \frac{2(n_{film}k_{sub} - n_{sub}k_{film})}{\left|(n_{film}^2 - n_{sub}^2) + (k_{film}^2 - k_{sub}^2)\right|}$$

$$s_1 = \begin{cases} -1, if\ |\tilde{n}_0| < |\tilde{n}_1| \\ +1, if\ |\tilde{n}_0| > |\tilde{n}_1| \end{cases} \qquad s_1 = \begin{cases} -1, if \to 1 < n_{11} \\ +1, if \to 1 > n_{11} \end{cases} \qquad n_{11} = \sqrt{n_{film}^2 + k_{film}^2}$$

$$s_2 = \begin{cases} -1, if\ |\tilde{n}_1| < |\tilde{n}_2| \\ +1, if\ |\tilde{n}_1| > |\tilde{n}_2| \end{cases} \qquad s_2 = \begin{cases} -1, if \to n_{11} < n_{22} \\ +1, if \to n_{11} > n_{22} \end{cases} \qquad n_{22} = \sqrt{n_{sub}^2 + k_{sub}^2}$$

$$S_{12} = \sqrt{[(1-n_{film})^2 + k_{film}^2][(1+n_{film})^2 + k_{film}^2][(n_{film}-n_{sub})^2 + (k_{film}-k_{sub})^2][(n_{film}+n_{sub})^2 + (k_{film}+k_{sub})^2]}$$

$$A = (n_{sub}^2 + k_{sub}^2 + 1)\cosh(2\alpha_2 d_2) + 2n_{sub}\sinh(2\alpha_2 d_2),$$

$$B = (n_{sub}^2 + k_{sub}^2 + 1)\sinh(2\alpha_2 d_2) + 2n_{sub}\cosh(2\alpha_2 d_2),$$

$$\varphi_{\pm} = \arctan\left[\left(\frac{B}{A}\right)\tan(s_2\varphi_2)\right] \pm s_1\varphi_1$$

$$M = s_1 s_2 S_{12}\sqrt{(A\cos[s_2\varphi_2])^2 + (B\sin[s_2\varphi_2])^2}$$

$$a_{\pm} = (1 + n_{film}^2 + k_{film}^2)(n_{film}^2 + k_{film}^2 + n_{sub}^2 + k_{sub}^2)A \pm 4n_{film}(n_{film}n_{sub} + k_{film}k_{sub})B$$

$$b_{\pm} = 2[(1 + n_{film}^2 + k_{film}^2)(n_{film}n_{sub} + k_{film}k_{sub})B \pm n_{film}(n_{film}^2 + k_{film}^2 + n_{sub}^2 + k_{sub}^2)A]$$

$$L_{\pm} = a_{\pm}\cosh(2\alpha_1 d_1) + b_{\pm}\sinh(2\alpha_1 d_1)$$

$$T = \frac{16(n_{film}^2 + k_{film}^2)(n_{sub}^2 + k_{sub}^2)}{L_+ + M\cos(2\beta_1 d_1 - \varphi_+)} \tag{6.15}$$

$$R = \frac{L_- + M\cos(2\beta_1 d_1 - \varphi_-)}{L_+ + M\cos(2\beta_1 d_1 - \varphi_+)} \tag{6.16}$$

існування швидких осциляцій (рис. 6.6) на експериментальних кривих спектрів пропускання та відбивання для прикладу представлених на рис. 6.6

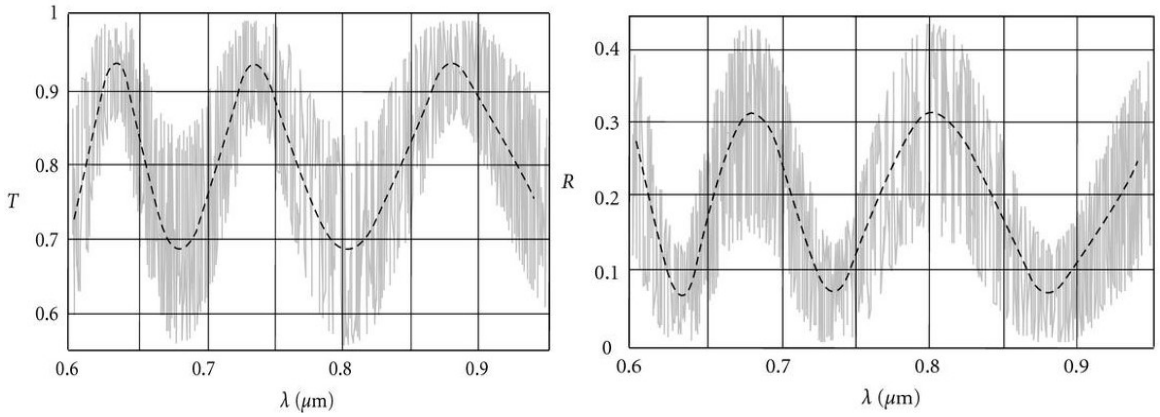


Рис. 6.6. Спектри пропускання T та відбивання R на плівках Ta_2O_3 осаджених на кварцовому склі розрахованих з точних виразів роботи [256].

штрих пунктиром. Такі осциляції є наслідком інтерференцією електромагнітної хвилі в об'ємі скляної плоскопаралельної підкладки. На практиці швидкі осциляції не спостерігаються. Основною причиною відсутності останніх на експериментальних кривих є неможливістю реєстрації їх спектрофотометром. Оскільки любий прилад, такого класу, усереднює вхідний сигнал. На практиці спектрофотометри реєструють певний інтервал хвиль ($\lambda + \Delta\lambda < \lambda < \lambda + \Delta\lambda$), а не одну монохроматичну хвилю

(в силу своїх фізичних обмежень), тому на практиці можна користуватись усередненими рівняннями (6.23) та (6.24). Інтерференційний підхід також був використаний в [255], в якому поглинаюча плівка знаходиться на прозорій діелектричній, слабо-поглинаючій підкладці, то у випадку багато кратного відбивання променів світла в плівці металу матимуть хід (рис. 6.7).

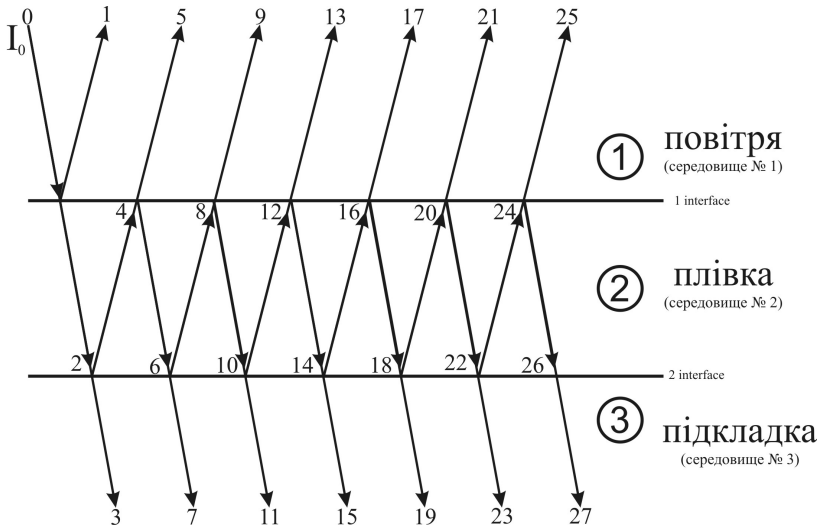


Рис. 6.7. Рух променів в плоско-паралельній плівці металу осадженій на підкладці нескінченної товщини (відбитими променями від границі скляна підкладка-повітря нехтується).

Промені, які відбилися від системи плівка-підкладка позначені числами 1,5,9,13,17,21,25 та інші, а пройшовші відповідно 3,7,11,15,19,23,27 та інші, в результаті сумарні інтенсивності коефіцієнта відбивання є $R_{123}(\lambda)$ (6.25) і коефіцієнта пропускання $T_{123}(\lambda)$ (6.26):

$$0\ I_0(\lambda)$$

$$1\ R_{12} \qquad 3\ T_{12}T_{23}x$$

$$5\ (T_{12}R_{23}T_{21})x^2 \qquad 7\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})x^3$$

$$9\ (T_{12}R_{23}T_{21})(R_{21}R_{23})^1x^4 \qquad 11\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})^2x^5$$

$$13\ (T_{12}R_{23}T_{21})(R_{21}R_{23})^2x^6 \qquad 15\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})^3x^7$$

$$17\ (T_{12}R_{23}T_{21})(R_{21}R_{23})^3x^8 \qquad 19\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})^4x^9$$

$$21\ (T_{12}R_{23}T_{21})(R_{21}R_{23})^4x^{10} \qquad 23\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})^5x^{11}$$

$$25\ (T_{12}R_{23}T_{21})(R_{21}R_{23})^5x^{12} \qquad 27\ (T_{12}T_{23})(R_{21}R_{23})^6x^{13}$$

$R_{123}(\lambda) = R_{12} + (T_{12}x)(R_{23}x)(T_{21}) + (T_{12}x)(R_{23}x)(R_{21}x)(R_{23}x)(T_{21}) + (T_{12}x)(R_{23}x)(R_{21}$

$R_{23}x^2)^2(T_{21}) + ... = R_{12} + (T_{12}R_{23}T_{21})\sum_{p=1}^{p=\infty} x^{2p}(R_{21}R_{23})^{p-1} = R_{12} + \frac{(T_{12}R_{23}T_{21})x^2}{1-R_{21}R_{23}x^2}$;

$$R_{123}(\lambda) = R_{12} + \frac{(T_{12}R_{23}T_{21})x_2^2}{1-R_{21}R_{23}x_2^2}. \qquad (6.17)$$

$T_{123}(\lambda) = (T_{12}x)(T_{23}) + (T_{12}x)(R_{23}x)(R_{21}x)(T_{23}) + (T_{12}x)(R_{23}R_{21}x^2)^2(T_{23}) + ...$

$= (T_{12}T_{23})\sum_{p=1}^{p=\infty} x^{2p-1}(R_{21}R_{23})^{p-1} = \frac{(T_{12}T_{23})x}{1-R_{21}R_{23}x^2}$;

$$T_{123}(\lambda) = \frac{(T_{12}T_{23})x_2}{1-R_{21}R_{23}x_2^2} \qquad (6.18)$$

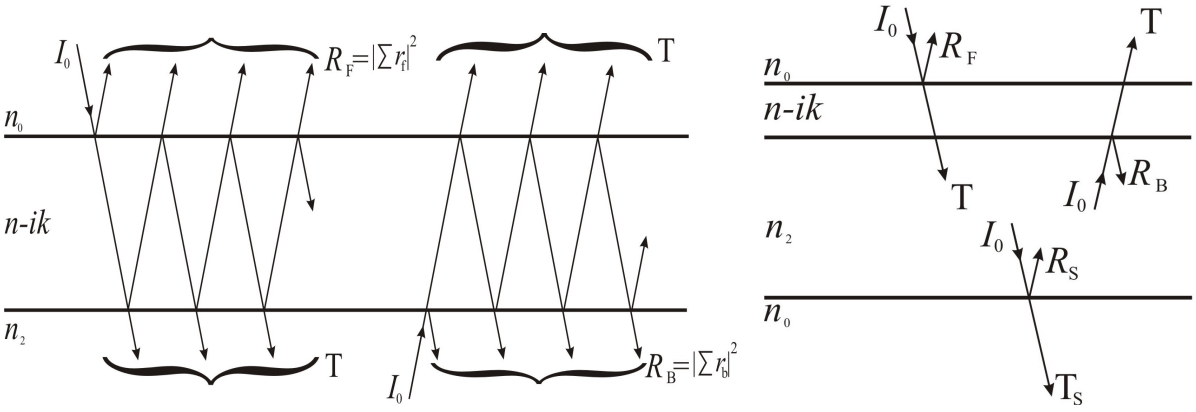
де $x_2 = \exp(-\alpha_2 d_2) = \exp(-\frac{4\pi}{\lambda}k_2 d_2)$, $R_{12} = \frac{(n_1-n_2)^2+(k_1-k_2)^2}{(n_1+n_2)^2+(k_1+k_2)^2}$,

$R_{21} = \frac{(n_2-n_1)^2+(k_2-k_1)^2}{(n_2+n_1)^2+(k_2+k_1)^2}$, $R_{23} = \frac{(n_2-n_3)^2+(k_2-k_3)^2}{(n_2+n_3)^2+(k_2+k_3)^2}$, $T_{12} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)\frac{4(n_1^2+k_1^2)}{(n_2+n_1)^2+(k_2+k_1)^2}$

$T_{21} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)\frac{4(n_2^2+k_2^2)}{(n_1+n_2)^2+(k_1+k_2)^2}$, $T_{23} = \left(\frac{n_3}{n_2}\right)\frac{4(n_2^2+k_2^2)}{(n_3+n_2)^2+(k_3+k_2)^2}$.

В [229] показано, що однією з причин відмінності експериментальним даним з теоретичними є відхилення поврехневої структури плівки від плоскопаралельного шару, наявністю поверхневих неоднорідностей h. Вплив поверхневих неоднорідностей усереднено спричиняє зменшення коефіцієнта відбивання R поверхні. Це зменшення описує фактор Дебая-Уоллера: $R = R_0\exp(2\pi h/\lambda_\omega)^2$, де R_0 – коефіцієнт відбивання плоскої границі. На основі аналізу цих підходів, можна зробити висновок, що підхід Френеля дозволяє коректно оцінити оптичні постійні тонких плівок металів. Узагальнення цих переваг знайшло відображення в роботі Філіпса [258]. Згідно з яким, плівка металу осаджена на поверхню скляної слабкопоглинальної підкладки ($k_2 = 0$), товщина якої d_{sub} набагато більша за товщину плівки металу ($d_{sub} >> d_{film}$), проте відбивання електромагнітної хвилі від нижньої межі підкладки враховується. Всі контактуючі поверхні є плоскопаралельними, а світловий промінь спрямований по нормалі до поверхні плівки (випадок нормального падіння променя світла). Розв'язок рівнянь Френеля для кожної з поверхонь

дозволяє отримати робочі вирази у формі зручній для розрахунку оптичних констант досліджуваних плівок металів. Філіпс вважав, що поверхня плівки металу, яка контактує з повітрям, є однорідною. Плівка металу являє собою поглинаючу систему, а тому коефіцієнти відбивання від різних контактуючих поверхонь всередині об'єму плівки металу будуть різними (рис. 6.8) [258]. На рис. 6.8 *а* показані випадки падіння електромагнітної хвилі зі сторони плівки та зі сторони скляної підклади. Зауважимо, що коефіцієнт пропускання



а) *б)*

Рис. 6.8 (*а*) *Амплітуди хвиль внаслідок багатократного відбивання всередині плівки та* (*б*) *амплітуди хвиль внаслідок багатократного відбивання хвиль всередині підкладки* [258].

у цих двох випадка буде однаковим T (6.18), а коефіцієнти відбивання різні (R_F та R_B). Якщо експериментально отримати спектральні залежності цих трьох коефіцієнтів, то спектральні залежності оптичних постійних будуть єдиним розв'язкам рівнянь (6.17). Сума амплітуд відбитих хвиль всередині плівки, згідно рис. 6.8(*а*), дозволяє оцінити коефіцієнти відбивання R_F та прозорості T плівки металу [258]:

$$R_F = \frac{R_{FNUM}}{DEN} \qquad R_B = \frac{R_{BNUM}}{DEN} \qquad T = \frac{T_{NUM}}{DEN} \tag{6.19}$$

$$T_{NUM} = 16 n_0 n_2 (n^2 + k^2);$$

$$R_{FNUM} = a_1 e^{2kqd} + b_1 e^{-2kqd} + 2c_1 \cos(2nqd) - 4kd_1 \sin(2nqd);$$

$$DEN = a_2 e^{2kqd} + b_2 e^{-2kqd} + 2c_2 \cos(2nqd) - 4kd_2 \sin(2nqd);$$

$$R_{BNUM} = a_3 e^{2kqd} + b_3 e^{-2kqd} + 2c_3 \cos(2nqd) - 4kd_3 \sin(2nqd);$$

$$a_1 = \left[(n_0 - n)^2 + k^2\right]\left[(n + n_2)^2 + k^2\right]; \qquad a_2 = \left[(n_0 + n)^2 + k^2\right]\left[(n + n_2)^2 + k^2\right];$$

$$b_1 = \left[(n_0 + n)^2 + k^2\right]\left[(n - n_2)^2 + k^2\right]; \qquad b_2 = \left[(n_0 - n)^2 + k^2\right]\left[(n - n_2)^2 + k^2\right];$$

$$c_1 = \left(n_0^2 - n^2 - k^2\right)\left(n^2 - n_2^2 + k^2\right) - 4n_0 n_2 k^2; \qquad c_2 = \left(n_0^2 - n^2 - k^2\right)\left(n^2 - n_2^2 + k^2\right) + 4n_0 n_2 k^2;$$

$$d_1 = \left(n^2 + n_0 n_2 + k^2\right)\left(n_0 - n_2\right); \; d_2 = \left(n^2 - n_0 n_2 + k^2\right)\left(n_0 + n_2\right);$$

$$a_3 = \left[(n_2 - n)^2 + k^2\right]\left[(n + n_0)^2 + k^2\right]; \; b_3 = \left[(n_2 + n)^2 + k^2\right]\left[(n - n_0)^2 + k^2\right];$$

$$c_3 = \left(n_2^2 - n^2 - k^2\right)\left(n^2 - n_0^2 + k^2\right) - 4n_2 n_0 k^2; \; d_3 = \left(n^2 + n_2 n_0 + k^2\right)\left(n_2 - n_0\right);$$

тут $q = 2\pi/\lambda$, де λ – довжина хвилі падаючого світла у повітрі, d – товщина плівки металу. Оцінка повних коефіцієнтів відбивання R_{calc} та пропускання T_{calc} системи “плівка + підкладка” може бути здійснена, якщо врахувати відбивання R_{sub} та пропускання T_{sub} чистої скляної підкладки і підсумувати багатократне відбивання хвиль всередині скляної підкладки та інтерференційні явища в спільній системі “плівка + підкладка”. Кінцеві вирази набудуть вигляду:

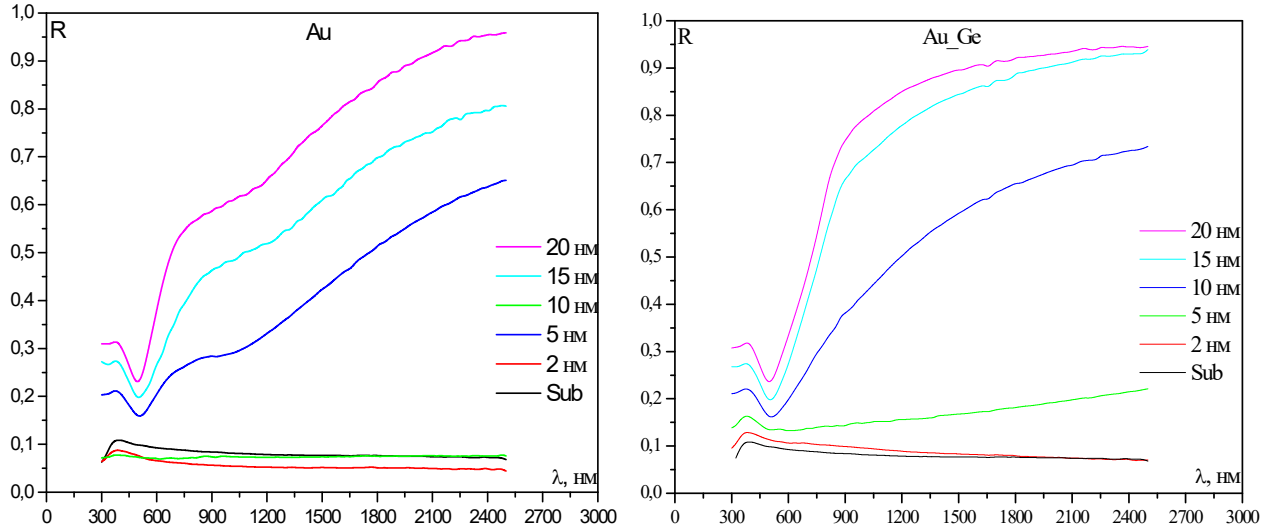
$$R_{calc} = R_F + \frac{T^2 R_{sub}}{1 - R_B R_{sub}}, \qquad T_{calc} = \frac{T T_{sub}}{1 - R_B R_{sub}}. \tag{6.20}$$

Співвдношення (6.20) дозволяють розрахувати показник заломлення n та коефіцієнт екстинції k плівки металу, осадженої на скляну прозору підкладку ($k_2 = 0$) з показником заломлення $n_2 = 1{,}43$, з високою точністю. Алгоритм розвязку рівняння 6.29 базується на розробленому нами підході.

6.3. Обговорення експериментальних результатів плівок Au, Ag, Cu.

Проаналізуємо результати дослідження спектрів відбивання $R(\lambda)$ плівок золота, осаджених на чистій скляній підкладці рис. 6.9 (а) та підкладці попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм рис. 6.9 (б) [259]. Порівняльний аналіз спектрів відбивання плівок золота однакової товщини показує, що для плівок малих товщин (2-5 нм), нанесених на чисту поверхню скла, інтенсивність відбитого світла в досліджуваному

діапазоні довжин хвиль є меншою в порівнянні з даними, отриманими для плівок, осаджених на поверхню підшарів германію.

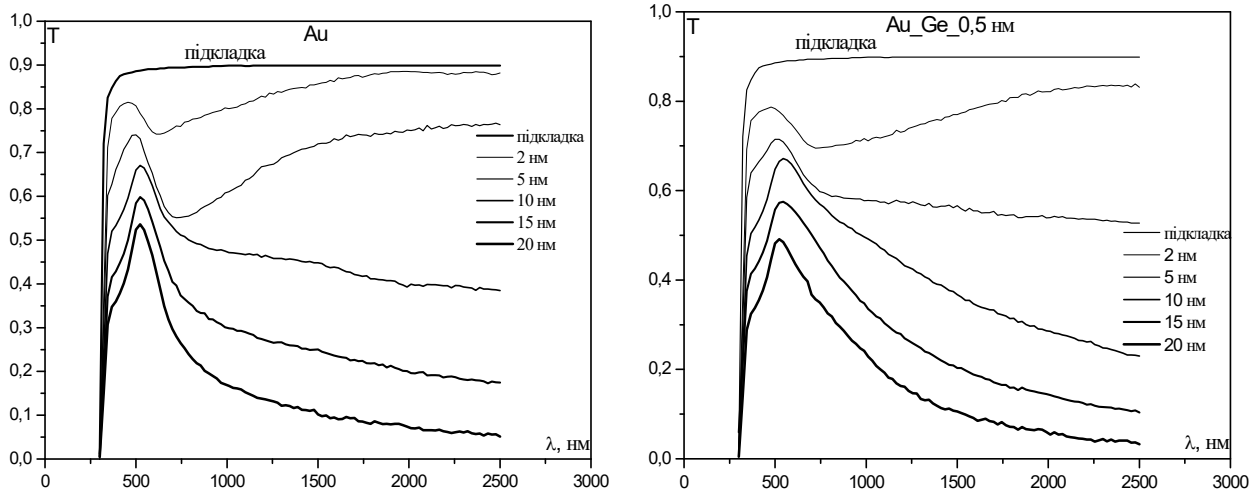


а) *б*)

Рис. 6.9. Спектри відбивання плівок золота різної товщини.
(а) – плівки золота, осаджені на чистій скляній підкладці; (б) – плівки золота, осаджені на скляній підкладці попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм.

Плівки, осаджені на чисту скляну підкладку, слабше відбивають світло в порівнянні з спектром відбивання чистої підкладки. Причиною такої поведінки є особливість структури плівки золота осадженій на чистій скляній поверхні та явищами коалесценції зародків кристалізації металу на початкових стадіях росту плівки металу. Під час конденсації пари золота на скляній підкладці спостерігається явище коалесценції плівки металу, в результаті плівка металу заповнює поверхню підкладки нерівномірно, як по товщині так і по ступеню заповненості поверхні підкладки. Значна частина світлового потоку йде на розсіювання електромагнітної енергії металевими кластерами. Запобігти процесу коалесценції плівки металу, особливо при малих товщинах, можна з допомогою підшарів поверхневоактивних речовин. Тонка плівка германію масовою товщиною 0,5 нм значно послаблюють процеси коалесценції зародків кристалізації та дозволяє формувати металеві системи з підвищеною ефективністю відбивання світла в порівнянні з аналогічними зразками, осадженими на чисту скляну підкладку рис. 6.9 б.

На рис. 6.10 представлено спектральні залежності коефіцієнта пропускання T(λ) плівок золота різної товщини (2 нм, 5 нм, 10 нм, 15 нм, 20 нм), осаджених на чисту скляну підкладку (Рис. 6.10 *а*) та підкладку попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 0,5 нм (Рис. 6.10 *б*). Зауважимо, що спектр пропускання плівок золота залежить від їхньої структури. Зокрема у плівках золота з до-перколяційною структурою (Рис. 6.10 *а* – плівки 2 нм та 5 нм, Рис. 2 б – плівки товщиною 2 нм) в інфрачервоній області довжин хвиль прозорість зростає, що є особливістю не провідних структур. Плівки з післяперколяційною структурою проявляють протилежну поведінку: із зростанням довжини хвилі їхня оптична прозорість зменшується, що характерно для поведінки металевих систем.

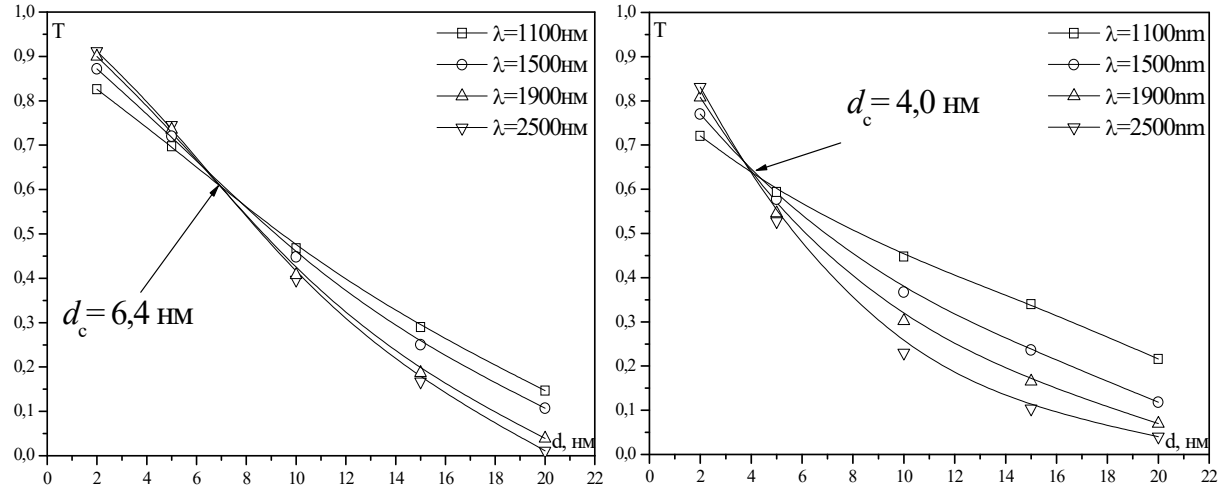


а *б*

Рис. 6.10. Спектри пропускання плівок золота різної товщини:
(а) – плівки золота, осаджені на чисту скляну підкладку;
(б) – плівки золота, осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм;

З метою аналізу результатів спектральних залежностей коефіцієнта пропускання світла в плівках золота та срібла, на рис. 6.11 та рис. 6.111. показано розмірні залежності коефіцієнта пропускання T(λ). Точки перетину кривих відповідних розмірних залежностей оптичної прозорості тонких плівок золота (рис. 6.11 *а* та рис. 6.11 *б*) [265-266] та срібла (рис. 6.12 *а* та рис. 6.12 *б*) , у рамках, так званого ефективного середовища, відповідають критичній товщині перколяційного переходу d_c згідно [21]. 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 германію масовою товщиною 0,5 нм, $d_c = 4$ нм, для плівок срібла зберігається подібне тенденція зменшення d_c від 12,3 нм до 7 нм. В [21] 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. Отриманий результат узгоджується з результатами дослідження оптичного перколяційного переходу, розрахованого з розмірних залежностей електричного опору золотих плівок [217]. В [150] виявлено, що при конденсації пари металу на чисту скляну підкладку $d_c = 5{,}6$ нм, а для аналогічних зразків, осаджених на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм, $d_c = 3{,}6$ нм.

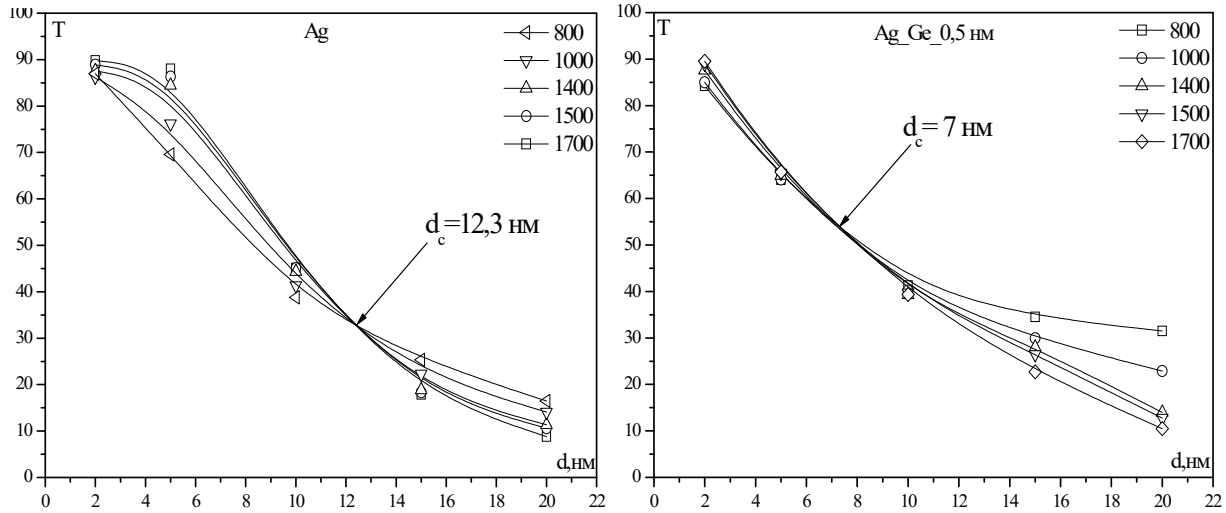


а) *б)*

Рис. 6.11. Розмірні залежності спектрів пропускання плівок золота для різних довжин хвиль: 1100 нм, 1500 нм, 1900 нм, 2500 нм. Точка перетину прямих відповідає масовій товщині перколяційного переходу. (а) – плівки золота, осаджені на чистій скляній підкладці; (б) – плівки золота, осаджені на скляній підкладці попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм;

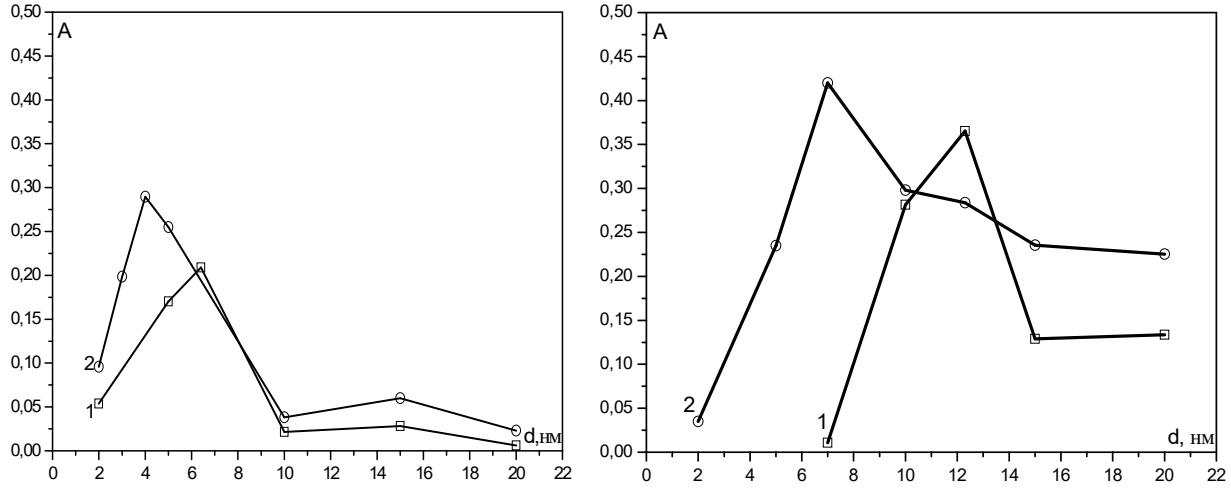
Розмірні залежності оптичного поглинання плівок золота та срібла, осаджених на чистій скляній поверхні (крива 1) і поверхні попередньо покритій підшарами германію (крива 2), розраховані в інфрачервоній області довжин хвиль, подано на рис. 6.13 а та рис. 6.13 б. Розрахунок спектрів поглинання в інфрачервоній області здійснено в наближенні

слабопоглинаючої підкладки [21]. З рисунка видно, що із зростанням товщини плівки металу спостерігається зростання коефіцієнта поглинання до певного максимуму з подальшим різким падінням величини поглинання.



а б

Рис. 6.12. Розмірні залежності спектрів пропускання Т плівок срібла для різних довжин хвиль. Точка перетину прямих відповідає масовій товщині перколяційного переходу плівки срібла d_c. (а) – плівки срібла осаджені на чисту скляну підкладку; (б) – плівки срібла осаджені на скляну підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм;



а) б)

Рис. 6.13 Розмірні залежності поглинання плівок золота(а) та срібла (б), осаджених на чистій скляній підкладці (1) та підкладці попередньо покритій підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (2) для λ = 2410 нм.

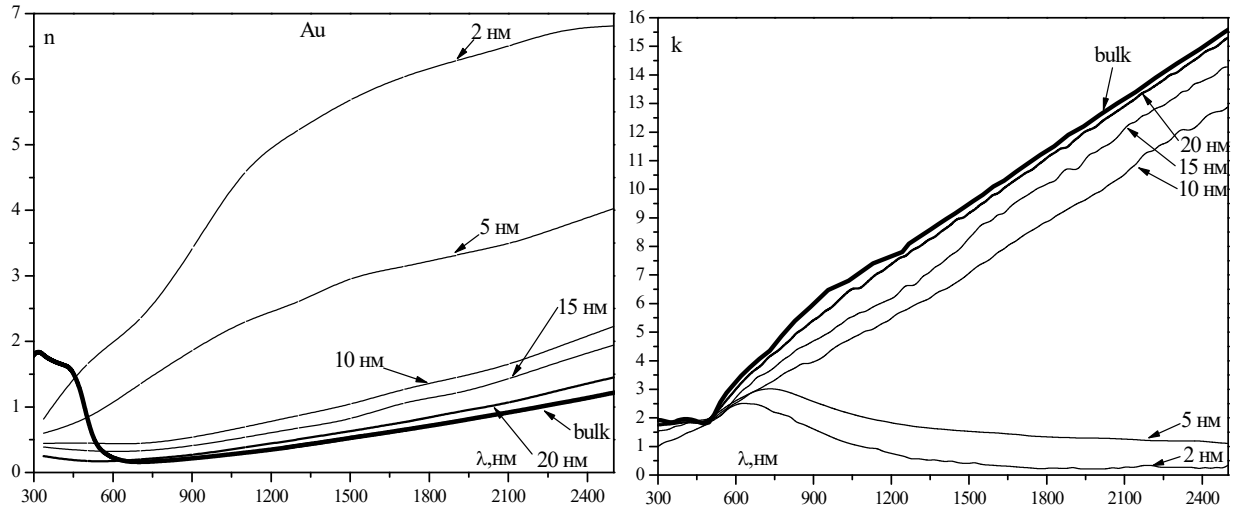
Спостережувана поведінка спектру поглинання може бути обумовлена особливістю структури плівки золота . Зауважимо, що оптичні властивості

диспергованих плівок суттєво різняться від суцільних плівок. Крім того, дисперговані плівки сильніше поглинають світло в околі перколяційного переходу в наслідок плазмооного поглинаня, на відміну від суцільних плівок. Максимум спектру поглинання відповідає перколяційному переходу [21]. До перколяційного переходу плівка металу складається з ізольованих острівців з локалізованою електронною підсистемою, яка в свою чергу є причиною виникнення плазмонного резонансу при її взаємодії з електромагнітним випромінюванням, а це призводить до високої поглинальної здатності несуцільної плівки золота. Чим більша концентрація електронів локалізовано в металевих острівцях, тим вищий показник поглинання світла плівкою. Саме така поведінка спостерігається в плівках золота, осаджених на підшарах германію.

У плівках золота, осаджених на поверхні підшарів германію масовою товщиною 0,5 нм, середні лінійні розміри кристалітів в 1,5 рази менші в порівнянні з розмірами кристалітів в аналогічних зразках, сформованих на чистій поверхні скляної підкладки, що дозволяє створити на поверхні підкладки значно більшу концентрацію ізольованих металевих острівців [150]. В результаті, спостережуваний ефект досягається при менших масових товщинах плівки металу. Плівки золота, осаджені на поверхню підшарів германію, в околі товщини 4 нм володіють більшою поглинальною здатністю, ніж аналогічні зразки, сформовані на чистій поверхні скляної підкладки.

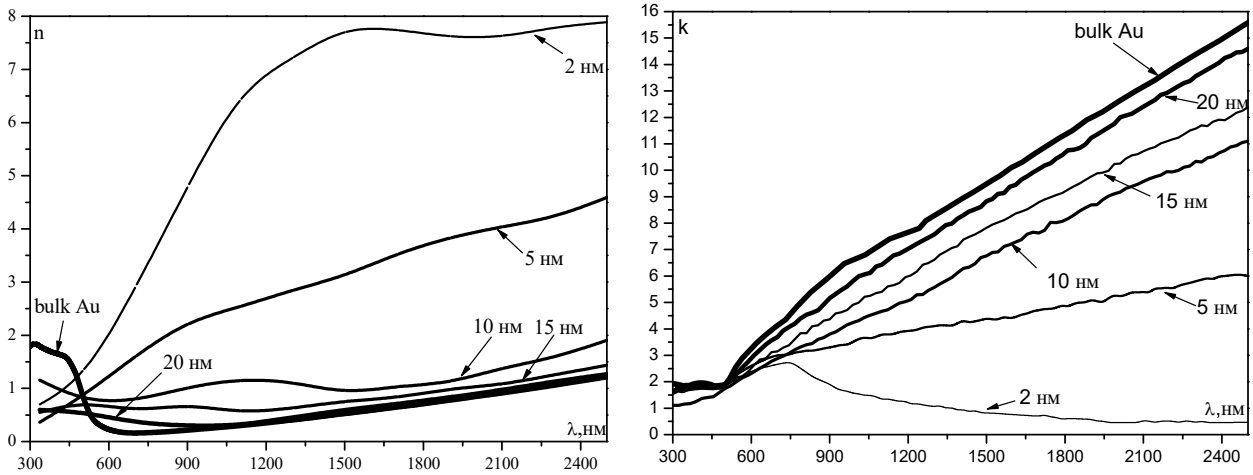
Результати розрахунку спектральних залежностей оптичних коефіцієнтів плівок золота різної товщини ($d = 2$, 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на чистій скляній підкладці та підкладці попередньо покритій підшарами германію товщиною $d_{Ge} = 0{,}5$ нм, наведено на рис. 6.14 та рис. 6.15 відповідно. При розрахунку оптичних констант було знехтувано товщиною плівки германію, оскільки вважалось, що вплив підшару Ge на інтерференційні ефекти нехтовно малий. Вплив підшару германію на

структуру плівок золота суттєво змінив оптичні властивості, зокрема дозволив зменшити перколяційну товщину з d_c = 6,4 нм до d_c = 4 нм [260].



а) *б)*

Рис. 6.14. 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 чисту скляну підкладку.



а) *б)*

Рис. 6.15. 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.

Аналіз спектральних залежностей коефіцієнтів екстинції *k* вказує на принципову відмінність ходу залежностей *k*(λ) в до та післяперколяційній ділянках товщин. З рис. 6.13 (б) видно, що значення *k* 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. 6.14 (б) спостерігається аналогічна поведінка плівок товщиною 2 нм. Зауважимо лише, що швидкості спектрального зростання та падіння k є тим меншими, чим ближче до околу порогу перколяції d_c знаходиться значення товщини плівки металу.

Електронні явища перенесення заряду в металах описуються комплексною діелектричною постійною $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ [260, 244]. Компоненти комплексної діелектричної функції пов'язані з комплексним показником заломлення $\tilde{n} = n + ik$ наступним виразом $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2$, звідки $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ та $\varepsilon_2 = 2nk$. Згідно з моделлю вільних електронів: $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)}$, де $\omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{\varepsilon_L m_0}$, ω_p – плазмонна частота, n_e – концентрація електронів провідності, m_0 – ефективна оптична маса електронів провідності, $\tau = 1/\omega_\tau$ – час релаксації електронів провідності. Відповідно дійсну та уявну компоненти комплексної діелектричної постійної запишемо:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_\tau}{\omega}\frac{\omega_P^2}{\left(\omega^2 + \omega_\tau^2\right)}, \tag{6.21}$$

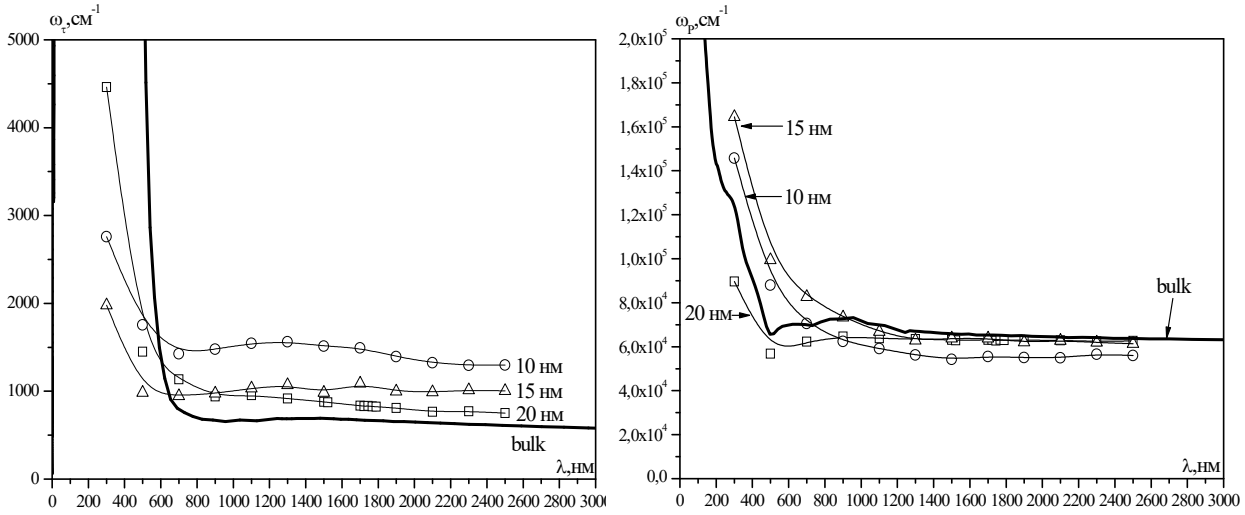
у яких власна поляризація кристалічної ґратки описується дійсною, незалежною від частоти сприйнятливістю χ_L, а $\varepsilon_L = 1 + \chi_L$, яка є характеристикою внеску валентних електронів плівки. Для масивних металевих зразків власна поляризація ε_L близька до одиниці, проте в плівках металів внаслідок впливу розмірного ефекту ситуація дещо інша. Розв'язок рівнянь (6.30) дозволяє розрахувати спектральні залежності кінетичних коефіцієнтів Друде:

$$\omega_\tau = \omega\varepsilon_2/(\varepsilon_L - \varepsilon_1) \text{ та } \omega_p^2 = (\varepsilon_L - \varepsilon_1)(\omega^2 + \omega_\tau^2). \tag{6.22}$$

Результати розрахунку згідно виразів (6.31) подані на рис. 6.16 та рис. 6.17. Згідно моделі вільних електронів, концентрація носіїв струму в масивному золоті становить $n_e = 5{,}9\cdot10^{28}$ м$^{-3}$, при температурі $T = 293$ К, $\rho_0 = 2{,}214\cdot10^{-8}$ Ом·м, відповідно питома провідність при постійному струмі $\sigma_0 = 1/\rho_0 = 4{,}516\cdot10^7$ (Ом·м), звідки $\omega_\tau = \frac{1}{\tau} = \frac{e^2 N_e^{Au}}{\sigma_0 m_e} = \frac{1}{2{,}72\times10^{-14}[c]} = 3{,}67\cdot10^{13}$[с$^{-}$

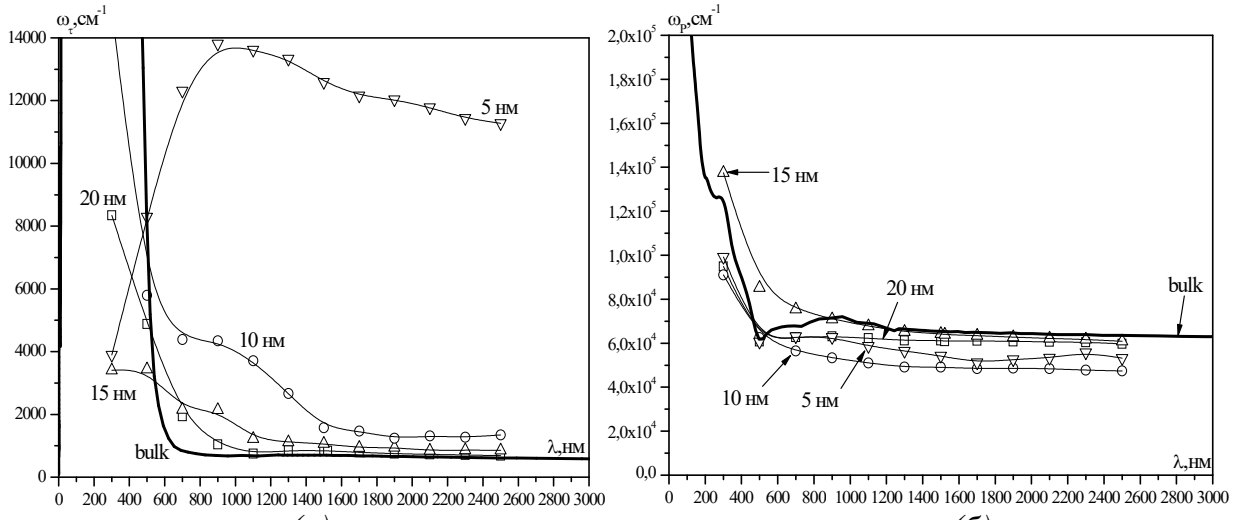
$^{1}] = \quad = \frac{3{,}67\times10^{13}[c^{-1}]}{2\pi c[см\cdot c^{-1}]} = \quad \frac{3{,}67\times10^{13}[c^{-1}]}{1{,}885\times10^{11}[см\cdot c^{-1}]} = 195$ [см$^{-1}$] та $\omega_P = \sqrt{\frac{4\pi N_e^{Au} e^2}{\varepsilon_L m_e}} =$

$1{,}44\cdot10^{11}$ с$^{-1}$ = = 0,766 [см$^{-1}$] [206].



(а) *(б)*

Рис. 6.16. Спектральні залежності частоти зіткнень ω_τ (а) та плазмової частоти ω_P (б) плівок золота, осаджених на поверхню чистої скляної підкладки.



(а) *(б)*

Рис. 6.17. Спектральні залежності частоти зіткнень ω_τ (а) та плазмової частоти ω_P (б) плівок золота, осаджених на поверхню скляної підкладки попередньо покритої підшаром германію 0,5 нм.

Кінетичні коефіцієнти Друде також можна оцінити безпосередньо з оптичних констант досліджуваних плівок металів. Подамо вирази рівнянь (6.31) у вигляді:

$$\frac{1}{\varepsilon_L-\varepsilon_1}=\frac{\omega^2+\omega_\tau^2}{\omega_P^2},\ \text{звідки}\ \frac{1}{\omega^2}\frac{1}{(\varepsilon_L-\varepsilon_1)}=\frac{\omega_\tau^2}{\omega_P^2}\frac{1}{\omega^2}+\frac{1}{\omega_P^2}. \qquad (6.23)$$

Співвідношення (6.23) показує, що залежність $\frac{1}{\omega^2}\frac{1}{(\varepsilon_L-\varepsilon_1)}$ від $\frac{1}{\omega^2}$ є лінійною функцією, як цього вимагає модель вільних електронів. Параметри моделі Друде, розраховано з кута нахилу прямої та положення точки перетину її з віссю ординат. Для зручності перейдемо в шкалу довжин хвиль. Розглянемо вирази (6.23) в близькій інфрачервоній області, де $\omega >> \omega_\tau$. Тоді рівняння (6.23) набудуть вигляду: $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} = \varepsilon_L - \left(\frac{1}{\lambda_p}\right)^2 \lambda^2$. У результаті побудови графіка залежності ε_1 від λ^2[см^2], або (n^2-k^2) від λ^2 в інфрачервоній області, можна розрахувати ω_P, без інформації про механізми розсіювання в плівці. Оскільки ω[см$^{-1}$] = 1/(2πcτ), а ω_P[с$^{-1}$] = 2πc/λ_P, тоді ω_P^2[см$^{-2}$] = 1/ λ_P^2[см^2]. Результати відповідних обчислень приведемо на рис. 6.18, а чисельні дані в Таб. 6.1.

Зауважимо, що коефіцієнти діелектричної функції при перколяційному переході змінюють свій знак, а також досягають мінімального значення, що свідчить про радикальну зміну фізичних властивостей плівок у приперколяційній області товщин.

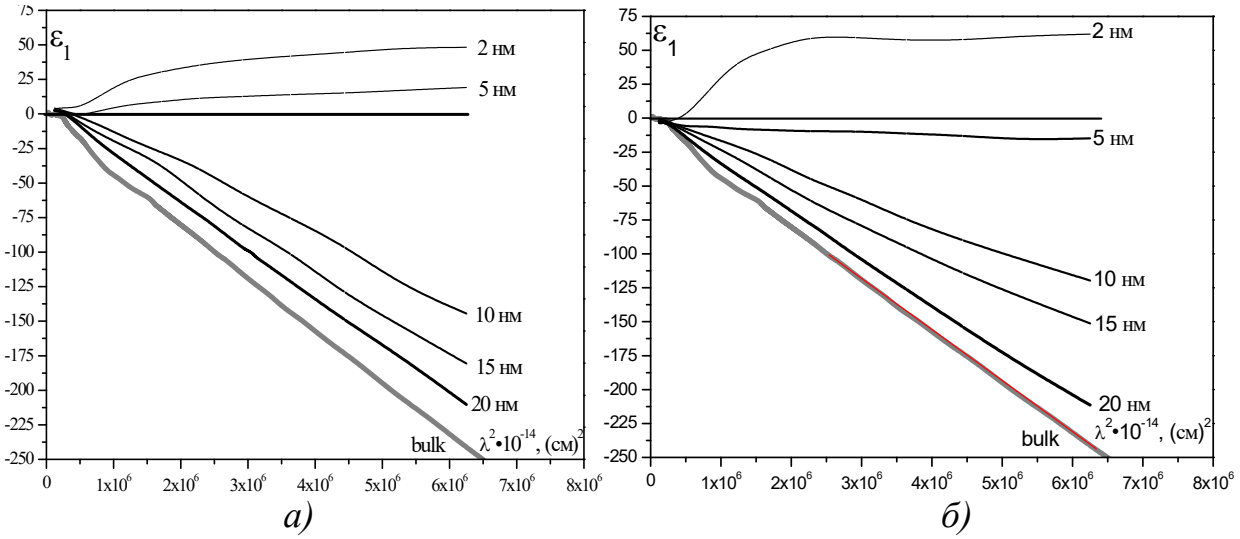
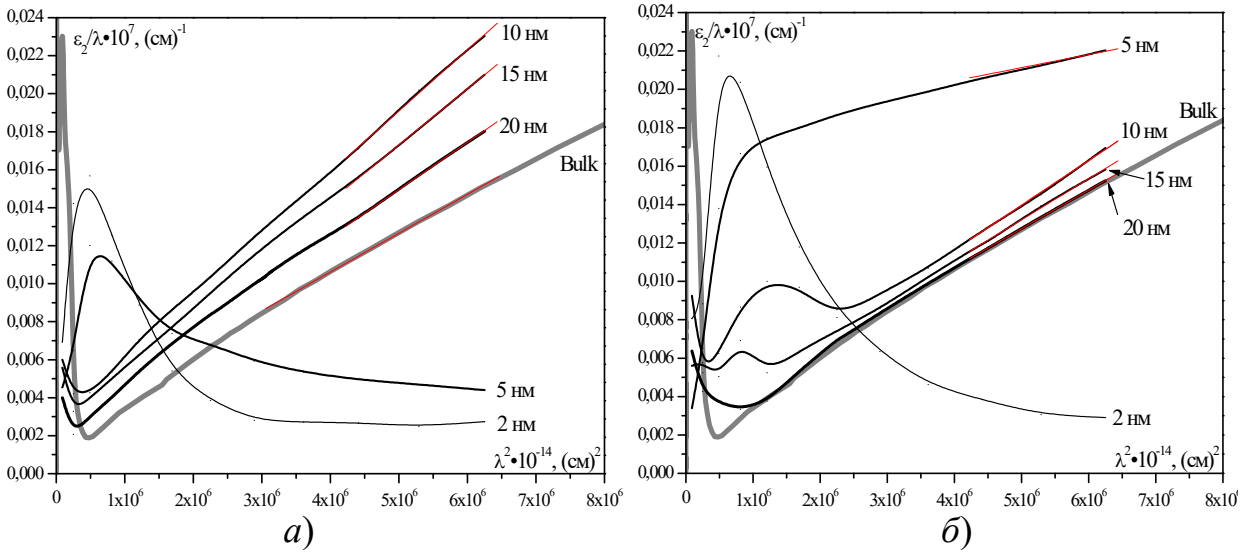


Рис. 6.18. Спектральні залежності дійсної частини діелектричної функції ε_1 плівок золота товщиною (d = 2, 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та на поверхню скляної підкладки попередньо покритої підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

Побудуємо спектральні залежності комплексної складової діелектричної функції (рис. 6.19). Оскільки в ближній інфрачервоній області $\varepsilon_2 = \frac{\omega_\tau}{\omega}\frac{\omega_P^2}{\left(\omega^2+\omega_\tau^2\right)}$, звідки $\varepsilon_2 \approx \frac{\omega_P^2}{\omega^3}\omega_\tau = \frac{\lambda^3[см^3]}{\lambda_P^2[см^2]}\omega_\tau$, чи $\frac{\varepsilon_2}{\lambda[см]} = \frac{\omega_\tau}{\lambda_P^2[см^2]}\lambda^2[см^2] = \omega_\tau\omega_P^2[см^{-1}]\lambda^2[см^2]$. Відподвіно залежність $\varepsilon_2/\lambda = f(\lambda^2)$ дозволить з кута нахилу оцінити добуток $\omega_P^2\omega_\tau$, а отже і розрахувати величину частоти зіткнень електронів в об'ємі плівки металу ω_τ.

Таб. 6.1. Параметри Друде плівок золота, осаджених на чисту поверхню скла та поверхню скла попередньо покриту підшарами германію масовою товщиною 0,5 нм.

Зразки	Чиста скляна підкладка $\omega_P \cdot 10^{-4}$, $см^{-1}$	Скляна підкладка покрита підшаром германію 0,5 нм, $\omega_P \cdot 10^{-4}$, $см^{-1}$
Модель вільних електронів	$7{,}66 \cdot 10^{-5}$ [268]	$7{,}66 \cdot 10^{-5}$ [268]
Масивне золото	6,12 [244]	6,12 [244]
20 нм	6,03	5,76
15 нм	5,71	4,71
10 нм	5,35	4,3
5 нм	-	1,34



а) *б)*

Рис. 6.19. Спектральні залежності уявної частини діелектричної функції ε_2 плівок золота товщиною (d = 2, 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на чисту скляну підкладку (а) та скляну підкладку попередньо покриту підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

Результати розрахунку комплексної складової діелектричної функції представлених на рис. 6.19 подано в таб. 6.2. Аналіз чисельних даних таб. 6.2. вказує на той факт, що частота зіткнень ω_τ в плівці металу в міру зменшення товщини плівки золота зростає, така тенденція проявляється як у плівках золота осаджених на чисту поверхню скла, так і на поверхню скла попередньо покриту підшаром германію. Тому, довжина вільного пробігу носіїв струму *l* у плівках золота у інфрачервоній області довжин хвиль зменшується, що зумовлено впливом розмірного ефекту.

Таб. 6.2.

Параметри Друде комплексної складової діелектричної функції ε_2 для плівок золота.

Зразки	Чиста скляна підкладка ε_2/λ	Чиста скляна підкладка $\omega_\tau \cdot 10^{-2}$[см$^{-1}$]	Скляна підкладка покрита підшаром германію 0,5 нм ε_2/λ	Скляна підкладка покрита підшаром германію 0,5 нм $\omega_\tau \cdot 10^{-2}$[см$^{-1}$]
Модель вільних електронів	-	1,95 [268]	-	1,95 [268]
Масивне золото	$2 \cdot 10^7 \lambda^2$	3,27	$2 \cdot 10^7 \lambda^2$	3,27
20 нм	$2{,}6 \cdot 10^7 \lambda^2$	4,13	$2 \cdot 10^7 \lambda^2$	3,47
15 нм	$3{,}1 \cdot 10^7 \lambda^2$	5,42	$2{,}13 \cdot 10^7 \lambda^2$	4,52
10 нм	$3{,}35 \cdot 10^7 \lambda^2$	6,26	$2{,}33 \cdot 10^7 \lambda^2$	5,42
5 нм	-	-	$0{,}684 \cdot 10^7 \lambda^2$	5,10

Порівняльний аналіз чисельних значень параметрів Друде для чистих зразків металів з [244] показав, що для плівок золота $\omega_P = 6{,}69 \times 10^4$ [см$^{-1}$], а $\omega_\tau = 2{,}92 \times 10^2$ [см$^{-1}$]. В [244] показано, що для плівок золота $\omega_P = 7{,}28 \times 10^4$ [см$^{-1}$], $\omega_\tau = 2{,}15 \times 10^2$ [см$^{-1}$]. Отримані нами результати вказують на факт, що ω_τ в міру зменшення товщини плівки металу зростає, що може бути пояснене впливом внутрішнього розмірного ефекту. При зменшенні товщини плівки металу є тенденція до зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів, а відтак збільшення внеску зерномежового розсіювання у сумарний час релаксації носіїв струму.

6.3. Оптичний питомий опір плівок металів.

Підстановкою ω_P та ω_τ в рівняння (6.26) можна оцінити оптичний питомий опір матеріалу ρ_{opt}, величину якого можна порівняти з питомим опором плівки при постійному струмі. Спектральні залежності ρ_{opt} досліджуваних плівок золота наведено на рис. 6.20, на основі даних рис. 6.16 та рис. 6.17. Аналіз спектральних залежностей ρ_{opt} плівок золота вказує на те, що зменшення товщини плівки металу призводить до зростання оптичного питомого опору плівок металу. Спостережувана поведінка питомого опору, може бути викликана внутрішнім розмірним ефектом. На рис. 6.20 подано розмірні залежності середніх лінійних розмірів кристалітів *D* плівок золота, осаджених на чисту аморфну підкладку (1) та підкладку попередньо покриту підшаром германію 0,5 нм, отриманих з результатів обробки електронографічних та електронно-мікроскопічних досліджень на просвіт плівок золота різної товщини. У досліджуваному діапазоні товщин (d = 2-20 нм) середні лінійні розміри кристалітів *D* плівок золота не проявляють

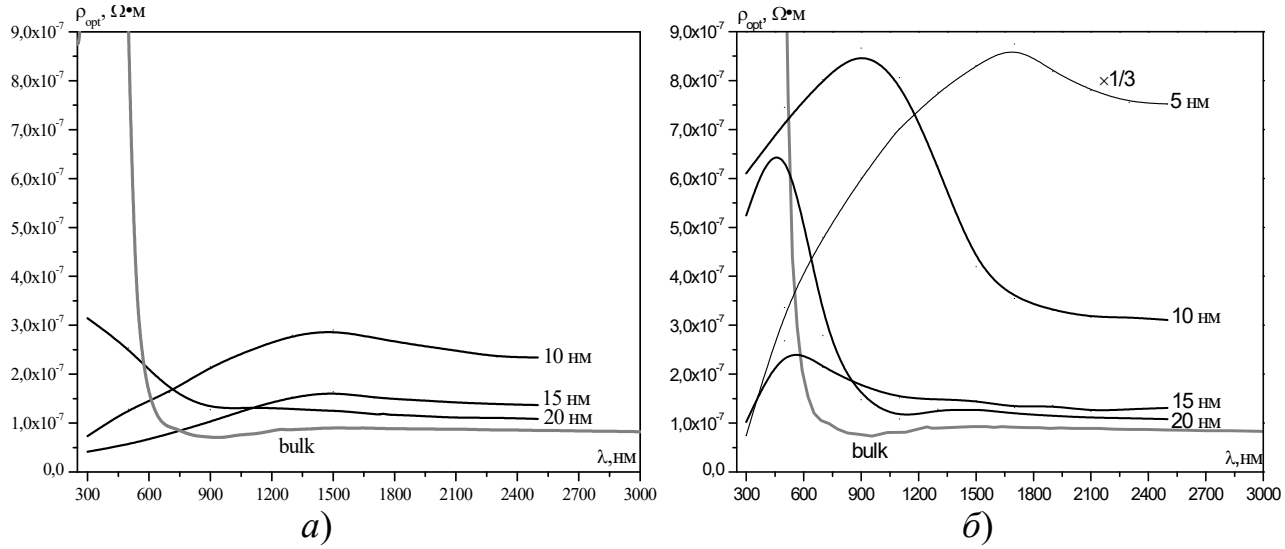


Рис. 6.20. Спектральні залежності оптичного питомого опору $\rho_{opt}(\lambda)$ плівок золота товщиною (d = 5, 10, 15 та 20 нм) осаджених на чисту скляну підкладку (а) та скляну підкладку попередньо покриту підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

сильної розмірної залежності і визначаються умовами зародження і росту на поверхні підкладки. Зокрема, для плівок золота, осаджених на чистій скляній

підкладці, $D \approx 12$ нм, а для плівок золота, осаджених на підкладку попередньо покриту підшарами германію, $D \approx 8$ нм (рис. 6.21) [260].

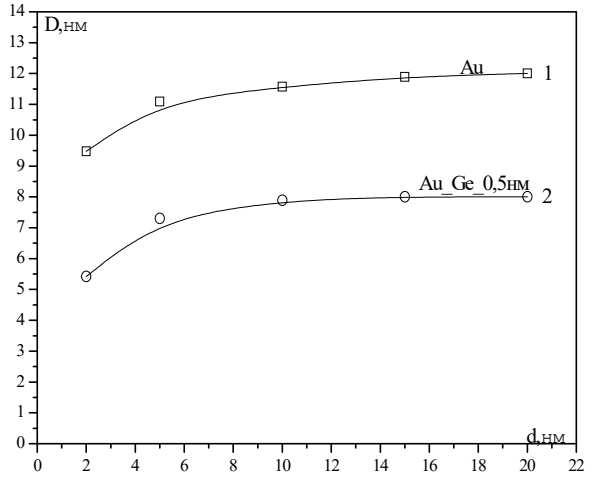


Рис. 6.21. Розмірні залежності середніх лінійних розмірів кристалітів D плівок золота осаджених на чистій вуглецевій підкладці (*1*) *та підкладці попередньо покритій підшаром германію.*

Згідно [270] структура тонкої плівки металу, зокрема розміри частинок полікристалічного зразка в наближенні вільних електронів, впливає на умови перенесення заряду:

$$\omega_\tau^{film} = \omega_\tau^{Bulk} + \nu_F / D, \qquad (6.24)$$

де D – ефективний середній лінійний розмір частинок чи кристалітів, ν_F – швидкість електрона на поверхні Фермі (для золота $\nu_F = 1{,}4\times10^6$ м/с [268]), ω_τ^{Bulk} – частота зіткнень електронів провідності в плівці металу, ω_τ^{film} – частота зіткнень електронів провідності в масивному зразку золота. В рамках даного підходу D можна вважати ефективним розміром кристалітів полікристалічного зразка золота. Якщо вважати, що розсіювання на міжзеренних межах не є 100 % ефективним, тоді розрахункове значення величини D буде більшим за фактичне отримане з аналізу мікроскопічних досліджень структури плівки. У випадку, коли кристаліти володіють внутрішніми дефектами, величина D буде заниженою. Час релаксації τ_0 відповідає макроскопічній характеристиці матеріалу. Згідно моделі вільних електронів, час релаксації τ_0 пропорційній питомій провідності σ_0 при постійному струмі:

$$\tau_0 = \sigma_0 m^*/(n_e e^2), \tag{6.25}$$

тут m^* – ефективна маса електрона, n_e – густина електронів провідності, e – заряд електрона. Згідно [271] співвідношення для спектральної залежності часу релаксації $\tau(\omega)$ можна записати через діелектричну проникність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$:

$$\tau(\omega) = \frac{1 - \varepsilon_r(\omega)}{\varepsilon_i(\omega)\omega}. \tag{6.26}$$

Явища перенесення заряду у зразках монокристалічних відрізняються від кінетичних явищ у полікристалічних зразках. З експерименту відомо, що питомий опір полікристалічного зразка металу є більшим за аналогічну характеристику монокристалічного зразка. Однією з причин є наявність додаткового розсіювання на міжзеренних границях. В 70-і роки була створена модель Маядаса-Шацкеса [54, 55], для опису явища перенесення заряду в полікристалічних, моноблочних за товщиною плівок металів. Згідно [54, 55], існує зв'язок між кінетичними параметрами плівки металу і монокристалічного зразка:

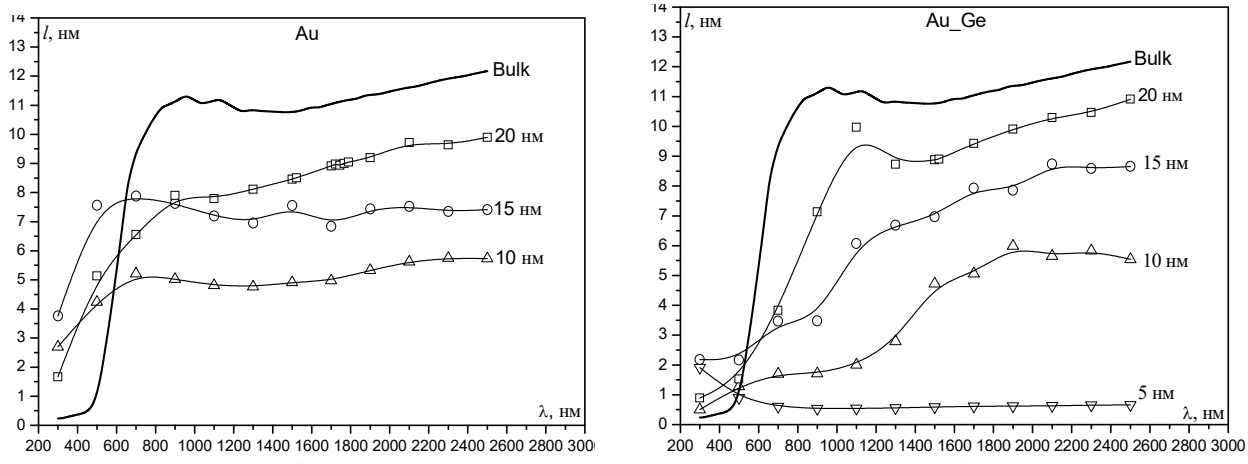
$$\tau_\infty/\tau_0 = \sigma_\infty/\sigma_0 = \rho_0/\rho_\infty = f(a) = 1\text{-}1{,}5a + a^2 - a^3\ln(1+1/a), \tag{6.27}$$

$$a = 2\tau A = \frac{v_F \tau_0}{D}\frac{r}{1-r} = \frac{l_0}{D}\frac{r}{1-r}, \tag{6.28}$$

де $f(a)$ – зерномежова функція Маядаса-Шацкеса [54, 55], τ_∞, σ_∞, ρ_∞ – відповідно час релаксації, питома провідність та питомий опір плівки металу безмежної товщини з моноблочною структурою по товщині, τ_0, σ_0, ρ_0 – відповідно час релаксації, питома провідність та питомий опір монокристалічного зразка, v_F – швидкість на поверхні Фермі, D – середні лінійні розміри кристалітів в плівці металу, l_0 – довжина вільного пробігу в монокристалічному зразку, r – коефіцієнт міжзеренного розсіювання. Подальшим розвитком модельних підходів щодо опису внутрішнього розмірного ефекту є цикл робіт Тельє, Тосе і Пішар [60 - 69]. Для полікристалічних плівок Тельє, Тосе і Пішар отримали наближений вираз:

$$\rho_\infty / \rho_o \cong 1 + 3(\lambda_o / D)\cdot[(1-t)/(1+t)], \tag{6.29}$$

де t – ймовірність міжзеренного тунелювання. Також, згідно з [62], між кінетичними параметрами t і r існує такий зв'язок $r/(1-r) = 2(1-t)/(1+t)$. Зауважимо, що чисельні значення параметрів t і r, розраховані на основі підходів Маядаса-Шацкеса та Тельє-Тосе-Пішара для постійного струму, дуже добре корелюють між собою. Розрахуємо значення довжини вільного пробігу в металевих зразках згідно виразу $l = v_F\tau = v_F/\omega_\tau$, значення v_F для масивного золота становить $1{,}4\times10^6$ м/с [268]. На рис. 6.22 представлено спектральні залежності довжини вільного пробігу електрона в електричносуцільних плівках золота різної товщини (d = 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та підкладку попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, розраховані згідно даних рис. 6.16 (а) та рис. 6.17 (а). Спектральні залежності l в ІЧ області довжин хвиль λ є монотонними, а величина l є меншою за відповідні значення довжини вільного пробігу у масивному зразку (рис. 6.22 *a* (bulk)), що обумовлено відмінністю структури. Аналогічна поведінка спостерігається для плівок золота, осаджених на поверхню германію. Зауважимо, що для електричносуцільної плівки товщиною 5 нм на поверхні підшару германію, середнє значення l становить ~ 0,5 нм.



а) *б)*

Рис. 6.22. Спектральні залежності довжини вільного пробігу електрона l(λ) плівок золота товщиною (d = 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та на скляній підкладці попередньо покритій підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

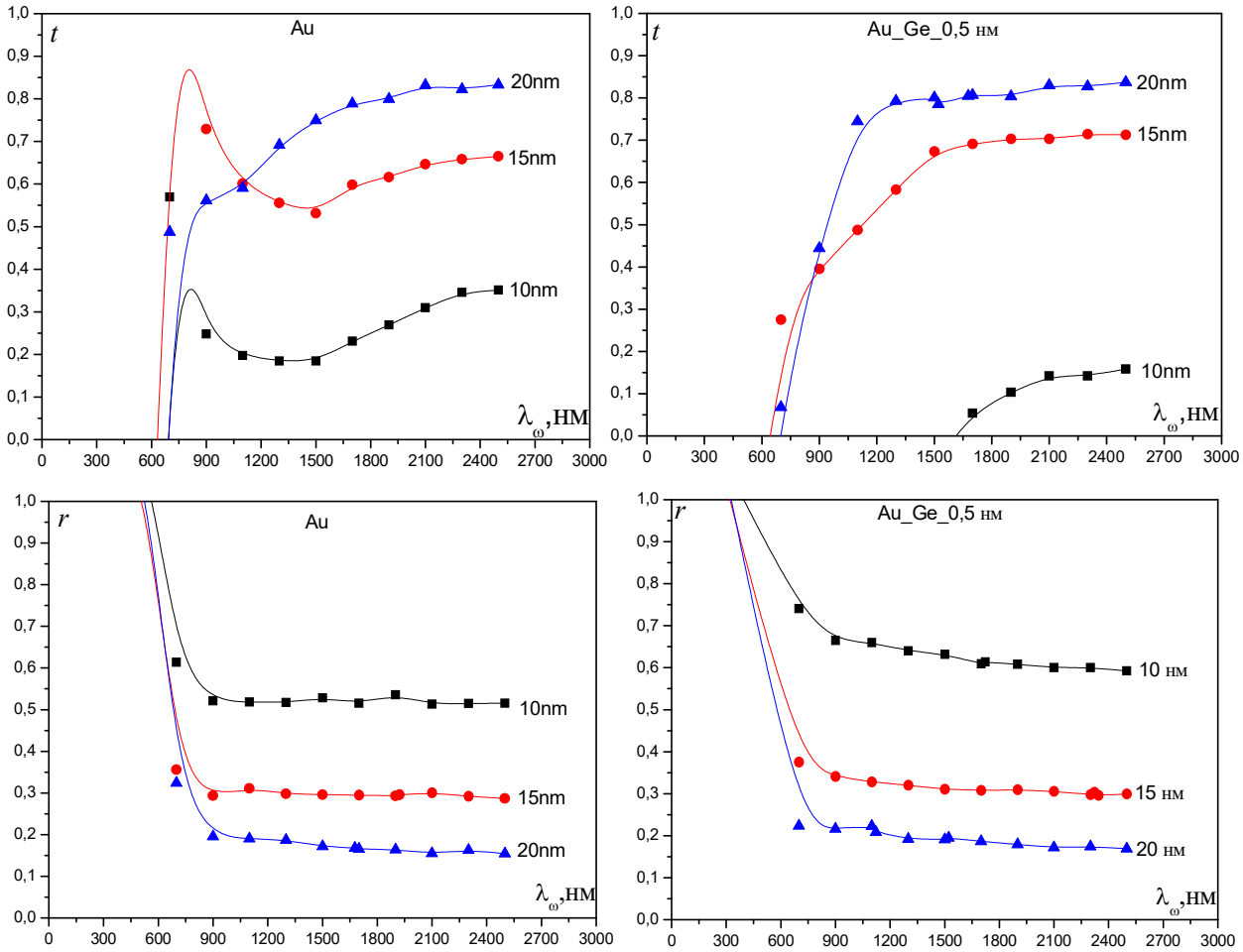


Рис. 6.23. Спектральні залежності коефіцієнта міжзеренного тунелювання t та коефіцієнта міжзеренного розсіювання r плівок золота товщиною (d = 5, 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та поверхню скляної підкладки попередньо покритої підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

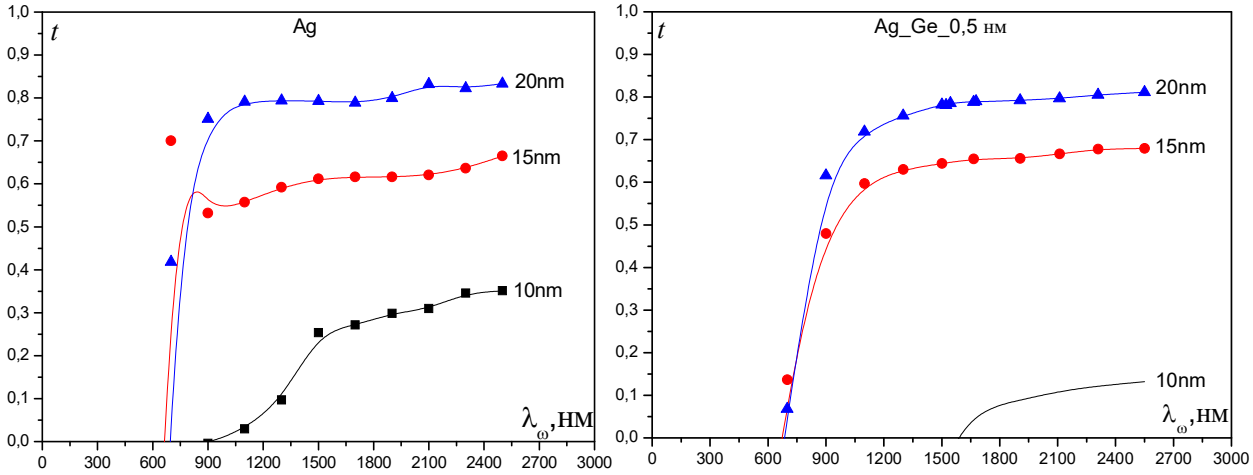


Рис. 6.24. Спектральні залежності коефіцієнта міжзеренного тунелювання t плівок срібла товщиною (d = 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та поверхню скляної підкладки попередньо покритої підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

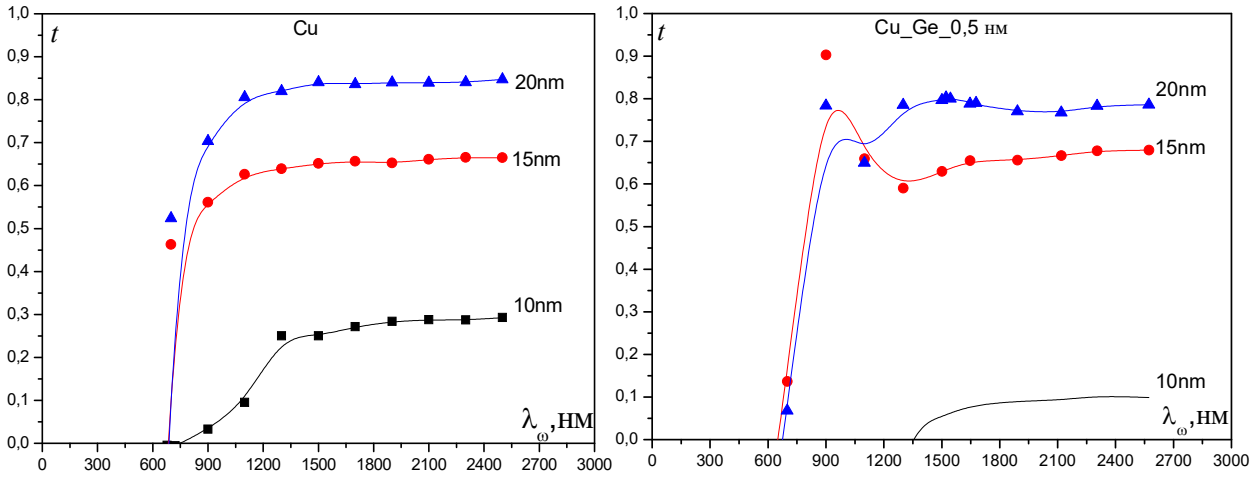


Рис. 6.25. Спектральні залежності коефіцієнта міжзеренного тунелювання t плівок міді товщиною (d = 10, 15 та 20 нм), осаджених на поверхню чистої скляної підкладки (а) та поверхню скляної підкладки попередньо покритої підшаром германію d_{Ge} = 0,5 нм (б).

Згідно виразу (6.44) та даних наведених на рис. 6.20, рис. 6.21 та рис. 6.22, були розраховані значення коефіцієнтів міжзеренного тунелювання та розсіювання у досліджуваних плівках золота. Ці результати показано на рис. 6.23. Порівняльний аналіз спектральних залежностей коефіцієнтів *t* та *r* в плівках золота, осаджених на чисту скляну поверхню і поверхню скла, покриту підшарами германію, вказує на те, що коефіцієнти міжзеренного тунелювання в плівках на чистій скляній поверхні є дещо більшими в порівнянні з аналогічними величинами, отриманими для плівок на поверхні підшарів германію. Спектральні залежності для плівок товщиною більшою за 20 нм в ІЧ області близькі до відповідних значень, отриманих у випадку постійного струму. Для товщин плівок менших за 10 нм значення параметрів міжзеренного переносу радикально змінюються, що може бути причиною впливу структури плівки на умови перенесення заряду. Варто підкреслити, що у плівках золота, осаджених на поверхню підшарів германію спостерігається тенденція до збільшення коефіцієнта міжзеренного розсіювання *r* та зменшення ймовірності міжзеренного тунелювання *t*, що може бути наслідком зменшенням середніх лінійних розмірів кристалітів та зміною умов перенесення заряду на міжзеренних границях внаслідок недосконалості останньої. Якісно подібні закономірності та висновки були

встановлені в плівках срібла (рис. 6.24) та міді (рис. 6.25) [272-275]. Отримані результати добре корелюють з даними інших авторів [275-280].

Показано, що величина товщини плівки d_c, що характеризує оптичний перколяційний перехід, добре узгоджується з аналогічною величиною, що характеризує перколяційний перехід при пропусканні через плівку постійного електричного струму.

Підшари германію зменшують товщину плівки d_c металу, яка відповідає оптичному перколяційному переходу, та зсуває її в область менших товщин.

Виявлено, що поглинальна здатність плівок золота, сформованих на поверхні підшару германію, більша за аналогічну характеристику плівок тієїж товщини, сформованих на чистій поверхні скляної підкладки. Це обумовлено більш дрібнокристалічною структурою плівок золота, сформованих на поверхні підшару германію в порівняні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла, а відповідно більшою концентрацією ізольованих острівців металу.

Розраховано оптичну провідність плівок золота різної товщини та здійснено оцінку вільного пробігу носіїв струму і параметрів їхнього міжзеренного розсіювання та тунелювання. Показано, що на відміну від аналогічних параметрів, розрахованих при протіканні постійного струму, згадані параметри проявляють залежність як від розмірів кристалітів, так і від частоти світла.

Посилання до розділу

[21, 54-55, 60-69, 150, 217, 229, 243-260, 265-268, 270-275]

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертації представлено результати дослідження в умовах надвисокого вакууму впливу розмірного ефекту на структуру та явища перенесення заряду у дрібнокристалічних плівках простих та перехідних металів із наперед заданою структурою, електропровідністю та оптичними властивостями. Керування величиною середніх лінійних розмірів кристалітів D плівках здійснено на основі поєднання методу “замороженої конденсації” пари термічно випаруваного металу, використання поврехневоактивних слабопровідних підшарів (Ge, Sb, Si), які послаблюють явище коалесценції зародків кристалізації металевої фази та і температурної стабілізації свіжонанесеного шару металу в межах першої температурної зони модифікованого підходу Мовчана-Демчишина [4]. З результатів дослідження електричних властивостей плівок металів встановлено взаємозв’язки між особливостями структури плівок та 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. Закономірності поведінки динамічної провідності поснено з допомогою моделей внутрішнього розмірного ефекту.

При спробі трактування експериментальних даних з допомогою відомих теорій розмірних явищ було показано, що розглянуті підходи лише частково придатні для пояснення результатів експерименту. Для подолання невідповідностей теорії з експериментом в роботі запропоновано та обґрунтовано ряд уточнень та доповнень до існуючих моделей класичного та

балістичного розмірного ефекту. В результаті створена узагальнююча модель опису балістичного перенесення заряду в полікристалічних металевих зразках в якій враховано вплив поверхневих неонорідностей на зонну енергетичну будову, що дозволило описати перехід від балістичного до класичного режиму перенесення заряду в після перколяційній області товщин. Оскільки зонна енергетична будова прехідних металів суттєво відрізняється від зонної енергетичної будови передбаченої моделлю Зоммерфельда. В роботі використано модель про незалежний вплив розмірного ефекту на перенесення заряду різними групами носіїв струму, які відповідають різним розмірно залежним енергетичними зонам Фермі металу. Модель різних груп носіїв струму дозволила пояснити зміну знаку терм.-е.р.с S в плівках паладію та дозволили описати розмірнозалежну поведінку кінетичних коефіцієнтів плівок перехідних металів.

Узагальнено аналіз наукових та практичних результатів дисертаційної роботи дозволяє сформулювати наступні висновки:

1. На основі результатів електронно мікроскопічного і електрографічного дослідження на просвіт, СТМ та АФМ дослідженнь структури плівок металів можна стверджувати, що досліджувані плівки простих (Cu, Au, Ag) та перехідних (Mn, Ni, Pd і Cr) металів отриманих з використанням створеної методики препарування є дрібнокристалічними, однорідними, ізотропними в площині плівки шарами металів без домішкових та нерівноважних фаз, кристалічна ґратка яких ідентична кристалічній ґратці масивних металів.

2. Встановлено, що середні лінійні розміри кристалітів D у досліджуваних плівках у площині паралельній підкладці, при вибраному режимі приготування, не залежали від товщини плівки металу. Величина середніх лінійних розмірів кристалітів D задається природою матеріалу, цілеспрямованим вибором товщини підшару поверхневоактивної речовини та температурою підкладки T_s при термостабілізації.

3. Показано, що поверхневоактивні слабопровідні підшари дозволяють зменшувати порогову товщину перколяційного переходу d_c плівки металу,

яка відповідає товщині появи першого каналу провідності з омічним характером перенесенням заряду в порівнянні з відповідною товщиною плівки, сформованої в ідентичних умовах на чистій поверхні діелектрика. Це дало змогу створювати стабільні, електричносуцільні плівки металів масовою товщиною у декілька нанометрів.

4. Встановлено, що величини, які характеризують розміри макроскопічних поверхневих неоднорідностей в області ($d >> \lambda$), розраховані з результатів дослідження електропровідності плівок з допомогою виразів теорії класичного розмірного ефекту Намба та Віссмана добре узгоджуються з результатами прямих СТМ досліджень морфології поверхні плівок металів.

5. Підтверджено, що у дрібнокристалічних плівках простих та перехідних металів ймовірність міжзеренного тунелювання t носіїв струму не залежить від лінійних розмірів зерна D, принаймні, для температурного діапазону 78 – 300 К та інтервалу товщини підшарів поверхневоактивних речовин Δd = 0-8 нм, що узгоджується з передбаченнями теорії внутрішнього розмірного ефекту Тельє - Тоссе - Пішара.

6. Комплексні низькотемпературні (Т = 78-90 К) дослідження питомого опору $\rho(d)$, температурного коефіцієнта опору $\beta(d)$ та термо-е.р.с. $S(d)$ плівок простих (Au, Ag, Cu) на підшарах поверхневоактивних речовин (Ge, Sb, Si) пояснено в рамках теорії класичного розмірного ефекту на основі моделі вільних електронів.

7. У результаті проведеного комплексного дослідження розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів σ та S ультратонких електричносуцільних плівок нікелю та паладію встановлено, що при товщинах плівок більших за (4-5) нм електронна будова шарів ідентична електронній структурі масивних зразків цих металів, тобто формування s – і d – зон у даних плівках завершується в зразках згаданих товщин.

8. Показано, що величина товщини плівки d_c, що характеризує оптичний перколяційний перехід у плівках міді, золота і срібла добре узгоджується та корелює з аналогічною величиною d_c перколяційного переходу,

розрахованого з результатів електричних вимірювань при протіканні постійного струму через плівку. Поглинальна здатність плівок цих металів, сформованих на поверхні підшару германію, більша за аналогічну характеристику плівок тієї ж товщини, сформованих на чистій поверхні скляної підкладки, що обумовлено більш дрібнозернистою структурою конденсатів, сформованих на поверхні підшару германію в порівняні з плівками, сформованими на чистій поверхні скла, а відповідно більшою концентрацією ізольованих острівців металу.

9. З аналізу спектральних залежностей коефіцієнтів міжзеренного розсіювання *r* та тунелювання *t* носіїв струму показано, що в спектральному діапазоні ІЧ довжин хвиль (1000-2500 нм) згадані коефіцієнти проявляють слабку спектральну залежність, а їхні значення задаються лише фізичною природою матеріалу та будовою плівки металу, зокрема залежать від середніх лінійних розмірів кристалітів *D*.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] Venables J. Introduction to Surfaces and Thin Film Processes. *Cambridge U. Press, Cambridge.* 2000. P. 389.

[2] Кукушкин С.А. Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок *Успехи Физических Наук*. 1998. Том. 168, № 10. С. 1083-1116.

[3] Barna P. B., Adamik M. Growth mechanisms of polycrystalline thin films. *Science and Technology of Thin Films*. 1995. P. 1 – 28.

[4] Movchan B. A. Demchishin A. V. Rost i struktura tonkich tverdotelnych plenok. *Phys. Met. Metallogr*. 1969. Vol. 28. P. 83–91.

[5] Ekinci K. L., Valles J. M. Thickness dependence of the morphology of ultrathin quench condensed gold films. *Physical Review B*. 1998. V. 58, № 11. P. 7347-7350.

[6] Мовчан Б.А. Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония. *Физика металлов и металловедение*. 1969. Т.28, вып.4. С. 653-660.

[7] Grovenor C. R., Hentzell H.T., Smith D.A. The development of grain structure during growth of metallic films. *Acta Metall*. 1984. V.32, № 5. P. 773-781.

[8] Майссел Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок. Перевод с англ. под ред Елинсона М. И., Смолко Г.Г. Том 1. М., Сов. Радио. 1977. С. 653.

[9] Ekinci K. L. Valles J.M. Formation of polycrystalline structure in metallic films in the early stages of Zone I growth. Acta Metall. 1998. V.46, №13. P.4549-4557.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 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.

[13] Sondheimer E. H. The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys*. 1952. Vol. 1, № 1. P. 1-42.

[14] Чопра Л.К. Электрические явления в тонких пленках. *М.:Мир*, 1972. 435 с.

[15] Oštádal I., Hill R.M. DC conduction of stable ultrathin Pt films below the percolation threshold. *Phys. Rev. B*. 2001. V.64. P.033404(1-4).

[17] Neugebauer C.A. Webb M.B. Elecrtical Conduction Mechanism in ultrathin evaporated metal films. *J. Appl. Phys*. 1962. V.33. P. 74.

[18] Hövel M. Gompf B., Dressel M. Dielectric Properties of ultrathin films around the percolation threshold. *Phys. Rev. B*. 2010. V.81. P.035402(1-8).

[19] Ding S. Wang X., Chen D.J., Wang Q.Q. Optical percolation and nonlinearity of sputtered Ag island films. *OPTICS EXPRESS*. 2006. V.14, №4. P.1541-1546.

[20] Wagner S. Pundt A. Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model. *Phys. Rev. B*. 2008. V.78. P.155131(1-14).

[21] Smilauer P. Thin metal films and percolation theory. *Contempopary Physics*. 1991. V.32, №2. P.89-102.

[22] Palevski A. Rappaport M.L., Kapitulnik A. Hall coefficient and conduction in a 2D percolation system. *Journal de Physique Lettres*. 1984. V45, №8. P. 367-373.

[23] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Review of Modern Physics*. 1973. V45, №4. P. 574-588.

[24] Lobb C.J. Frank D.J. Percolative conduction and the Alexander-Orbach conjecture in two dimensions. *Phys. Rev. B*. 1984. V. 30. P. 4090(R).

[25] Travěnec I. Critical conductance distribution in various dimensions. *Phys. Rev. B*. 2002. V.65. p.113109.

[26] Dubson M. A. Garland J.C. Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolating networks: square lattice versus random-void continuum. *Phys. Rev. B*. 1985. V.32. P.7621(R).

[27] Smith L.N., Lobb C.J. Percolation in two-dimensional conductor-insulator networks with controllable anisotropy. *Phys. Rev. B.* 1979. V.20. P.3653.

[28] Zabolitzky J.G. Monte Carlo evidence against the Alexander-Orbach conjecture for percolation conductivity. *Phys. Rev. B*. 1984. V.30. P.4077(R).

[29] Halperin B.I., Feng S., Sen P.N. Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Exponents. *Phys. Rev. Lett.* 1985. V.54. P.2391.

[30] Halperin B.I. Feng S., Sen P.N. Transport properties of continuum systems near the percolation threshold. *Phys. Rev. B*. 1987. V.35. P. 197.

[31] Octavio M., Gutierrez G., Aponte J. Conductivity and noise critical exponents in thin films near the metal-insulator percolation transition. *Phys. Rev. B*. 1987. V.36. P. 2461(R).

[32] 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. V.100. P.113709.

[33] Тарасович Ю.Ю. Перколяция: Теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. *М.: Едиториал*. 2002. 112 с.

[34] Ziff R.M. Sapoval B. The efficient determination of the percolation threshold by a frontier-generating walk in a gradient. *J. Phys. A: Math. Gen*. 1986. V.19. L 1169.i

[35] Kapitulnik A., Deutscher G. Percolation Scale Effects in Metal-Insulator Thin Films. *Journal of Statistical Physics*. 1984. Vol.36, №5/6. p. 815-826

[36] Stauffer D. Stauffer Scaling theory of percolation clusters. *Physics Reports*. 1979. V.54, №.1. P.1-74.

[37] Laibowitz R.B., Alessandrini E.I. Cluster-size distribution in Al-$A1_20_3$ films near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*. 1982. V.25, №4. P .2965-2967.

[38] Jacques G.A., Family F., Lam P. M. Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*. 1994. V.50. P.8781.

[39] Landauer R. Electrical conductivity in inhomogeneous media. *AIP Conf. Proc.* 1978. Vol. 40, № 2. P. 1-45.

[40] Lecko L. Htach R. Electrical and optical properties of very thin gold films. International Journal of Electronics. 1994. Vol. 77, Issue 6. P. 989-991.

[41] Thierry R., Bernard S. A microscopic theory of the reflection properties of metal-insulator composite films. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1993. Vol. 193, Issue 1. P. 79-104.

[42] Broadbent S.R., Hammersley J. M. Percolation processes. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1957. V.53, №3. P. 629-641.

[43] Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Proc. Cambridge Philos. Soc*. 1938. Vol. 34, № 1. P. 100-108.

[44] MacDonald D. K. C., Sarginson K. Size effect variation of the electrical conductivity of metals. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1950. Vol. 203. P. 223-240.

[45] Стасюк З.В. Лопатинський А.І. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2001. Т.2, №4. С. 521 - 541.

[46] Lucas M.S.R. Surface scattering of conduction electrons in gold films. *Appl. Phys. Lettv*. 1964. Vol.4. P.73-76.

[47] Lucas M.S.R. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike Surfaces. *J.Appl. Phys*. 1965. Vol.36, №5. P. 1632-1635.

[48] Greene R.F., O'Donnel R.W. Scattering of conduction electrons by localized surface charges. *Phys. Rev*. 1966. Vol.147. P. 599–602.

[49] Грин Р.Ф. Перенос и рассеяние у поверхности кристаллов / В сб. "Поверхностные свойства твердых тел", под ред. М. Грина. *М.: Мир*. 1972. С.104–154.

[50] Займан Дж. Электроны и фононы. *М.: Изд-во иностр. Лит*. 1962. 488 с.

[51] Cottey A.A. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces. *Thin Solid Films*. 1967. Vol.1, №4. P.297–307.

[52] Soffer S.B. Statistical model for the size effect in electrical conduction. *J.Appl.Phys*. 1967. Vol.38, №4. P.1710–1715.

[53] Soffer S.B. Effect of weak surface autocorrelation on the size effect in electrical conduction. *Phys.Rev.B.: Solid State*. 1970. Vol.2. P. 3894–3899.

[54] 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.

[55] 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.

[56] Warkusz F. Electrical conductivity of thin metal films. Size effects. *Acta Physica. Polonica*. 1978. Vol.a54, №1. P. 31–37.

[57] Warkusz F. The size effect and the temperature coefficient of total resistance of thin metal films. *J. Phys. D*. 1978. Vol.11, №14. P. 2035–2041.

[58] Warkusz F. Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects. *Progress in Surface Science*. 1980. Vol.10, №3. P. 287–382.

[59] Warkusz F. Grain boundary electron scattering in the total film conduction model. *Thin Solid Films*. 1979. Vol.62. P. 247–253.

[60] Tellier C.R., Tosser A.J. Size effects in thin solid films. *Amsterdam*: *Elsevier publ. Co*. 1977. P. 310.

[61] 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, №2. P. 189–194.

[62] 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, №7. P. 217-220.

[63] 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. Vol.20, №3. P. 867–872.

[64] Deschacht D., Boyer A. General expression for the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline semi-metal films. *J. of Matterials Science*. 1985. Vol.20, №3. P. 807–811.

[65] 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, №1-2. P. 3–12.

[66] Bedda M., Pichard C.R., Tosser A.J. Numerical approximations for transport parameters in the framework of multidimensional conduction models. *Journ. Mat. Sci*. 1986. Vol.21. P. 1405–1412.

[67] 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. V.6, №9. P. 1107–1109.

[68] 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. V.4, №5. P. 585–588.

[69] Tellier C.R., Tosser A.J., Boutrit C. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model. *Thin Solid Films*. 1977. V.44. P. 201–208.

[70] Ухлинов Г.А., Коссаковская З.Я. Электропроводность поликристалических обазцов металлов с формразмерной структурой. *ФММ*. 1983. Том.55, №1. С. 61-64.

[71] Абросимов А.М., Егоров Б.Н., Лидоренко Н.С. Размерный эффект коэффициентов переноса в текстурированых пленках висмута, выращенных на полимерных подложках. *Теплофиз.выс.темп*. 1974. Т.17,№3. С. 531-536.

[72] Namba Y. Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface. *Jap.J.Appl.Phys*. 1970. Vol.9. P. 1326–1329.

[73] Finzel H.U., Wissman P. The d^3 law describing the thickness dependence of the electrical resistivity of rough metal films. *Annalen der Physik*. 1986. Folge 7, Band 43, Heft 1/2. S. 5-10.

[74] Wissmann P., Finzel H. U. Electrical Resistivity of Thin Metal Films. *Springer Tracts in Modern Physics*. 2007. Vol. 223. P. 128.

[75] Стасюк З.В. Явления переноса в металлических пленках с учетом поверхностного и зернограничного рассеяния. *II Всесоюзная конференция по физике и технологии тонких пленок. Тез.докл. Ивано-Франковск*. 1984. Ч.1. С. 17.

[76] Стасюк. З.В. Размерный эффект в электропроводности металлических пленок с учетом неоднородности толщины слоя и зернограничного рассеяния носителей тока. *УФЖ*. 1986. V.31, №5. С. 742-743.

[77] Стасюк З.В., М.М. Бигун. Явления переноса в тонких металлических пленках неоднородной толщины. *Ред. УФЖ, Киев. Деп. в ВИНИТИ*. 1987. №9018-В87. С. 1-13.

[78] Бигун М.М., Стасюк З.В. Термоэлектрические свойства металлических пленок неоднородной толщины. *Физическая электроника*. 1987. Т.35. С. 31-36.

[79] Стасюк З.В. Электронные явления переноса в тонких металлических пленках. *Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела*. Под ред. акад НАН Украины Н.Г. Находкина. Киев: УМК ВО. 1992. С.212-219.

[80] Дума И.М., Лах К.И., Мельничук Б.Л., Стасюк З.В. Электропроводность тонких пленок ванадия и никеля. *Металлофизика*. 1993. Т.15, №1. С. 60–64.

[81] Stasyuk Z.V. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films. *Journ. Phys. Studies.* 1999. V.3, №1. P. 102-106.

[82] Ledzion J. Electrical conductivity of thin metallic films. *Phys. Stat. Sol. A*. 1988. Vol.107. P. K115-K118.

[83] Bankuti J., Horvath G. Thickness-dependent electrical resistivity of thin rough metal films. *Phys. Stat. Sol. A*. 1989. Vol.111, №1. P. K185-K189.

[84] Hoffmann H. Vancea J. Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films. *Thin Solid Films*. 1980. V.85, №2. P. 147–167.

[85] Patrick A. Lee., Ramakrishnan T.V. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*. 1985. Vol. 57. P. 287-337.

[86] Munoz R., Arenas C., Kremer G., Moraga L. Surface-induced resistivity of $CoSi_2$ films and violations of Mathiessen's rule. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. Vol.15, №3. P. L177–L184.

[87] van Houten H., van Wees B.J., Beenakker C.W.J. Quantume and Classical Ballistic Transport in Constricted Two-Dimensional Electron Gases. *Solid State Sciences*. 1988. Vol. 83. P. 198-207.

[88] Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И. Электронная теория металлов. Монография. Москва. Редакция физико-математической литературы изд-ва "Наука". 1971. 416 с.

[89] Tesanovic Z. Surface scattering effects in quantum transport. *J. Phys. C: Solid State Phys*. 1987. Vol. 20, № 6. P. 829–834.

[90] Tešanović Z., Jarić M., Maekawa S. Quantum transport and surface scattering. *Phys. Rev. Lett*. 1986. Vol. 57, № 21. P. 2760–2763.

[91] Trivedi N.V., Ashcroft N.W. Quantum size effects in transport properties of metallic films. *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38, N. 17. P. 12298–12309.

[92] Сандомирский В.Б. К теории квантовых эффектов в электропроводности полупроводниковых пленок. *Радиотехника и электроника*. 1962. В.7, № 11. С. 1971–1972.

[93] Сандомирський В.Б. Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла. *ЖЭТФ*. 1967. Vol.52, №1. С.158–166.

[94] Fishman G., Calecki D. Surface-induced resistivity of ultrathin metallic films: a limit law. *Phys. Rev. Lett*. 1989. Vol. 62, № 11. P. 1302–1305.

[95] Calecki D. Galvanomagnetic phenomena and surface roughness in thin metallic films. *Phys. Rev*. B. 1990. Vol.42, №11. P.6906–6915.

[96] Calecki D., Fishman G. Surface-limited resisitivity in 2D-semiconductors and 2D-metals: Influence of roughness modeling. *Surf. Sci*. 1990. V.220. P.110–112.

[97] 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, № 14. P. 11581–11585.

[98] 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. V.51, №11. P. 7325-7328.

[99] 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.

[100] Munoz R., Concha A., Mora F., Espejo R. Surface roughness and size effects of thin gold films on mica. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol.61, №7. P. 4514–4517.

[101] Munoz R., Kremer G., Moraga L., Arenas C., Concha A. Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: influence of roughness modeling. *J. Phys: Cond. Matter*. 2000. Vol.12. P. 2903–2912.

[102] Munoz R., Arenas C., Kremer G., Moraga L. Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Influence of the theoretical modelling of electron-surface scattering. *J. Phys: Condens. Matter*. 2000. Vol.12. P. L379–L385.

[103] Munoz R., Finger R., Arenas C., Kremer G., Moraga L. Surface-induced resistivity of thin metallic films bounded by a rough fractal surface. *Phys. Rev. B*. 2002. Vol.66. P. 1–9.

[104] Munoz R.C. Resistivity induced by a rough surface of thin gold films deposited on mica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005. Vol.228. P.163–175.

[105] Munoz R., Ramirez A., Henriquez R., Garcia J., Kremer G., Moraga L. Resistivity, transverse magnetoresistance, and Hall voltage induced by electron-surface scattering on thin gold films deposited on mica substrates under high vacuum. *Phys. Rev. B*. 2006. Vol.74. P.233402–4.

[106] Зурман Р. Катализ. Электронные явления. М.: ИЛ, 1958. 334 с. [8]

[107] Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. М. Л.: Госэнергоиздат. 1962. 400 с.

[108] Югов В.А., Симанович И.М. Паста для получения проводящих покритий на поверхности кераміки, стекла или слюди способом вжигания. Бюлетень изобретения , 1960, №22, изобр. №133568 от 28.IV.60г.

[109] Линс С., Кукук Х. Измеритель толщины пленок, использующий явление сдвига резонансной частоты кварцевого вибратора. *Современная вакуумная техника*. М.: ИЛ, 1963. с. 397-404.

[110] 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.

[111] Sorokin V.M., Konakova R.V., Kudryk Ya.Ya., Zinovchuk A.V., **Bihun R.I.**, Kudryk R.Ya., Shynkarenko V.V. Technique and setup for diagnostics of p-n junction–package thermal resistance in high-power gallium nitride LEDs. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Photoelectronics*. 2012. Vol 15, №2. P. 124–128.

[112] Kudryk Ya. Ya., Shynkarenko V.V., Slipokurov V.S., **Bihun R.I.**, Kudryk R.Ya. Determination of the Schottky barrier height in diodes based on Au–TiB_2–n-SiC·6H from the current-voltage and capacitance-voltage characteristics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2014. Vol. 17, № 4. P. 398–402.

[113] Koman B.P., **Bihun R.I.**, Balitskii O.A. Effect of combined radiation processing on parameters of Si-based MOS transistors. *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2017. Vol. 172, Issu 7-8. P. 600-609.

[114] Спосіб отримання наноплівок міді: пат. 116839 Україна. № a 2016 10435; заявл. 13.10.2016; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. 8 с.

[115] Розанов Л.Н. Вакуумная техника. *М.: Высшая школа*.1990. 320 с.

[116] Кудрик Я.Я., **Бигун Р.И.**, Кудрик Р.Я. Технология изготовления контактов к карбиду кремния. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2013. № 1. С. 25–37.

[117] Кудрик Р.Я., **Бігун Р.І**. Дослідження омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та*

експериментальної фізики ЕВРИКА-2011: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 16-18 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С19.

[118] Кудрик Р.Я., **Бігун Р.І.** Дослідження електрофізичних параметрів омічного контакту до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D36.

[119] Кудрик Р.Я., **Бігун Р.І.** Контактний опір омічних контактів до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С21.

[120] Кудрик Р.Я., **Бігун Р.І.** Особливості формування омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. 113.

[121] Koman B.P., **Bihun R.I.**, Yuzevich V.M., Dzhala R.M. Mechanical and thermodynamics parameters in Si-metal structures for micro- and nanoelectronics. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017*, 23–26 August 2017 p., Lviv, 2017 p. P. 415–416.

[122] Kudryk Ya.Ya., Shynkarenko V.V., Slipokurov V.S., **Bihun R.I.,** Kudryk R.Ya. A comparison of methods for determination of schottky barrier height and ideality factor regarding the contacts based on broad-band semiconductors. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 77.

[123] Батурин В.А., Карпенко А.Ю., Нагорный А.Г., Пустовойтов С.А. Измерение толщины тонких углеродных фольг методом кварцевого резонатора. *Пленочные материалы и покрытия*. 2002. С. 165-168.

[124] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Рябинков А.И. Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в металлической вакуумной системе. *ЖТФ*. 2006. Т.76. Вып. 1. С. 105-114.

[125] Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронноoптический анализ. *М.: Мир*. 1968. 574 с.

[126] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэллан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. пер. с англ. под ред. Утевского Л.М. М.: Мир, 1968. 574 с.

[127] Эндрюс К., Дайсон Д., Киоци С. Электронограммы и их интерпретация. К. Эндрюс. М.: Мир, 1971. 256 с.

[128] Дукаров С.В., Петрушенко С.И., Сухов В.Н., **Бигун Р.И.**, Стасюк З.В., Леонов Д.С. Переохлаждение при кристаллизации тонких слоев сплава Bi + 7 мас.% Sn, находящихся в контакте с кристаллической медью. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 8. Р. 1069–1086.

[129] Нейгебауэр К. А. Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок. *Технология тонких пленок*. [Под ред. Л.Майсела, Р. Глэнга.]. М.: Сов.радио, 1997. Т.2. С. 9–56.

[130] Lewowski T. Surfactant effect of Sb on the growth of Ag films on sapphire substrate. *Appl. Surf. Sci*. 1996. V.93. P. 85–87.

[131] Schroder K., Zhang Le. Unusual low resistivity of sub-nm thick Cr overlayers on Ge substrates. *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. V.183. P. k5–k8.

[132] 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. В.33. С. 328–332.

[133] Бігун Р. І., Стасюк З.В. Вплив сурфактантних субатомних шарів сурми на структуру та електропровідність плівок міді нанометрової товщини. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2005. Т. 6, № 4. С. 572–578.

[134] **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 360–361.

[135] Бігун Р. І. Вплив субмоношарових сурфактантних підшарів германію на перенос заряду в тонких полікристалічних плівках золота. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2006. Т. 7, № 3. С. 446–449.

[136] Бігун Р. І., Куницький Ю.А., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок золота нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2011. Т.9, №2. С. 325-332.

[137] Стасюк З.В., Бігун Р.І., Куницький Ю.А., Колтун Н.С., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок міді нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2011. Т.9, №3. С. 599-605.

[138] Бігун Р. І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на електропровідність та термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок нікелю нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2012. Т. 34, №3. С. 301-308.

[139] Бігун Р. І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність та термо-е.р.с дрібнокристалічних плівок паладію нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2012. Т.34, №4. с. 469-476.

[140] Бігун Р. І., Кравченко О.Є. Вплив германієвих підшарів на перенос заряду в тонких плівках міді. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2004" Тези доповідей, 19-21 травня. Львів, Україна, 2004. С. 135.

[141] Эндрюс К. Дайсон Д., Киоци С. Электроногораммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971. 256 с.

[142] Русаков А.А. Рентенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.

[143] Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972. 300 с.

[144] Вайншейн Б.К. Структурная электронография. М.: Изд. АН СССР, 1956. 314 с.

[145] Dynes R. C., Carno J.P., Rowell J.M. Two-Dimentional Electrical Conductivity in Quench-Condensed Metal Films. *Phys. Rev. Lett*. 1978. V.40, №7. P. 479-482.

[146] Sukanta De., Paul J. K, Philip E. L., Khan U., Coleman J. N. Size effects and the problem with percolation in Nanostructured transparent conductors. *ACS Nano*. 2010. Vol.4, № 12. P. 7064-7072.

[147] Stauffer D. Stauffer Scaling theory of percolation clusters. *Physics Reports*. 1979. Vol.54, №.1. P. 1-74.

[148] 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, № 13. P. 4549-4557.

[149] **Бігун Р. І.**, Бучковська М.Д., Гарилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на формування плівок хрому. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, №2. с. 285-292.

[150] **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. Р. 459 – 468.

[151] Stasyuk Z.V., **Bihun R.I.** Electron transport phenomena in ultra thin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 71–72.

[152] Болеста І., Кушнір О., Кулик Б., Гаврилюх В. Фрактальна структура ультратонких плівок срібла. *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. 2012. Випуск 47. С.130-138

[153] Kaiser N. Review of fundamentals of thin-films growth. Applied Optics. 2002. Vol.41, №16. P. 3053-3060.

[154] **Bihun R.I.**, Kunitsky Yu.A., Stasyuk Z.V. A Charge Transport in Ultrathin Electrically Continuous Metal Films. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2010. Т.8, №1. С. 129-142.

[155] Стасюк З.В., **Бігун Р.І**, Пенюх Б.Р. Електронні явища в ультратонких електричносуцільних плівках металів. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 94–95.

[156] **Бігун Р. І.**, Бучковська М.Д., Пенюх Б.Р., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшару германію на процес перколяції в тонких плівках паладію. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2012. Т.10, №3. С. 505 - 512.

[157] **Бігун Р.І.**, Бучковська М. Д., Колтун Н.С., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на поріг протікання струму в тонких плівках міді. *Металофізика і новітні технології*. 2013. Т.35, № 1. с. 85-93.

[158] **Бігун Р. І.**, Пенюх Б. Р., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню

підшару кремнію субатомної товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т.11, № 2. с. 259 - 267.

[159] **Бігун Р.І.**, Гаврилюх В.М., Коман Б.П., Пастирський Я.А., Стасюк З.В, Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на перенесення заряду в тонких плівках хрому нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 9. Р. 1171 – 1179.

[160] **Бігун Р. І.**, Гаврилюх В. М., Стасюк З. В., Леонов Д. С. Перенесення заряду в полікристалічних плівках Pd нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2016. Т. 38, № 3. Р. 329– 340.

[161] **Бігун Р. І.**, Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Стасюк З. В., Леонов Д.С. Квазікласичне та квантове перенесення заряду в полікристалічних плівках α – Mn нанометрової товщини. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 9. Р. 1203– 1214.

[162] Бучковська М.Д., **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А. Вплив підшарів алюмінію на поріг протікання струму в тонких плівках марганцю. *Фізика і Хімія Твердого Тіла*. 2012. Т.13, №3. С. 781–784.

[163] **Bihun R.I.,** Buchkovska M.D. The effect of underlayers on percolation threshold in copper films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 238.

[164] Prange R. E. Tsu-Wei Nee. Quantum Spectroscopy of the Low-Field Oscillations in the Surface Impedance. *Phys. Rev*. 1968. Vol. 168.– P. 779–786.

[165] Ogrin Yu. F., Lutskii V.N., Arifova M.U., Kovalev V.I., Sandomirskii V.B., Elinson M.I. Temperature Dependence of the Resistivity and of the Hall Coefficient of Size-quantized Bismuth Films. *JETP*. 1968. Vol. 26, № 4. P. 714-718.

[166] Komnik Yu. F., Bukhshtab E.I. Observation of the Quantum and Classical Size Effects i n Polycrystalline Thin Bismuth Films. *JETP*. 1968. Vol. 27, № 1.– P. 34-38.

[167] Jalochwski M., Bauer E., Knoppe H., Lilienkamp G. Experimental evidence for quantum-size-effect fine structures in the resistivity of ultrathin Pb and Pb-In films. *Phys. Rev*. 1992. Vol. 45, № 23. 13607-13614.

[168] Fischer G., Hoffman H. Oscillations of the electrical conductirvity with films thickness in very thin platinum films. *Solid State Comunications*. 1980. Vol. 35. P. 793-796.

[169] Hensel J. C., Tung R.T., Poate J.M., Unterwald F.C. Specular scattering and electrical transport in single-crystal thin films of $CoSi_2$. *Phys. Rev. Lett*. 1985. V.54, № 16. P. 1840–1843.

[170] HAN K.H., LIM Z.S., LEE SUNG-IK. Experimental study of the conductivity exponent in a two-dimensional swiss cheese percolating network. *Physica B*. 1990. vol. 167. P. 185-188.

[171] **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.

[172] **Бігун Р.І.**, Гаврилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Моделювання розмірних залежностей електропровідності ультратонких плівок золота на основі теорій квантового розмірного ефекту. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2015. Т. 37, № 3. Р. 317–326.

[173] **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В., Барабаш М.Ю., Куницький Ю.А. Вплив поверхневого перенесення заряду в тонких металевих плівках на основі неперехідних металів. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2010. Т.1, № 2. С. 128–137.

[174] **Бігун Р.І.**, Бучковська М.Д., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню підшару кремнію субатомної товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т.11, № 2. С. 259– 267.

[175] **Бігун Р.І.**, Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів. *Металофізика і новітні технології*. 2014. Т.36, № 4. С. 531–546.

[176] **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.

[177] Ашкрофт Н., Мермін Н. Фізика твёрдого тела. Т. 1. М.: Мир. 1979. 399 с.

[178] Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М.: Мир. 1971. 470 с.

[179] Панченко О.А. Сологуб С.В. Розмірні явища і поверхневе розсіювання носіїв струму в металах (огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2003. Т.4, №1. С. 7-42

[180] Bergman David J., Stroud D. Physical properties of macroscopically inhomogeneous media. *Solid State Physics*. 1992. V.46. P.147-269.

[181] Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Пастирський Я.А., Стасюк З.В. Квантовий розмірний ефект в електропровідності плівок міді нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2015. Т. 13, № 1. Р. 75–85.

[182] Бігун Р.І., Козак М.М., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А., Кравченко О.Є. Структура та електропровідність ультратонких плівок металів. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т.12, №3. С. 602-605.

[183] Стасюк З.В., **Бігун Р.І.**, Бородчук А.В., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2009. Т.7, №2. С. 529–533.

[184] Бучковська М.Д., **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність дрібнокристалічних плівок міді нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2013. Т.11, № 3. С. 551–564.

[185] Стасюк З.В., **Бігун Р.І.** Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України*: тези доп. конф., м. Київ, 25-27 трав. 2016 р. Київ, 2016. Р. 83.

[186] Бігун Р.І., Стасюк З.В. Перенесення заряду в ультратонких плівках золота. *Металлофізика, новітні технології*. 2008. Т.30, №6. С.795-800.

[187] Tellier C.R. Size effects on thermal properties of thin metal films with rough surfaces. *Active and Passive Electronic Components*. 1990. Vol.14. P.1-16.

[188] Justi E., Kohler M., Lautz G. Uber die differentiale thermokraft dunner metallschichten. *Z. Naturforsch*. Vol.6a, №8. 1951. P.456-459.

[188] **Бігун Р.І.**, Кравченко О.Є., Леонов Д.С., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів германію на субатомної товщини на структуру та низькотемпературну термо-е.р.с. ультратонких плівок золота та міді. *Металофізика і новітні технології*. 2013. Т.35, №5. С.603-609.

[189] Миколайчук Н.А. Панчишин Р.С., Стасюк З.В. О структуре и електропроводности тонких пленок никеля и палладія. *УФЖ*. 1969. Т.14., №5. с.740–745.

[190] Стасюк З.В., Козак М.М., Пенюх Б.Р., Бігун Р.І. Вплив алюмінієвих та германієвих субатомних шарів на перенос заряду в тонких паладієвих плівках. *ФХТТ*. 2002. Т.2, №3. С.418–422.

[191] Stasyuk Z., Kozak M., Penyukh B., Bihun R. The Transition from Quantum to Classical Electron Transport in Palladium Films of Nanometer Thickness. *Journal of Physical Studies*. 2003. Vol.7, №2. P.207–208.

[192] Колтун Н., Пуголь Н., **Бігун Р**. Електричні властивості тонких плівок нікелю. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Евріка-2010"*, 19-21 травня 2010 р. Львів. D 17 с.

[193] Лопатинський А.І., Стасюк З.В. Структура та електропровідність вакуумних конденсатів паладію та нікелю. *Вісник Львівського університету, сер. фізична*. 1998. Вип. 30. С.126–128.

[194] **Bihun R.I.,** Gavrilykh V.M., Kravchenko O.E., Stasyuk Z.V. The electron structure in the transition *d*-metal films of nanomiter thickness. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 256.

[195] Мельничук Б.Л., Лопатинський А.І., Стасюк З.В. Електропровідність і термоелектрорушійна сила тонких плівок паладію, нікелю і молібдену. *Фізичний збірник НТШ*. 1998. В.3. С.124-132.

[196] Лопатинський А.І., Мельничук Б.Л., Стасюк З.В. Фізико-хімічні, структурні та емісійні властивості тонких плівок поверхні твердого тіла. За ред. акад. НАН України М.Г. Находкіна, Запоріжжя. 1995. Кн.1. Вип.2. С.195-218.

[197] Mueller F.M., Freeman A.J., Dimmock J.O., Furdyna A.M. Electronic Structure of Palladium. *Phys. Rev*. 1970. B 1. P.4617.

[198] Панченко О.А. Електропровідність плівок нікелю. *УФЖ*. 1966. Т.11. №10. С.1147-1149.

[199] Міжвідомча наукова рада при Президії НАН України з проблеми "Фізика твердого тіла". Звіт за 2011 рік. НАН, МОН України. Київ. 2012. с.85.

[200] Katrich G.A., Miroshichenko L.S. Photoelectron spectroscopy of discontinuous nickel films. *Thin Solid Fihns*. 1981. 85. P.15–21.

[201] Fedorovich R.D., Naumovets A.G., Tomchuk P.M. Electronic phenomena in nanodispersed thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. № 11. P.9955–9967.

[202] 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.

[203] Fedorov V.D., Zahn P., Mertig I. Manifestation of quantum confinement in transport properties of ultrathin metallic films. *Thin Solid Films*. Vol. 515, №17. 2007. p.6921-6926.

[204] **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота. *ФХТТ*. 2009. Т.10, №2. С.295–298.

[205] Бігун Р.І., Стасюк З.В. Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів. *ФХТТ*. 2009. Т.10, №3. С.586-587.

[206] Boettger J.C., Trickey S.B. Quantum size effects in equilibrium lithium ultrathin layers. *Phys. Rev. B.* 1992. V.45, №3. P.1363–1367.

[207] Boettger J.C. Persistent quantum-size effect in aluminum films up to twelve atoms thick. *Phys. Rev. B*. 1996. V.53. P.13133–13137.

[208] Kurbatsky V.P., Pogosov V.V. Analytical model for the Fermi energy and the work function of thin metallic films. *Vacuum*. 2004. V.74. P.185.

[209] Pogosov V.V., Kurbatsky V.P., Vasyutin .V. Nergetics of metal slabs and clusters: The rectangular-box model. *Phys. Rev. B.* V.71. 2005. P.195410.

[210] Kurbatsky V.P., Pogosov V.V. Analytical model for size oscillations of energy and force characteristics of subatomic metallic slabs. *Fiz. Tverd. Tela*. Vol.46. 2004. p.526.

[211] Schroder K., Nayak S. The effect of germanium overlayers on the magnetization of chromium films. *Phys. Stat. Sol. B*. V.172. 1992. P.679–686.

[212] Schroder K., Zhang Le., Ger W.T. Absolute seebeck coefficients of ultrathin Cr films. *Phys. Stat. Sol. B*. V.181. 1994. P.421–426.

[213] Борзяк П. Г., Катрич Г. А., Кулюпин Ю. А., Томчук П. М. Успехи физических наук. Совещания и конференции. Научная сессия отделения общей физики и астрономии Академии наук СССР (26-27 января 1977 г.). 1977. т. 122, вып. 3. С. 38.

[214] Borziak P. G., Kulyupin Yu.A., Rudakovskaya L.A., Fedorovich R.D. The temperature dependence of electrical conduction in discontinuous gold films. *Thin Solid Films*. 1981. V.81, Iss. 2. P.137–144

[215] Бігун Р.І., Стасюк З.В. Вплив сурфактантних підшарів ґерманію на структуру та електропровідність тонких полікристалічних плівок міді нанометрової товщини. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т.6, №1.С.17–24.

[216] Kwapulinski P., Rasek J., Gierak Z. Scattering of conductivity electrons on grain boundaries in metals. *Phys. Stat. Sol.* 1988. (a)107. p.299–304.

[217] 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, № 2. P.311–331.

[218] Borziak P.G., 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.

[219] Борзяк П.Г. Катрич Г.А., Кулюпин Ю.А., Томчук П.М. Электронные процессы в металлических островковых пленках. Успехи Физических Наук. – 1977. Июль, Том 122. вып. 3, совещания и конференции, научная сессия отделения общей физики и астрономии академии наук СССР (26-27 января 1977 г.)

[220] Borziak P.G. Kulyupin YU.A. , L.A. Rudakovskaya, R.D. Fedorovich Electronics and optics the temperature dependence of electrical conduction in discontinuous gold films. *Thin Solid Films*. №81. 1981. P.137–143.

[221] 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*. №76. 1981. P.359–378.

[222] Borziak P.G., Grigorieva L.K., Nagaev E.L., Nepiiko S.A., Chizhik S.P. Mutual charging of small metallic particles. *Sov. Phys. JETP*. 1990. Vol. 70, № 2. P. 347–352.

[223] 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. In: Physics of Solid Surfaces, ed. by J. Koukal, Elsevier, Amsterdam. 1988. P.123–130.

[224] Katrich G.A., Klimov V.V., Miroshnichenko L.S. Dimensional effect in the electron structure of *d*-metals. *Izv.Akad. Nauk SSSR, ser. Fiz.* 1986. vol. 50. p.1626

[225] Wedler G., Ramesh C. The influence of annealing on the resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 65. P.53–60.

[226] Wedler G. Alshorachi G. The influence of thickness of the resistivity, the temperature coefficient of resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films at 77 K and 273 K. *Thin Solid Films*. 1980. Vol. 74. P.1–16.

[227] Melnichuk B.L. Lopatinsky A.I., Stasyuk Z.V. The Thermoelectric Power in Transition Metal Thin Films. *Phys. Stat. Sol*. 1999. A 171. P.495–500.

[228] Fedorovich R.D., Naumovets A.G., Tomchuk P.M. Hot electrons in nanoparticles: A model of electron and light emission from island metal films. *Physics, chemistry and application of nanostructures, Reviews and short notes to nanomeeting*. 1999. P.145–147.

[229] Fedorovich R.D. Naumovets A.G. Tomchuk P.M. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles. *Physics Reports*. 2000. №328. p.73–179.

[230] **Bihun R.I.,** Buchkovska M.D., Stasyuk Z.V. Quantume charge transport in ultrathin noble metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 255.

[231] Fedorovich R.D. Kiyaev O.E., Naumovets A.G., Tomchuk P.M. Electronic processes in nanocomposite films. *Physics, chemistry and application of nanostructures, Reviews and short notes to nanomeeting*. 2001. p. 273–280.

[232] Бучковська М.Д., Н.В. Пуголь, **Бігун Р.І.**. Перенесення заряду в тонких плівках золота в режимі квантового розмірного ефекту. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С4.

[233] Stasyuk Z.V., **Bihun R.I.** Quantum electron transport in ultra thin metal film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 83-84.

[234] **Бігун Р.І.**, Бучковська М.Д. Квантовий перенос заряду в тонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та*

експериментальної фізики ЕВРИКА-2010: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 19-21 трав. 2010 р. Львів, 2010. С. D 5.

[235] Stasyuk Z.V., **Bihun R.I.** Quantum and Classical Size Effect in "quench condensed" ultrathin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 55–56.

[236] **Бігун Р.І.**, Бучковська М.Д. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 17-19 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. 23.

[237] Stasyuk Z.V., **Bihun R.I.** Quantum and Semi-Classical Electron Transport in Metal Films of Nanometer Thickness. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2015*, Lviv, 26-29 August 2015 p. Lviv, 2015. P. 458-459.

[238] Stasyuk Z.V., **Bihun R.I.** Classical quasi-ballistic and ballistic transport in thin metal films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 35–36.

[239] **Бігун Р.І.,** Бучковська М.Д., Білик Р.С. Явища перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С5.

[240] Бучковська М.Д., **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках міді. *Міжнародна конференція з електроніки Еліт-2011*: тези доп. міжнар. конф., (м. Львів 26 верес. 2011 р.). смт. Чанадієво, 2011. С. 52.

[241] **Bihun R.I.**, Buchkovska M.V., Stasyuk Z.V. Quantum electron transport in ultra thin Cu film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 79.

[242] Бучковська М.Д., **Бігун Р.І.** Вплив поверхневих неоднорідностей на електрону структуру у тонких плівках золота. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D79.

[243] Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 270 с.

[244] El-Kadry N. Free-electron analysis of optical properties of thermally evaporated gold films. *Acta Physica Polonica A*. 1994. Vol. 86. P. 375–383.

[245] Murmann H. Die optischen Konstanten durchsichtigen Silbers. *Zeitschrift für Physik*. 1933. Vol. 80, Isuue 3-4. P. 161–177.

[246] Charton C.. Fahland M. Optical properties of thin Ag films deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. 2003.Vol. 174. 175. P. 181–186.

[247] Laaziz Y. Bennouna A., Chahboun N., Outzourhit A., Ameziane E.L. Optical characterization of low optical thickness thin films from transition and back reflectance measurements. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 372. P. 149–155.

[248] Borgogno J. P.. Lazarides B., Pelletier E. Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films. *Applid Optics*. 1982. Vol. 21, № 22. P. 4020–4029.

[249] Hjortsberg A. Determination of optical constants of absorbing materials using transmission and reflection of thin films on partially metallized substrates: analysis of the new (T, R_m) technique. *Applid Optics*. 1981. Vol. 20, № 7. P. 1254–1264.

[250] del Pozo J. M., Diaz L. Method for the determination of optical constants of thin films: dependence on experimental uncertainties. *Applied Optics*. 1992. Vol. 31, № 22. P. 4474–4481.

[251] Nagendra C. L. Thutupalli K. M. Optical constants of absorbing films. *Vacuum*. 1981. Vol. 31, № 3. P. 141–145.

[252]. Denton R. E., Campbell R. D., Tomlin S. G. The determination of the optical constants of thin films from measurements of reflectance and transmittance at normal incidence. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1972. Vol. 5. P. 852–863.

[253] Tomlin S. G. More formula relating to optical reflection and transmission by thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1972. Vol. 5. P. 847–851.

[254] Laaziz Y.. Laaziz U., Bennouna A., Chahboun N. A., Outzourhit E. L. Optical characterization of low optical thickness thin films from transmittance and back reflectance measurements. *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 372. P. 149–155.

[255] Mousa M. Abdul-Gader J. Comprehensive formulations forthe total normal-incidence optical reflectance and transmittance of thin films laid on thick substrates. *European international journal of science and technology*. 2013. Vol. 2, № 5. P. 214–274

[256] Barybin A. Shapovalov V. Substrate Effect on the Optical Reflectance and Transmittance of Thin-Film Structures. *International Journal of Optics*. 2010. Vol. 2010. P. 1–18

[257] Hemingway D. J., Parker M. R. Numerical evaluation of the optical constants of thin metal films. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1973. Vol. 6. P. 357–362

[258] Phillips R. T. A numerical method for determining the complex refractive index from reflectance and transmittance of supported thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 1983. Vol. 16. P. 489–497.

[259] **Bihun R.I.**, Stasyuk Z.V., Kravchenko O.E., Koltun N.S. Size effect in optical properties of thin metallic Au films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 80.

[260] Бігун Р.І., Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 6. P. 743 – 752.

[261] **Бігун Р. І.**, Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичну провідність тонких плівок золота. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 7. P. 931–953.

[262] **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. Том 15, № 1. P. 15–26.

[263] **Бігун Р. І.**, Стасюк З. В., Строганов О. В., Бучковська М. Д., Д.С. Леонов. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. Т. 40, № 5. P. 601–613.

[264] **Бігун Р.І.**, Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2017. Т. 39, № 9. P. 1173 – 1182.

[265] **Bihun R.I.**, Stroganov O.V. Optical Percolation in Thin Gold Films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 313.

[266] **Bihun R.I.,** Stroganov O.V. Optical properties in thin gold films. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2018*, 27–30 August 2018 p., Kyiv, 2018, P. 693–694.

[267] Johnson P.B., Christy R.W. Optical constant of noble metals. *Physical Review B*. 1972. V. 6, № 12. P. 4370–4379.

[268] CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference of Chemical and Physical Data, 85th ed Edited by David R. Line (National Institute of Standards and Technology) CRC Press LLC: Boca Raton, FL. 2004. 2712 pp. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (12), pp 4542–4542.

[269] Ordal M. A., Robert J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, M. R. Querry. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W. *Applied Optics*. 1985. Vol. 24, № 24. P. 4493 – 4499.

[270] Maaroof A.I., Smith G.B. Effective optical constants of nanostructured thin silver films and impact of an insulator coating. *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 485. P. 198 – 206.

[271] Jiang Y., Pillai S., Green M. Grain boundary effects on the optical constants and Drude relaxation times of silver films. *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 120. P. 233109(12).

[272] Колтун Н., **Бігун Р.** Динамічна провідність тонких срібних плівок. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. А13.

[273] **Бігун Р.І.**, Коплак О.В. Динамічна провідність в тонких плівках срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2014 р. Львів, 2014. С. 141.

[274] **Бігун Р.І.**, Строганов О.В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. конф., м. Львів, 13-15 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. А21.

[275] **Bihun R.I.**, Stroganov O.V. Dynamic conductivity of ultrathin copper and gold films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 257.

[276] Hövel M., Gompf B., Dressel M. Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold. *Physical Review B*. 2010. Vol 81, № 3. P. 035402-8.

[277] Seal K., Nelson Mark A., Ying Z. Charles. Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films. *Physical Review B*. 2003. Vol 67. P. 035318-13.

[278] Sotelo J., Ederth J., Niklasson G. Optical properties of polycrystalline metallic films. *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. P. 195106-8.

[279] Beach R. T., Christy R. W. Electron-electron scattering in the intraband optical conductivity of Cu, Ag, and Au. *Phys. Rev. B*. 1977. Vol 16. P. 5277-5282

[280] Doremus R. H. Optical Properties of Thin Metallic Films in Island Form. Journal of Applied Physics. 1966. Vol 37. P. 2775-2785.

ДОДАТКИ
Перелік основних публікацій за темою дисертації

1. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичні властивості нанорозмірних плівок міді. Металлофизика и новейшие технологии. 2017. Т. 39, № 9. Р. 1173 – 1182.
2. 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.
3. Koman B.P., Bihun R.I., Balitskii O.A. Effect of combined radiation processing on parameters of Si-based MOS transistors. Radiation Effects and Defects in Solids. 2017. Vol. 172, Issu 7-8. P. 600-609.
4. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Леонов Д.С. Вплив підшарів ґерманію на оптичну провідність тонких плівок золота. Металлофизика и новейшие технологии. 2018. Т. 40, № 7. Р. 931–953.
5. Бігун Р. І., Стасюк З. В., Строганов О. В., Д.С. Леонов. Вплив підшарів ґерманію на структуру, електропровідність та оптичні властивості нанорозмірних плівок срібла. Металлофизика и новейшие технологии. 2018. Т. 40, № 5. Р. 601–613.
6. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Строганов О.В., Леонов Д.С. Перколяційний перехід та оптичні властивості тонких плівок золота. Металлофизика и новейшие технологии. 2017. Т. 39, № 6. Р. 743 – 752.
7. Bihun R.I., Kunitsky Yu.A., Stasyuk Z.V. A Charge Transport in Ultrathin Electrically Continuous Metal Films. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2010. Т.8, №1. С. 129-142.
8. Бігун Р.І., Гаврилюх В.М., Коман Б.П., Пастирський Я.А., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на перенесення заряду в тонких плівках хрому нанометрової товщини. Металлофизика и новейшие технологии. 2016. Т. 38, № 9. Р. 1167–1177.
9. Бігун Р.І., Бучковська М. Д., Гаврилюх В. М., Стасюк З. В., Леонов Д.С. Квазікласичне та квантове перенесення заряду в полікристалічних плівках α – Mn нанометрової товщини. Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 9. Р. 1203–1214.
10. Бігун Р.І., Гаврилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Моделювання розмірних залежностей електропровідності ультратонких плівок золота на основі теорій квантового розмірного ефекту. Металлофизика и новейшие технологии. 2015. Т. 37, № 3. Р. 317–326.
11. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Колтун Н.С., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Перехід від квантового до класичного перенесення заряду в плівках золота нанометрової товщини. Металофізика і новітні технології. 2013. Т. 35, № 12. С. 1659–1674.
12. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Леонов Д.С., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів германію на субатомної товщини на структуру та низькотемпературну термо-е.р.с. ультратонких плівок золота та міді. Металофізика і новітні технології. 2013. Т. 35, № 5. С. 603–609.

13. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Колтун Н.С., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на поріг протікання струму в тонких плівках міді. Металофізика і новітні технології. 2013. Т. 35, № 1. С. 85–93.
14. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Пенюх Б.Р., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшару ґерманію на процес перколяції в тонких плівках паладію. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2012. Т.10, № 3. С. 503–509.
15. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність та термо-е.р.с дрібнокристалічних плівок паладію нанометрової товщини. Металофізика і новітні технології. 2012. Т.34, № 4. С. 469–476.
16. Бігун Р.І., Куницький Ю.А., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок золота нанометрової товщини. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2011. Т.9, № 2. С.325–332.
17. Бігун Р.І., Козак М.М., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А., Кравченко О.Є. Структура та електропровідність тонких плівок металів. Фізика та Хімія Твердого Тіла. 2011. Т.12, №3. С.602–605.
18. Бігун Р.І., Стасюк З.В., Барабаш М.Ю., Куницький Ю.А. Вплив поверхневого перенесення заряду в тонких металевих плівках на основі неперехідних металів. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т.1, № 2. С. 128–137.
19. Бігун Р.І., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив поверхневого та зерномежового розсіювання носіїв струму на електропровідність та термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок нікелю нанометрової товщини. Металофізика і новітні технології. 2012. Т.34, № 3. С. 301–308.
20. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевого характеру електропровідності у вакуумних конденсатах міді, нанесених на поверхню підшару кремнію субатомної товщини. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2013. Т.11, № 2. С. 259– 267.
21. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Кравченко О.Є., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів. Металофізика і новітні технології. 2014. Т.36, № 4. С. 531–546.
22. 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.
23. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Пастирський Я.А., Стасюк З.В. Квантовий розмірний ефект в електропровідності плівок міді нанесених на поверхню підшарів кремнію та сурми. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2015. Т. 13, № 1. Р. 75–84.
24. 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. 13, № 3. Р. 459–468.

25. Бігун Р.І., В.М. Гаврилюх, З.В. Стасюк, Д.С. Леонов. Перенесення заряду в полікристалічних плівках Pd нанометрової товщини. Металлофизика и новейшие технологии. 2016. Т. 38, № 3. Р. 329–340.
26. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Гаврилюх В.М., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Вплив підшарів германію на формування плівок хрому. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2016. Т. 14, № 2. Р. 285–292.
27. 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. Том 15, № 1. Р. 15–26.
28. Стасюк З.В., Бігун Р.І., Бородчук А.В., Пастирський Я.А. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2009. Т.7, №2. С. 529–533.
29. Шпак А.П., Бігун Р.І. , Стасюк З.В., Куницький Ю.А. Структура та електропровідності ультратонких плівок міді, золота та срібла. Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології. 2010. Т. 8, № 2. С. 339–388.
30. Стасюк З.В., Бігун Р.І., Куницький Ю.А., Колтун Н.С., Кравченко О.Є. Низькотемпературні електропровідність та термоелектрорушійна сила плівок міді нанометрової товщини. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2011. Т.9, №3. С. 599–605.
31. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Електропровідність дрібнокристалічних плівок міді нанометрової товщини. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2013. Т.11, № 3. С. 551–564.
32. Sorokin V.M., Konakova R.V., Kudryk Ya.Ya., Zinovchuk A.V., Bihun R.I., Kudryk R.Ya., Shynkarenko V.V. Technique and setup for diagnostics of p-n junction–package thermal resistance in high-power gallium nitride LEDs. Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Photoelectronics. 2012. Vol 15, №2. P. 124–128.
33. Кудрик Я.Я., Бигун Р.И., Кудрик Р.Я. Технология изготовления контактов к карбиду кремния. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2013. № 1. С. 25–37.
34. Kudryk Ya. Ya., Shynkarenko V.V., Slipokurov V.S., Bihun R.I., Kudryk R.Ya. Determination of the Schottky barrier height in diodes based on Au–TiB2–n-SiC·6H from the current-voltage and capacitance-voltage characteristics. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2014. Vol. 17, № 4. P. 398–402.
35. Дукаров С.В., Петрушенко С.И., Сухов В.Н., Бигун Р.И., Стасюк З.В., Леонов Д.С. Переохлаждение при кристаллизации тонких слоев сплава Bi + 7 мас.% Sn, находящихся в контакте с кристаллической медью. Металлофизика и новейшие технологии. 2017. Т. 39, № 8. Р. 1069–1086.
36. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В., Пенюх Б.Р., Пастирський Я.А. Вплив підшарів алюмінію на поріг протікання струму в тонких плівках марганцю. Фізика і Хімія Твердого Тіла. 2012. Т.13, №3. С. 781–784.

37. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Межі застосовності теорій квантового переносу в ультратонких плівках простих металів. Фізика і Хімія Твердого Тіла. 2009. Т.10, № 3. С. 586–587.
38. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Електронна структура ультратонких плівок міді та золота. Фізика і Хімія Твердого Тіла. 2009. Т.10, № 2. С. 295–298.
39. Спосіб отримання наноплівок міді: пат. 116839 Україна. № а 2016 10435; заявл. 13.10.2016; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. 8 с.

Перелік додаткових публікацій за темою дисертації

40. Бігун Р.І., Стасюк З.В. Вплив сурфактантних підшарів Sb та Ge на структуру плівок Cu і Au. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 360–361.
41. Стасюк З.В., Бігун Р.І, Пенюх Б.Р. Електронні явища в ультратонких електричносуцільних плівках металів. Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем: матеріали XII-ї між. конф., ч. 1., м. Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р. Івано-Франківськ, 2009. С. 94–95.
42. Бігун Р.І., Бучковська М.Д. Квантовий перенос заряду в тонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 19-21 трав. 2010 р. Львів, 2010. С. D 5.
43. Колтун Н., Пуголь Н., Бігун Р. Електричні властивості тонких плівок нікелю. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 19-21 трав. 2010 р. Львів, 2010. С. D 17.
44. Бучковська М.Д., Н.В. Пуголь, Бігун Р.І.. Перенесення заряду в тонких плівках золота в режимі квантового розмірного ефекту. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С4.
45. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Дослідження омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 16-18 трав. 2011 р. Львів, 2011. С. С19.
46. Бучковська М.Д., Бігун Р.І., Стасюк З.В. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках міді. *Міжнародна конференція з електроніки Еліт-2011*: тези доп. міжнар. конф., (м. Львів 26 верес. 2011 р.). смт. Чанадієво, 2011. С. 52.
47. Bihun R.I., Buchkovska M.V., Stasyuk Z.V. Quantum electron transport in ultra thin Cu film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 79.
48. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum electron transport in ultra thin metal film. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and*

Nanosystems: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 83-84.

49. Bihun R.I., Stasyuk Z.V., Kravchenko O.E., Koltun N.S. Size effect in optical properties of thin metallic Au films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XIII-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 16-21. 2011, Ivano-Frankivsk, 2011. P. 80.

50. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Дослідження електрофізичних параметрів омічного контакту до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D36.

51. Бучковська М.Д., Бігун Р.І. Вплив поверхневих неоднорідностей на електрону структуру у тонких плівках золота. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-19 трав. 2012 р. Львів, 2012. С. D79.

52. Бігун Р.І., Бучковська М.Д., Білик Р.С. Явища перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С5.

53. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Контактний опір омічних контактів до SiC. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. С21.

54. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Electron transport phenomena in ultra thin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 71–72.

55. Колтун Н., Бігун Р. Динамічна провідність тонких срібних плівок. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. А13.

56. Кудрик Р.Я., Бігун Р.І. Особливості формування омічних контактів до карбіду кремнію. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2013*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 15-17 трав. 2013 р. Львів, 2013. С. 113.

57. Бігун Р.І., Коплак О.В. Динамічна провідність в тонких плівках срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 18-20 трав. 2014 р. Львів, 2014. С. 141.

58. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum and Classical Size Effect in “quench condensed” ultrathin metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 55–56.

59. Bihun R.I., Gavrilykh V.M., Kravchenko O.E., Stasyuk Z.V. The electron structure in the transition *d*-metal films of nanomiter thickness. *International*

Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 256.

60. Bihun R.I., Buchkovska M.D., Stasyuk Z.V. Quantume charge transport in ultrathin noble metal films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 255.

61. Kudryk Ya.Ya., Shynkarenko V.V., Slipokurov V.S., Bihun R.I., Kudryk R.Ya. A comparison of methods for determination of schottky barrier height and ideality factor regarding the contacts based on broad-band semiconductors. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 77.

62. Bihun R.I., Buchkovska M.D. The effect of underlayers on percolation threshold in copper films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XIV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 20-25. 2013, Ivano-Frankivsk, 2013. P. 238.

63. Бігун Р.І., Строганов О.В. Динамічна провідність ультратонких плівок срібла. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. конф., м. Львів, 13-15 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. А21.

64. Бігун Р.І., Бучковська М.Д. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках металів. *Міжнародна конференція студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015*: тези доп. міжнар. конф., м. Львів, 17-19 трав. 2015 р. Львів, 2015. С. 23.

65. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Quantum and Semi-Classical Electron Transport in Metal Films of Nanometer Thickness. *International research and practice conference: "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2015*, Lviv, 26-29 August 2015 p. Lviv, 2015. P. 458-459.

66. Bihun R.I., Stroganov O.V. Dynamic conductivity of ultrathin copper and gold films. *International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*: Materials of the XV-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 11-16. 2015, Ivano-Frankivsk, 2015. P. 257.

67. Стасюк З.В., Бігун Р.І. Електронні явища перенесення заряду в нанорозмірних металевих двокомпонентних плівкових системах. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем. Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України*: тези доп. конф., м. Київ, 25-27 трав. 2016 р. Київ, 2016. Р. 83.

68. Stasyuk Z.V., Bihun R.I. Classical quasi-ballistic and ballistic transport in thin metal films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 35–36.

69. Bihun R.I., Stroganov O.V. Optical Percolation in Thin Gold Films. International Conference on Physics and Technology of Thin Films and

Nanosystems: Materials of the XVI-th. conf., Ivano-Frankivsk, May 15-20. 2017, Ivano-Frankivsk, 2017. P. 313.
70. Koman B.P., Bihun R.I., Yuzevich V.M., Dzhala R.M. Mechanical and thermodynamics parameters in Si-metal structures for micro- and nanoelectronics. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2017, 23–26 August 2017 p., Lviv, 2017 p., P. 415–416.
71. Bihun R.I., Stroganov O.V. Optical properties in thin gold films. International research and practice conference: “Nanotechnology and Nanomaterials” NANO-2018, 27–30 August 2018 p., Kyiv, 2018, P. 693–694.

Відомості про апробацію результатів дисертації

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика” (Львів, 2009-2015);
- Міжнародна конференція з електроніки "Еліт" (смт. Чинадієво, 2011);
- ICPTTFN International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2009, 2011, 2013, 2015, 2016, 2018);
- Nanotechnology and nonmaterials “NANO” (Lviv, 2015-2018);
- LUMCOS (2011); International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Lviv, 2015);
- Конференція присвячена 70-річчю від дня заснування Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова, національної академії наук України (Київ, 2016); на щорічних звітних конференціях працівників факультету електроніки та комп’ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.