

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.37.-d, 68.55.J-, 72.10.Fk, 73.23.Ad, 73.25.+i, 73.50.Bk

Структура та електропровідність ультратонких плівок міді, золота та срібла

А. П. Шпак, Р. І. Бігун*, З. В. Стасюк*, Ю. А. Куницький**

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

**Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79000 Львів, Україна*

***Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

Вивчено вплив поверхневого та зерномежового розсіяння носіїв струму на перенесення заряду в плівках Cu, Au та Ag в умовах надвисокого вакууму при тиску залишкових газів $P_0 \leq 10^{-7}$ Па. Досліджено вплив сурфактантних підшарів Sb, Ge та Si на структуру та кінетичні коефіцієнти тонких плівок Cu, Au та Ag. Залежності від товщини шару питомого опору ρ , температурного коефіцієнта опору β в широкому діапазоні товщин ($d = 2\text{--}70$ нм) плівок тлумачаться на основі теоретичних моделей квазикласичних та квантових кінетичних явищ у зразках обмежених розмірів. Виконано розрахунок зонної структури ультратонких плівок Cu, Au та Ag. Виявлено, що для плівок досліджуваних металів товщиною, більшою за 5–6 атомових шарів, зонна енергетична структура близька до зонної енергетичної структури масивного зразка металу. Розмірні залежності електропровідності ультратонких плівок (товщиною 2–8 нм) досліджуваних металів пояснено за допомогою квантових теорій балістичного перенесення заряду. Параметри перенесення заряду в плівках металів розраховано в рамках моделей класичного та внутрішнього розмірних ефектів.

The resistivity ρ and the temperature coefficient of resistivity β dependences on thin films thickness are investigated experimentally. The experiment showed that ρ and β possess size dependence. The experimental results for ρ are interpreted within the scope of the inhomogeneous cross-section polycrystalline-film model size-effect theories. The grain-boundary scattering is explained within the framework of the Mayadas–Shatzkes and Tellier–Tosser–Pichard theories. The electron-transport parameters for thin films are calculated within the scope of the classical size effect. As shown, a value of the coef-

efficient of charge-carrier grain-boundary transmission, t , do not depend on temperature in the range from 78 K to 370 K and surfactants under layers. The average amplitude of one-dimensional surface asperities, h , is estimated by means of the results of electrical measurements and shows good correlation with crystallite-size (D) data. The Sb, Ge or Si surfactant sublayers (of massive thickness less than 6 nm) hasten the Cu, Au and Ag films metallization. The calculations of electronic band structure of Cu, Au and Ag films show that films with thickness more than 5–6 atom layers have the same electronic band structure as bulk metal samples. The experimental results are explained within the framework of the classical and quantum size-effect theories. Generalized conclusion about electron transport in thin metal films for a wide thickness range is made. The ballistic electron transport in ultrathin metal films is explained within the scope of the Fishman–Calecki theory.

Изучено влияние поверхностного и зернограничного рассеяния носителей тока на перенос заряда в ультратонких пленках Cu, Au и Ag в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов, не превышающем $P_{\text{ост}} \leq 10^{-7}$ Па. Исследовано влияние сурфактантных подслоев Sb, Ge и Si на структуру и кинетические коэффициенты тонких пленок Cu, Au и Ag. Зависимости от толщины пленки металла удельного сопротивления ρ и температурного коэффициента сопротивления β в широком диапазоне толщин пленок трактуются с помощью теоретических квазиклассических и квантовых моделей явления переноса заряда в образцах ограниченных размеров. Параметры переноса заряда в металлических пленках вычислены в рамках теорий классического и внутреннего размерных эффектов.

Ключові слова: тонкі плівки, розмірні явища, сурфактантні підшари, кінетичні коефіцієнти, поверхневе та зерномежове розсіяння носіїв струму, балістичне перенесення заряду.

(Отримано 20 березня 2010 р.)

1. ВСТУП

Увага до вивчення фізичних явищ у тонких плівках металів зумовлена їх широким практичним використанням. Тонкі металеві шари є базою електропровідних елементів багатьох пристроїв сучасної мікро- та наноелектроніки, техніки надвисоких частот і оптоелектроніки, швидкий розвиток яких вимагає створення стабільних ультратонких електропровідних плівок металів. Дослідження фізичних властивостей електрично-суцільних металевих плівок мінімальної товщини дозволяє одержувати цінну інформацію про фундаментальні властивості твердих тіл та їх поверхні.

Виготовлення ультратонких електрично-суцільних металевих плівок є складною технологічною задачею, оскільки у разі нанесення плівки металу на діелектричне підложжя сили поверхневого натягу призводять до коагуляції зародків металу на підложжі. Це, в свою чергу, перешкоджає пошаровому режиму росту плівки та при-

зводить до формування острівцевих систем. Для плівок металів, осаджених на діелектричних підложжях, існує мінімальна товщина шару, що відповідає порогові протікання струму. Мінімальна товщина пов'язана з особливостями утворення плівки, зокрема, зі швидкістю її нанесення та температурою, фізико-хімічними властивостями та станом поверхні підложжя.

Одним із перспективних напрямків зменшення мінімальної товщини появи електропровідності плівки металу є використання підшарів поверхнево-активних речовин (сурфактантних підшарів), нанесених на діелектричне підложжя перед конденсацією металеві плівки. Сукупність даних про вплив сурфактантних підшарів на структуру та електричні властивості, сформованих на цих підшарах, металевих плівок недостатня для свідомого вибору матеріалу і параметрів даного підшару, які забезпечують препарування металевих плівок з наперед заданими стабільними характеристиками. Тому систематичне вивчення впливу параметрів сурфактантних підшарів, зокрема технології їх препарування, на структуру та електричні властивості металевих плівок є досить актуальним.

Мета роботи — дослідження структури та електронних явищ перенесення заряду в тонких плівках міді, золота та срібла, сформованих на діелектричних підложжях, попередньо покритих підшарами германію, кремнію та стибію різної товщини.

1. РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В КІНЕТИЧНИХ ЯВИЩАХ У ТОНКИХ ПЛІВКАХ МЕТАЛІВ

Фізичні властивості плівок суттєво відрізнятися від аналогічних властивостей масивних зразків, що обумовлено значним впливом поверхні плівки. Сукупність явищ, що виникають у зразках обмежених розмірів, називають *розмірними ефектами*. Розмірні ефекти умовно можна поділити на *фазові розмірні ефекти* (суть яких полягає у виникненні нерівноважних фаз, зміни параметрів ґратниці, температур фазових переходів внаслідок впливу обмеження розміру зразка) та *кінетичні розмірні ефекти*, пов'язані зі зміною умов перенесення заряду в плівці у процесі зміни її товщини. У випадку, коли товщина плівки стає співрозмірною з довжиною вільного пробігу електрона, внесок поверхневого розсіяння у загальний час релаксації стає сумірним внеску об'ємного розсіяння. Даний ефект на експерименті виявляється у розмірних залежностях кінетичних коефіцієнтів тонких плівок (*класичний розмірний ефект*). Реальна плівка металу звичайно більш дрібнозерниста, ніж масивний зразок металу, а тому межі кристалітів можуть виступати в ролі додаткових центрів розсіяння носіїв струму, що в свою чергу, впливає на кінетичні параметри. Дане явище відоме, як *внутрішній розмірний ефект*. Моделі класичного розмірного ефекту не враховують можливої змі-

ни електронного енергетичного спектру внаслідок зміни товщини плівки (*квантовий розмірний ефект*). Врахування даного ефекту особливо актуальне для ультратонких плівок, у яких довжина де Бройлевої хвилі електрона сумірна товщині плівки. Квантовий розмірний ефект передбачає існування осциляційної залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини плівки, однак експериментально осциляції кінетичних коефіцієнтів плівок металів часто не спостерігаються внаслідок порушення умов когерентності відбивання носіїв струму поверхнями плівки.

1.1. Квазикласичні моделі явищ перенесення заряду

Відмінність між питомими провідностями тонких плівок металів та масивних зразків пов'язано з додатковим розсіянням носіїв струму поверхнею плівки. Опис перенесення заряду в зразках обмежених розмірів базувався на припущенні, що обмеження розмірів зразка не призводить до зміни електронної структури об'єкта, а вплив поверхні полягає в додатковому розсіянні носіїв струму. З іншого боку, структура плівки зазвичай менш досконала, ніж будова масивного металу, оскільки полікристалічна плівка складається із значної кількості дрібних кристалітів, межі яких є також додатковими розсіювачами електронів.

У квазикласичних теоріях провідності тонких плівок [1, 2] врахування внеску розсіяння електронів у кінетичні коефіцієнти здійснюється на основі припущення, що поверхня плівки та межі зерен кристалітів є статичними дефектами. Тому, згідно з правилом Матіссена відповідні внески адитивні до внеску статичних дефектів масивного металу і не повинні виявляти температурної залежності.

Розрахунок провідності плівки можна здійснити в рамках моделю вільних електронів, вважаючи, що електронний газ у зразку підлягає статистиці Фермі–Дірака (метал Друде–Лоренца–Зоммерфельда). Фуксом [2] запропоновано модель однорідного (гомогенного) пласкопаралельного шару. Вважалось, що в плівці наявні два джерела розсіяння електронів: об'ємне (присутнє і в масивному зразку) і поверхнєве, відносний внесок якого залежить від товщини плівки d . Вираз для розмірної залежності провідності плівок металів одержали з розв'язку кінетичного Больцманного рівняння з відповідними крайовими умовами. Спочатку вважалось, що всі електрони розсіюються поверхнею дифузно і таким чином повністю втрачають спрямовану вздовж дії силового поля складову імпульсу. При модифікації теорії, введено коефіцієнт дзеркальності p відбивання електронів поверхнею ($0 \leq p \leq 1$, $p = 0$ при дифузному розсіянні і $p = 1$ при дзеркальному відбиванні електронів поверхнею).

Згідно з [1–4] поверхнєве розсіяння носіїв струму призводить до зменшення середньої довжини вільного пробігу носіїв λ у плівці, а

тому кінетичні коефіцієнти залежать від товщини шару. При виконанні розрахунків зроблено низку спрощень, які обмежують придатність теорії для пояснення результатів експериментів. Теорія не враховує особливостей реальної електронної структури матеріалу плівки, оскільки була розвинута для ідеалізованого Зоммерфельдового металу з квадратичним законом дисперсії та відповідно зі сферичною Фермієвою поверхнею і квадратичною залежністю вільного пробігу λ від енергії електрона ε ($\lambda \sim \varepsilon^2$) або $U = \left[\frac{d(\ln \lambda)}{d(\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=E_F} = 2$, де

E_F — Фермієва енергія.

Згадані теорії також не враховували специфіки реальної морфології плівкового зразка. У виразах для залежності кінетичних коефіцієнтів плівок від їх товщини є постійні транспортні параметри ρ_∞ , β_∞ , R_∞ та S_∞ — кінетичні коефіцієнти, що мають сенс питомого опору, температурного коефіцієнта опору, Голлової сталої та абсолютної диференціальної термо-ерс плівки безмежної товщини ($d \rightarrow \infty$), структура якої аналогічна структурі даної плівки. Згадані параметри ніяким чином не пов'язані з відповідними характеристиками реального масивного металу. Теорії класичного розмірного ефекту також нехтують внеском статичних дефектів внутрішньої будови плівки, зокрема впливом розсіяння межами кристалітів, на перенесення заряду в плівці [1, 2]. Вважалось, що плівки є плоскопаралельними шарами, хоча в реальній плівці існують макроскопічні неоднорідності поверхні.

Згідно з [1, 2] залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини шару d були зведені до вигляду придатного до порівняння з експериментальними даними, одержаними для плівок довільного металу. З цією метою залежності кінетичних коефіцієнтів від d були замінені їх залежностями від величини $k = d/\lambda$, де λ — середня довжина вільного пробігу електронів у масивному зразку із структурою аналогічною структурі даної плівки. Внесок взаємодії електронів з поверхнею в кінетичні коефіцієнти було враховано введенням постійного параметра дзеркальності p поверхневого розсіяння носіїв струму. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок мали вигляд [1, 2]:

$$\rho_\infty / \rho(k) = \sigma(k) / \sigma_\infty = \psi(k), \quad (1)$$

$$\beta(k) / \beta_\infty = F(k), \quad (2)$$

$$R / R_\infty = F(k) / \psi(k), \quad (3)$$

$$S(k) / S_\infty = (1 + UF(k)) / (1 + U). \quad (4)$$

В даних виразах $\psi(k)$ — функція Зондгаймера:

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

$$F(k) = 1 - \frac{k}{\psi(k)} \frac{\partial \psi}{\partial k} \quad \text{і} \quad U = \left[\frac{d(\ln \lambda)}{d(\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} = 2. \quad (6)$$

Про характер розмірних залежностей ρ , β , R та S , можна судити з рис. 1, де наведено залежності від зведеної товщини $k = d/\lambda$ відносних величин $\rho(k)/\rho_{\infty}$, $\beta(k)/\beta_{\infty}$, $R(k)/R_{\infty}$ та $S(k)/S_{\infty}$ при різних значеннях p . З рисунка видно, що розмірний ефект найбільш суттєво впливає на питомий опір ρ , а найслабше — на Голлову сталу R . Для порівняння з експериментальними даними вирази (1–4) в ряді випадків спрощують, увівши асимптотичні наближення $\lambda \ll d$ (товстих плівок) або $\lambda \gg d$ (наближення тонких плівок) [2].

В наближенні товстих плівок ($\lambda \ll d$) в [2] наведено вирази:

$$\rho / \rho_{\infty} = \sigma_{\infty} / \sigma = 1 + 3\lambda(1-p) / 8d, \quad (7)$$

$$\beta / \beta_{\infty} = 1 - 3\lambda(1-p) / 8d, \quad (8)$$

$$R \approx R_{\infty}, \quad (9)$$

$$S/S_{\infty} = 1 - 3\lambda(1-p)U/8d(1+U). \quad (10)$$

Вирази теорії Фукса–Зондгаймера використовувалися для пояснення експериментальних даних протягом багатьох років. Вираз (7) для провідності плівок з точністю не гіршою за 5% описує експериментальні залежності $\rho(d)$ в досить широкому діапазоні товщин, принаймні для $d \geq (0,1-0,2)\lambda$ [2], якщо плівка при зменшенні d залишається суцільною та однорідною. Наближені вирази для тонких плівок ($\lambda \gg d$) [2] використовуються рідко, оскільки для реалізації умови $\lambda \gg d$ плівка повинна бути достатньо досконалою, щоб при низькій температурі був значний пробіг λ і разом з тим достатньо товстою, щоб її можна було вважати суцільним пласкопаралельним шаром.

Подальший розвиток моделю однорідного пласкопаралельного шару виконували в напрямку уточнення окремих положень. Зокрема, Лукасом [2] було запропоновано ввести два незалежних коефіцієнти поверхневого розсіяння p_1 та p_2 , оскільки умови розсіяння електронів поверхнею, що прилягає до підложжя, відмінні від умов розсіяння на вільній поверхні. Одним із спрощень моделю Лукаса є введення середнього коефіцієнта відбивання $p = (p_1 + p_2)/2$.

Використання теорією феноменологічної константи p з фізичної точки зору некоректне, оскільки умови поверхневого відбивання електронної хвилі залежать як від де Бройлевої довжини хвилі електрона, так і від кута падіння електрона на поверхню. Розрахунок p

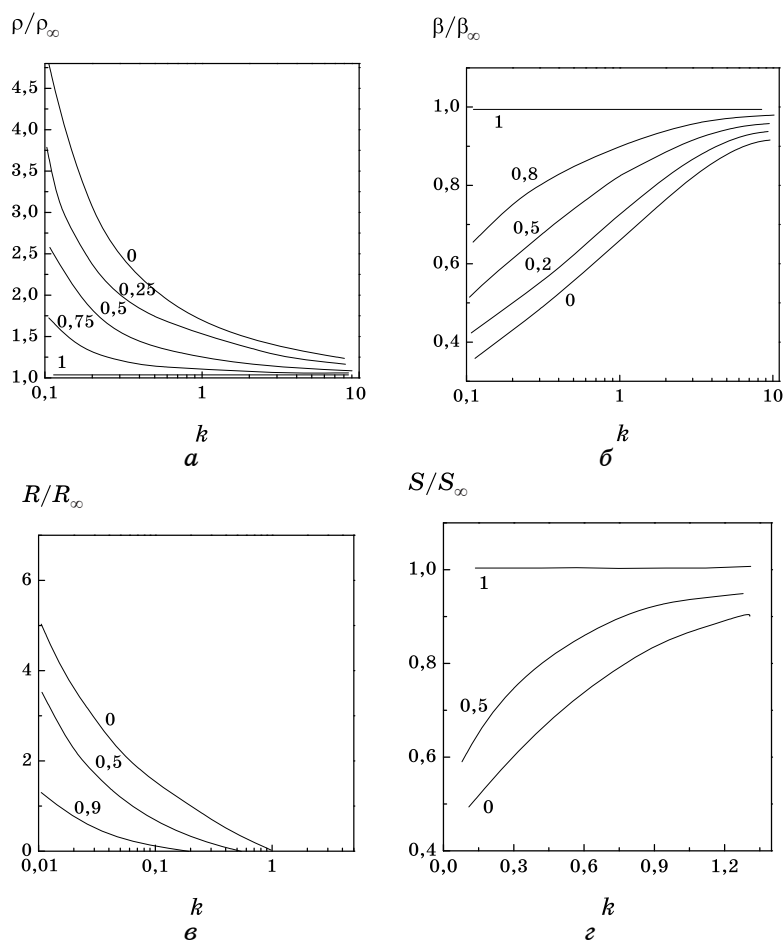


Рис. 1. Розмірні залежності зведених кінетичних коефіцієнтів: питомого опору ρ/ρ_∞ (а), температурного коефіцієнта опору β/β_∞ (б), Голлової сталої R/R_∞ (в) та термо-ерс S/S_∞ (г) плівок, розраховані з виразів (1–4) при різних значеннях p .

для випадку розсіяння електронів локалізованими поверхневими зарядами (реально це можуть бути адсорбовані поверхнею частково йонізовані атоми) показав, що розсіяння даного типу анізотропне і залежить від кута падіння. Було показано, що коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання p залежить від співвідношення між довжиною де Бройлевої хвилі електрона і параметрами неоднорідностей поверхні. Існування кутової залежності p доведено Коті [1, 2].

Найбільш достовірні експериментальні дані про характер взаємодії електрона провідності з поверхнею одержують при розсіянні електронів різними кристалографічними поверхнями монокристалів. У

високоякісних монокристалах тяжкотопких металів при $T \cong 4,2$ К середня довжина вільного пробігу носіїв струму досягає декількох міліметрів, а тому в зразках товщиною меншою за 1 мм можна спостерігати розмірні кінетичні явища. Зокрема, хвильову природу розсіяння електронів провідності поверхнею підтверджує явище дифракції електронів провідності [5–7].

Подальший розвиток напівкласичних теоретичних моделей явищ перенесення заряду в зразках обмежених розмірів здійснювався в двох напрямках:

- 1) врахування впливу морфології тонких плівок на закономірності перенесення заряду (внутрішній розмірний ефект);
- 2) врахування впливу макроскопічних неоднорідностей товщини плівки на перенесення заряду в плівках.

Внесок меж кристалітів у сумарне розсіяння електронів у плівці є помітним, оскільки найчастіше лінійні розміри кристалітів D сумірні з середнім вільним пробігом електронів λ . Тому зерномежове розсіяння може впливати на питомий опір плівки. Це явище особливо сильно проявляється в нанокристалічних плівках. Якщо лінійні розміри гранул залежать від товщини плівки, то модель Фукса–Зондгаймера не може використовуватись для опису розмірних залежностей $\rho(d)$, оскільки величина ρ_∞ залежить від розмірів гранул. Останнє твердження стає зрозумілим після аналізу основних моделей внутрішнього розмірного ефекту.

Перший модель зерномежового розсіяння в плівках металів був створений Майядасом та Шацкесом [2] (так званий модель М–Ш). Вважалось, що плівка складається з одного шару гранул рівних розмірів з межами між ними перпендикулярними до зовнішніх паралельних площин, що обмежують плівку (рис. 2, а). У цьому наближенні зерномежове розсіяння в плівці відбувається одночасно з ізотропним об'ємним розсіянням. Вплив зерномежового розсіяння на перенесення заряду описується за допомогою структурного параметра α , що пов'язує геометричні розміри гранул і ефективність розсіювальної дії їх меж:

$$\alpha = \lambda_0 r / D(1 - r), \quad (11)$$

де D — середній діаметер гранулі; r — параметер розсіювальної здатності межі гранулі ($0 \leq r \leq 1$), λ_0 — середня довжина вільного пробігу електронів у масивному монокристалі.

Співвідношення між питомим опором масивного монокристала ρ_0 і питомим опором плівки безмежної товщини ρ_∞ може бути записано у вигляді:

$$\frac{\rho_0}{\rho_\infty} = f(\alpha) = 1 - 3\alpha / 2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 + 1 / \alpha). \quad (12)$$

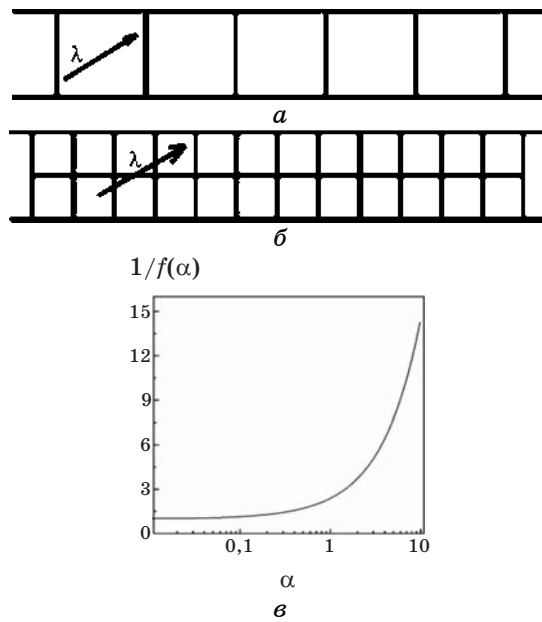


Рис. 2. Модель плоскопаралельної плівки: (а) моноблочна по товщині плівка; (б) дрібнокристалічна плівка та (в) графік зерномежової функції $f(\alpha)$.

Графік функції $f(\alpha)$ подано на рис. 2, в. Безпосереднє співставлення експериментальних даних з досить складними виразами теорії М–Ш незручне, а тому було виведено наближені вирази, зручні для виконання подібної процедури.

Першим уточненням моделю Майадаса–Шацкеса був модель ефективного вільного пробігу, розвинутий Тельє та Тоссе [2]. У цьому моделі виходили з того, що середня довжина вільного пробігу електрона в плівці λ пов'язана з середньою довжиною вільного пробігу електрона в масивному монокристалі λ_0 простим співвідношенням: $\lambda = \lambda_0 f(\alpha)$, де $f(\alpha)$ — зерномежова функція Майадаса–Шацкеса. Це дозволило виключити з розгляду величини ρ_∞ і β_∞ , що характеризують плівку безмежної товщини, структура якої аналогічна структурі досліджуваної плівки. Для опису розмірних залежностей питомого опору $\rho(d)$ та температурного коефіцієнта опору $\beta(d)$ плівок наближені вирази теорії М–Ш аналогічні по вигляду до виразів (7) і (8) теорії Фукса–Зондгайма записують так:

$$\rho(d) / \rho_0 = [1 + 3\lambda_0(1 - p)f(\alpha) / 8d] / f(\alpha), \quad (13)$$

$$\beta(d) / \beta_0 = [1 - 3\lambda_0(1 - p)f(\alpha) / 8d] / f(\alpha), \quad (14)$$

В даних виразах $\rho_0 = \rho_\infty f(\alpha)$, $\beta_0 = \beta_\infty / f(\alpha)$. Тому згідно з правилом Ма-

тіссена повинно виконуватись співвідношення $\rho_0\beta_0 \approx \rho_\infty\beta_\infty$ (15). Відзначимо, що вирази (13)–(15) описують властивості моноблочних по товщині плівок. Ці вирази відповідають випадку, коли внески механізмів розсіяння електронів статичними дефектами (об'ємне, поверхневе та зерномежове розсіяння) адитивні та незалежні.

Подальший розвиток теорії внутрішнього розмірного ефекту виконувався Варкушем, Телье, Тоссе, Пішаром (теорія Т–Т–П) та іншими авторами [2, 8] у напрямку створення більш реалістичних моделей гранулярної будови плівок та розрахунку поперечних ефектів (Голлів ефект, термомагнетні явища). Зокрема, при описі поверхневого розсіяння розглядалось послаблення інтенсивності електронної хвилі при її багатократному відбиванні. Якщо ймовірність однократного дзеркального відбивання хвилі p , то після n послідовних відбивань інтенсивність хвилі зменшиться в $1/p^n$ разів. Зауважимо, що величина p , на відміну від постуляту теорії [1, 2], залежить від кута падіння електронної хвилі на поверхню. Варкуш вважав, що при послідовному проходженні електроном m міжзеренних меж, інтенсивність електронної хвилі повинна зменшуватись за відповідним степеневим законом. Якщо ймовірність проходження однієї міжзеренної межі t , то ймовірність проходження електроном m міжзеренних меж $w(m) = t^m$.

Зв'язок між параметром r , що характеризує ймовірність зерномежового розсіяння при проходженні однієї межі, та параметром t може бути записаний у вигляді [9]:

$$r/(1-r) = 0,97 \ln(1/t) \text{ для } t > 0,3, \quad (15)$$

$$r/(1-r) = 2(1-t)/(1+t) \text{ для довільних значень } t. \quad (16)$$

На основі такого підходу розраховувалася провідність плівок з кристалітами у вигляді колон. В Т–Т–П-теорії розраховано параметри електроперенесення у полікристалічних плівках. Важливим спрощенням розрахунку було припущення про ріст кристалітів у вигляді кубів, що щільно прилягають один до одного (рис. 2, б), було зроблено висновки про відсутність температурної та енергетичної залежності ймовірності зерномежового тунелювання електронів у плівках металів. У плівках напівметалів величина t теж незалежна від енергії електронів, однак проявляє температурну залежність [2]. Оскільки ограновування кристалітів у плівках реальних металів найчастіше відрізняється від кубічної, то в [10] було проаналізовано вплив відхилення реальної форми кристалітів від кубічної на коректність використання виразів теорії Т–Т–П для опису властивостей реальних плівок. Показано, що відхилення реального ограновування кристалітів від кубічного слабо впливає на поздовжні ефекти (питому електропровідність, температурний коефіцієнт опору, термо-ерс). Однак вплив некубічності форми кристалітів на поперечні ефекти (Голлів ефект, поперечний п'езоопір) може бу-

ти суттєвим.

Для полікристалічних плівок у теорії Т–Т–П одержано вирази зручні для практичного використання при поясненні властивостей плівок, структура яких не залежить від товщини, тобто плівок, для яких можна використовувати величини ρ_∞ та β_∞ , введені в теорії Фукса–Зондгаймера. Зокрема, було одержано такі вирази [2]:

$$\rho_\infty / \rho_0 \approx 1 + 3(\lambda_0 / D)[(1 - t) / (1 + t)], \quad (17)$$

$$\beta_0 / \beta_\infty \approx 1 + 3(\lambda_0 / D)[(1 - t) / (1 + t)], \quad (18)$$

$$R_{H_0} \approx R_{H_\infty}, \quad (19)$$

$$S_\infty = S_0(V + U\beta_\infty / \beta_0). \quad (20)$$

У виразі (20) параметри U і V характеризують особливості зонної структури. В моделю вільних електронів $U = 2$, а $V = 1$.

З виразів (17), (18) і (20) видно, що наявність зерномежового розсіювання обумовлює відмінність кінетичних коефіцієнтів ρ_0 , β_0 та S_0 , що характеризують масивний монокристал металу, від аналогічних величин ρ_∞ , β_∞ та S_∞ , які є характеристиками плівки безмежної товщини. Ці вирази можна використовувати і при описі властивостей масивних полікристалічних зразків металів. Прикладом такого застосування є робота [11], в якій досліджувалась електропровідність масивних зразків міді, молібдену, заліза. В [11] здійснено оцінку характеристик зерномежового розсіювання носіїв струму в діапазоні температур $T = 77\text{--}300$ К і показано, що ймовірність зерномежового розсіювання носіїв не проявляє температурної залежності. Даний висновок добре узгоджується з теоретичними розрахунками.

З виразу (19) видно, що Голлова стала R_H плівок суттєво не відрізняється від значення R_H масивних кристалів. Цей висновок не є неочікуваним, оскільки ще в теорії Зондгаймера показано, що розмірна залежність Голлової сталої набагато слабша за розмірну залежність питомого опору (вирази (7) і (9)). Крім того, в [9, 12] показано, що зерномежове розсіювання послаблює розмірну залежність Голлової сталої.

Наведені вище моделі використовувалися для пояснення розмірних кінетичних ефектів у плівках. Зокрема, в [2] відзначалось, що вирази теорій Майадаса–Шацкеса, Варкуша та Тельє–Тосе–Пішара достатньо коректно описують властивості плівок товщиною $d \geq 10$ нм. Причиною неспроможности згаданих теорій, як і теорій, побудованих на основі моделю Фукса–Зондгаймера, для пояснення властивостей плівок менших товщин, є використання моделю плівки у вигляді пласкопаралельного шару. Реальна плівка не може бути атомово-гладенькою, на її поверхні існують макроскопічні неоднорідності, які й обумовлюють додаткове розсіювання електронних

хвиль. Тому врахування впливу макроскопічних неоднорідностей поверхні на перенесення заряду в плівках актуальне особливо в тих випадках, коли геометричні розміри цих неоднорідностей стають сумірними середній товщині плівки \bar{d} . В крупнозернистих конденсатах легкоплавких металів дане явище повинно існувати у відносно товстих плівках, принаймні, при $\bar{d} \approx D$.

Відхилення розмірної залежності електропровідності плівок нікелю в області малих товщин від передбачуваного теорією Фукса–Зондгаймера залежності $\rho(d)$ було виявлено експериментально в роботі Ведлера та Фуада [2]. Намбою [2] вперше була чітко сформульована задача про вплив макроскопічних неоднорідностей поверхні плівки на перенесення заряду та виконано розрахунки провідності плівки з одномірними неоднорідностями товщини. Для спрощення розрахунку вважалось, що неоднорідності товщини розподілені в напрямку протікання струму за гармонічним законом (рис. 3).

Локальна товщина плівки $d(x)$ в напрямку протікання струму x записувалась у вигляді

$$d(x) = \bar{d} + h \sin(2\pi x / L), \quad (21)$$

де \bar{d} — середня товщина шару; h — середня амплітуда неоднорідностей товщини плівки; L — період повторюваності неоднорідностей.

Питомий опір плівки «неоднорідної товщини» розраховують усередненням по L суми питомих опорів ввімкнених послідовно плівок з локальними товщинами $d(x)$. Для розмірної залежності $\rho(\bar{d})$ одержується наближений вираз:

$$\rho(\bar{d}) = \rho_{\infty} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3\lambda_0(1-p)}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (22)$$

При $\bar{d} \gg h$ вираз (22) трансформується до виду (7). Вираз (22) добре описує властивості плівок металів в області малих товщин, принаймні, в початковій фазі відхилення залежності $\rho(d)$ від ходу, передбаченого виразом (7). З експериментальної залежності $\rho(\bar{d})$ за виразом (22) можна оцінити величини середньої амплітуди макроскопічних неоднорідностей h в напрямку протікання струму.

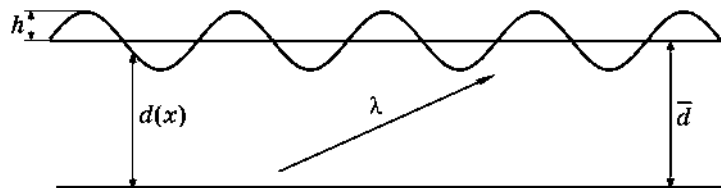


Рис. 3. Модель плівки Намба.

Подальший розвиток моделей, пов'язаних з врахуванням впливу макроскопічних неоднорідностей товщини на транспорт носіїв заряду, виконувався в напрямках врахування впливу поверхневих неоднорідностей та вивчення впливу гранулярної будови плівок на дані явища. В [13–17] був запропонований модель полікристалічного шару неоднорідної товщини. Даний модель базується на припущенні, що в плівці адитивними є процеси розсіяння в об'ємі, зерномежового розсіяння (описується теоріями внутрішнього розмірного ефекту М–Ш та Т–Т–П) та поверхневого розсіяння (описується за допомогою моделю Намба). В результаті розрахунків одержано вирази для розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів, що придатні для опису експериментальних даних. Так, в модифікованому моделю ефективного середнього вільного пробігу для розмірної залежності $\rho(\bar{d})$ в [15] одержано рівняння:

$$\rho(\bar{d}) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3\lambda_0(1-p)f(\alpha)}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}, \quad (23)$$

яке в наближенні $\bar{d} \approx d$ та $h \ll \bar{d}$ переходить у вираз (13). Рівняння (22) і (23) в [18] використано для пояснення властивостей тонких плівок ванадію та ніклю. Величини h , розраховані за рівнянням (22), узгоджуються з результатами [19] дослідження шерсткостей поверхні плівок згаданих металів за допомогою сканівної тунельної мікроскопії (СТМ). Узагальнення результатів модельних розрахунків, виконаних в [13–17], зроблено в [20]. Подібні модельні уявлення про перенесення заряду в плівках з макроскопічними поверхневими неоднорідностями використано і в роботах [21, 22].

Проблема моделювання поверхневих макроскопічних неоднорідностей є достатньо складною, оскільки створення двовимірного моделю неоднорідностей вимагає введення крім параметра аналогічного h , ще одного підгонкового параметра, а це, в свою чергу, веде до зменшення точності розрахунків. В [23–25] поверхневі неоднорідності моделювали у вигляді сходинок, Гавсіяннів, експоненціальних, степеневих та інших функціональних залежностей. Розвиток даних моделей має суттєвий стимул завдяки удосконаленню експериментальних методик дослідження структури поверхні і, відповідно, можливості точного знаходження величини параметрів поверхневих неоднорідностей та використання їх не у вигляді підгонкових величин, а у якості певних констант, що характеризують стан поверхневої морфології. Це дозволяє конкретизувати розрахунки розмірних залежностей кінетичних параметрів.

Зауважимо також, що розглянуті моделі розмірних кінетичних явищ справедливі для плівок Зоммерфельдового металу лише за умов збереження електричної суцільності плівок та відсутності впливу обмеження розмірів на електронний енергетичний спектр матеріалу зразка.

1.2. Квантові розмірні ефекти

У тонких плівках можливі зміни електронного спектру, обумовлені впливом поверхні або обмеженням розміру системи в одному з напрямків. Зміни зонної енергетичної структури, в свою чергу, впливають на характер розмірних залежностей термодинамічних властивостей плівок та кінетичних явищ у них. Квантовими розмірними ефектами називають макроскопічні ефекти в плівках, зумовлені квантуванням фінітних рухів електронів провідності поперек плівки (розмірним квантуванням). Експериментально квантовий розмірний ефект було виявлено в роботі [26] при дослідженні властивостей плівок бісмуту. Детальне пояснення результатів експериментів здійснено в [27, 28]. Згадані ефекти повинні існувати навіть у плівках з ідеальним Зоммерфельдовим електронним газом, оскільки обмеження системи в напрямку товщини плівки (наприклад, в напрямку z) призводить до дискретизації складової квазіімпульсу k_z вільного електрона. В результаті на сферичній Фермієвій поверхні металу виникає сукупність дискретних дозволених станів по k_z [29]. Згідно з оцінкою Сандомирського вплив розмірного квантування на кінетичні явища в тонких плівках металів повинен виявлятися при товщині шару біля 1 нм. Така оцінка дуже неточна, оскільки при її реалізації не враховувались обставини, що мають суттєвий вплив на особливості розмірного квантування. Зокрема, це стосується впливу обмеження розмірів на положення рівня хемічного потенціалу. Встановлено, що в нормальній (не надпровідній) плівці рівень хемічного потенціалу знижується зі зменшення товщини плівки. Подальший розвиток теоретичних досліджень фізичних явищ у дуже тонких шарах металів зводився до розрахунку залежності електронної структури вільного зразка від його товщини та з'ясування впливу особливостей електронної структури на фізичні процеси.

В роботах [30, 31] розраховано флюктуації поверхневої енергії та роботи виходу орієнтованих вільних та адсорбованих плівок ряду металів, обумовлених квантовим розмірним ефектом. В плівках Al, Rh та Au коливання величини роботи виходу досягають декількох десятих електронвольта при зміні товщини шару в межах від одного до чотирьох моношарів. В [32, 33] з перших принципів розраховано електронну структуру та енергію зв'язку вільних шарів літію та алюмінію. На основі одержаних результатів здійснено опис впливу розмірного квантування на залежність роботи виходу від товщини шару. Вплив розмірного квантування на роботу виходу металевих зразків вивчався в роботах [34–36].

Зокрема, серед найновіших робіт даного плану слід відзначити цикл робіт Погосова та його співробітників [34–37]. В [38] у рамках теорії функціоналу густини розраховано вплив розмірного квантування електронної підсистеми на явища перенесення заряду в тон-

ких плівках міді та заліза товщиною від 1 до 32 моношарів. Вплив розмірного квантування на оптичні спектри пропускання тонких металевих плівок вивчався в [39], а збурення поверхневих плазмонів у плівках срібла, обумовлені квантовим розмірним ефектом, досліджено в [40]. Гофманом та Фішером [41, 13] були досліджені плівки платини товщиною 3–300 нм, нанесених на поліроване скло термічним випаровуванням при тиску залишкових газів $P \leq 10^{-5}$ Па. Одержано залежності сили струму через плівку від її товщини при постійній напрузі ($I_{\max} = 10$ мкА). Встановлено, що властивості плівок, товщина яких $d \geq 10$ нм, добре описуються в рамках теорії Фукса–Зондгаймера. В діапазоні товщин $8 < d < 10$ нм розмірну залежність описує вираз (22). Величина струму, що протікав через плівки $d < 8$ нм, проявляла розмірні осциляції з періодом $d_0 = \lambda_F/2$, де λ_F — Фермієва довжина хвилі електрона. В більшості робіт в якості стандартного тесту теоретичних моделей використовувались результати експериментального дослідження електричних властивостей епітаксіальних плівок CoSi_2 [42–46].

При вивченні плівок виявилось, що металічний характер провідності (температурний коефіцієнт електроопору $\beta > 0$) зберігається для плівок товщиною $d \geq 1$ нм, а характер розмірних залежностей $\sigma(d)$ в області таких товщин суттєво відрізняється від передбачених теорією Фукса–Зондгаймера. В [47, 48] виявлено вплив розмірного квантування на перенесення заряду в епітаксіальних плівках олова та золота. Вивченню впливу розмірного квантування на електропровідність та Голлів ефект епітаксіальних плівок олова присвячені роботи [49, 50]. Осциляційні залежності $\rho(d)$ плівок In та Ga нанесених на відпалені плівки золота товщиною $d_0 = 20$ нм, виявлено в [51]. Подібні результати одержано в [52] для плівок срібла. Розмірне квантування провідності в плівках сірої цини, вирощених на поверхні (001)CdTe, виявлено в [53]. Вплив квантового розмірного ефекту для ковзних електронів на електропровідність плівок важкоплавких металів досліджено в [54].

В роботі [55] досліджувались густина електронних станів та електропровідність з використанням Гамільтоніяна слабкого зв'язку. Результати розрахунку за допомогою методи Гейне–Гайдок–Келлі використано для пояснення властивостей тонких плівок платини. Якісні узгодження за результатами дослідження властивостей плівок простих металів одержано в роботі [56], де розраховано вплив поверхневого розсіювання на питому провідність, Голлову сталу та магнетопір металеві плівки без введення підгонкових параметрів. З цією метою введено залежний від розмірів зразка потенціал Томаса–Фермі, вивчено умови узгодження одержаних результатів з виразами теорії Фукса–Зондгаймера.

В [57] запропоновано простий квантово-механічний модель розрахунку статичної провідності металевих плівок на основі формули

Кубо. В роботі використано наближення когерентного потенціалу, що дозволяє при розрахунку провідності враховувати не лише вплив статичних неоднорідностей, але й вплив фононного розсіяння. Одержано вирази придатні для розрахунку за допомогою ЕОМ. Розвинуту теорію використано в [58] для кількісного пояснення загального ходу розмірних залежностей питомої провідності плівок платини і алюмінію, досліджених раніше Фішером та Гофманом.

В роботах [59, 60] також використано формалізм Кубо для розрахунку впливу поверхневого розсіяння на перенесення заряду в розмірно-квантованих плівках. В цих роботах стверджується, що у випадку квантового перенесення заряду в плівках правило Матіссена не виконується, а тому вважається, що внески різних механізмів розсіяння не є адитивними. Подібний підхід до вивчення даної проблеми здійснено в [61]. Вплив поверхні на електронну систему враховується шляхом введення в Гамільтоніан вільної частинки поверхневого потенціалу. В результаті до неперервного енергетичного спектру вільного електрона додається дискретний член, залежний від товщини шару d , і енергія електрона стає рівною

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} n^2. \quad (24)$$

При постійному хемічному потенціалі системи густина станів, а відповідно і провідність у площині плівки, осцилюють з періодом рівним $\lambda_F/2$. Амплітуда осциляцій провідності без врахування впливу домішкового розсіяння, який зменшує даний ефект, не перевищує декількох відсотків. Аналізуються межі переважаючих проявів механізмів квантового та класичного перенесення заряду. Стверджується, що квантове перенесення заряду має місце в системах, в яких товщина шару менше за середню довжину вільного пробігу електрона, обумовлену домішковим розсіянням. В [62–65] вплив поверхневих неоднорідностей розглядали, як збурення до Гамільтоніяна вільного електрона. Вираз, придатний для опису конкретних експериментальних даних, має вигляд [65]:

$$\sigma_{\text{res}} \propto d^2 \left\{ 1 - \frac{6}{(3n\pi^5)^{2/3}} \frac{1}{d} \right\}, \quad (25)$$

де n — концентрація носіїв струму; d — товщина плівки. Вираз (25) можна перетворити до більш загального виду $\sigma_{\text{res}} \sim d^\alpha$, де в режимі квантового перенесення заряду залишкова провідність плівки металу пропорційна d^α , α змінюється в межах від 2,1 до 6 залежно від числа провідних підзон N у плівці металу. Коли $N = 1$ (високоомний напівпровідник) $\alpha = 6$, а у випадку $N \gg 1$ (метал), $\alpha = 2,1$. Степеневу залежність залишкової поверхневої провідності плівки металу від

товщини одержано в [61]: $\sigma_{\text{res}} \sim d^2$. У виразі (25) знехтувано внеском домішкового розсіяння, оскільки вільний пробіг $\lambda > d$. Вплив параметрів поверхневих неоднорідностей на гальваномagnetні явища в плівках досліджено в [63]. В [64, 65] розраховані розмірні залежності провідності плівок [64, 65] при різних модельних автокореляційних функціях, що описують поверхневу шерсткість та проаналізовано межі застосування одержаних виразів для опису властивостей плівок металів і напівпровідників. Зокрема, було показано, що вираз типу (25) при умові, що $k_F R \gg 1$, де R — кореляційна довжина, може бути зведений до вигляду $\sigma_{\text{res}} \sim d^2$. Зауважимо, що подібну степеневу залежність залишкової поверхневої провідності від товщини металевої плівки було одержано в [61].

Спробу певним чином поєднати існуючі класичні та квантові теорії явищ електропереносу в плівках було зроблено в [66]. Зазначається, що розрахунки [59–65] базуються на теорії лінійного відклику Кубо, в якій повний Гамільтоніан електронної системи складається з двох доданків: перший описує делокалізовані електронні стани плівки з паралельними поверхнями, а другий — враховує вплив поверхневого потенціалу, зумовленого шерсткістю поверхні. В згаданих роботах нехтують внеском домішкового розсіяння, а тому їх не можна трансформувати в квазикласичні наближення. Пропонується включити в модельний Гамільтоніан розсіювальні потенціали за рахунок домішок та обох поверхонь. Для квантовомеханічного опису провідності у площині плівки використовується наближення Грінової функції та формула Кубо. Одержано вираз для σ , подібний до формули теорії Фукса–Зондгаймера, а тому в принципі стає можливим здійснити пряме порівняння квазикласичного і квантового наближень. В результаті квантовий вплив на σ одержується з квазикласичного наближення шляхом розгляду квантової природи парціальних станів і врахування кутових залежностей параметрів дзеркальності поверхневого відбивання. При $d \gg \lambda$ вираз для σ подібний до (1) з p залежним від кута [66]. В наближенні, коли внески поверхневого і об'ємного розсіяння носіїв співмірні, теорія [66] відтворює результати роботи [61], а в наближенні ультратонких плівок, коли внесок поверхневого розсіяння суттєво перевищує вплив об'ємного розсіяння, відтворює результати теорії Фішмана і Цалецького [62–65].

Підхід [66] до опису властивостей дуже тонких плівок був розвинутий в [67]. У цій роботі одержано вирази для двох різних варіантів моделю поверхневих неоднорідностей (неоднорідності моделюються Гавсіаном та експонентою). Результати розрахунку використано для детальної аналізи проблеми врахування внеску поверхневого розсіяння в провідність плівок. Обговорено існування відмінностей в залежному від кута падіння електронної хвилі на межі розділів коефіцієнта дзеркальності відбивання електронів для меж розділу підложжя–плівка та плівка–вакуум. Одержані результати

використано для трактування властивостей плівок золота на лосняку [67–70] та експериментальних даних ряду досліджень, що вивчали провідність плівок CoSi_2 за низьких температур [71].

Зазначимо, що за оцінкою [67], усереднена поверхня плівки металу може вважатися атомово гладенькою, а тому достатньою умовою формування підзон є наявність на поверхнях паралельних між собою ділянок з розміром L (відповідно, площа ділянок $L \times L$), причому $L/a > 2(d/a)^{1/2}$, де a — параметер кристалічної ґратниці. Реально розмірне квантування спостерігалось і на ділянках менших за $(L \times L)$. Тому особливості квантового перенесення заряду мають виявлятися за товщин металів $d < 10$ нм [67, 68]. Вплив зерномежового розсіяння на прояв розмірного квантування в плівках, одержаних конденсацією металу в неепітаксильному режимі росту на підложжі, що перебували при $T \leq 300$ К, звичайно слабкий, оскільки при товщинах $d < \lambda$ лінійні розміри зерна сумірні з товщиною плівки ($D \sim d$) [68, 69]. Зауважимо, що поява підзон можлива в довільній системі, в якій наявна трансляційна симетрія.

Розрахунок впливу особливостей поверхневих шерсткостей на явища переносу заряду в тонких плівках металів та напівпровідників здійснено в роботах [73–77]. Неоднорідності поверхні описуються за допомогою аналітичного кореляційного моделю в Фур'є-просторі, в який крім середньоквадратичних відхилів від площини h і середніх віддалей між послідовними горбами, що характеризується кореляційною довжиною R , вводиться ще додатково експонента шерсткості. Наближення справедливе для R більших за міжатомові віддалі. Проаналізовано існування переходів електронів між мінізонами та в середині мінізон. Вивчено вплив механізмів росту плівки на квантовий транспорт носіїв заряду в плівках. В [73] показано, що в металевих плівках вплив зерномежового розсіяння на квантове перенесення заряду стає помітним при розмірах зерен, сумірних кореляційній довжині, яка є характеристикою шерсткості поверхні.

Проблема переходу від класичного до квантового перенесення заряду при зменшенні товщини плівки обговорена в [24]. Автори роботи [25] розраховали середню провідність $\bar{\sigma}$ в плівках зі слабо нахиленими поверхневими неоднорідностями, коли середньоквадратичний відхил по висоті набагато менший за протяжність неоднорідності L . Одержані вирази дозволили проаналізувати чисельно залежності $\bar{\sigma}$ від d/λ та $k_F L$. Для дрібномасштабних дефектів ($k_F L \ll 1$) побудована теорія квантового перенесення. Виявлено існування квантових ям провідності на залежності $\bar{\sigma}$ від $k_F L/\pi$ при появі нового провідного каналу. Ями обумовлені розмірним квантуванням частоти поверхневого розсіяння електронів. В роботах [78–83] розглядаються питання, пов'язані з інтерференцією відбитих нерівностями поверхні електронних хвиль, виникненням, так званих резонансних «хвильових» мод, для яких довжина хвилі су-

мірна середньоквадратичній висоті нерівностей поверхні [80–82], появою явища слабкої локалізації [78] та впливом на нього домішкового розсіяння носіїв [79].

Детальному вивченню балістичного перенесення заряду в дуже тонких плівках металів присвячені теоретичні дослідження [84–96], що базуються на підходах, запропонованих в [59–61]. При розгляді транспорту заряду біля шерстких стінок виникають дві проблеми. Першою з них є зміна енергетичного спектру, включаючи потенціальний рельєф та зонну енергетичну структуру, а інша група явищ пов'язана з особливостями поверхневих шерсткостей, що призводять до неузгодженості в фазах та напрямках відбивання електронних хвиль. Ці два аспекти загальної проблеми розсіяння носіїв часто досліджуються незалежно.

В [84–90] запропоновано здійснити координатну трансформацію з метою внесення в частину Гамільтоніяна, яка описує об'ємні процеси, зміни енергетичного спектру, що обумовлені впливом поверхні. Це дозволяє забезпечити спрощений опис поверхні у вигляді пласких стінок. У випадку слабкої шерсткості розрахунок «класичної» довжини вільного пробігу здійснюється на основі явищ слабкої квантової інтерференції. У випадку значних неоднорідностей поверхні задача зводиться до вигляду, коли середня довжина вільного пробігу стає рівною товщині плівки ($\lambda \cong d$) з відповідним впливом на коефіцієнти перенесення заряду.

При відсутності об'ємного розсіяння провідність шару товщиною d може бути записана [92]:

$$\sigma = \frac{2e^2}{h} \frac{d^2}{h^2} f(\lambda_F, d, \mathfrak{R}), \quad (26)$$

де h — середня амплітуда неоднорідностей; \mathfrak{R} — кореляційний радіус («розмір» в площині плівки) поверхневих неоднорідностей; λ_F — Фермієва довжина хвилі електрона.

У випадку слабкої шерсткості параметер h у виразі (26) виступає у ролі коефіцієнта. В [90] на основі діаграмної техніки, розвинутої в [87, 89], показано, що коли середня довжина вільного пробігу електрона в масивному матеріалі λ суттєво перевищує товщину плівки d та кореляційний радіус, поверхнєве і об'ємне розсіяння стають взаємозалежними і при цьому виконується правило Матіссена. Відхилення від правила Матіссена обумовлені інтерференцією об'ємного та поверхневого розсіяння, яка має місце при суттєво менших λ .

В роботах [84–96] проаналізовано особливості впливу неоднорідностей поверхні різного типу на поверхнєве розсіяння носіїв, вивчено можливості виникнення осциляцій в розмірних залежностях питомої провідності. Важливим результатом цих робіт є передбачення можливості виникнення нового типу осциляційних залежностей

$\sigma(d)$ в металевих плівках з великим кореляційним радіусом \mathcal{X} поверхневих неоднорідностей [92, 93, 95, 96]. Ефект має місце при наявності поверхневих неоднорідностей з Гавсовим або експоненційним енергетичним спектром і характеризується великим періодом осциляцій провідності достатньо товстих плівок. Особливо чітко це явище виявляється у високоякісних досконалих плівках [96]. В [94] запропоновано принципові підходи до експериментального створення розмірно-квантованих металевих систем даного типу.

Зауважимо, що проаналізовані теоретичні моделі кінетичних явищ у плівках побудовано для металу вільних електронів Друде–Лоренца–Зомерфельда. При трактуванні експериментальних даних достатньо складною проблемою може виявитись узгодження висновків різних теорій для деяких ділянок товщини шарів металу, в яких має місце стикування різних підходів.

2. ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК МЕТАЛІВ

Певний інтерес викликають дослідження впливу поверхневого та зерномежового розсіяння носіїв струму на кінетичні коефіцієнти плівок міді, золота та срібла, осаджених на чисті діелектричні підложжя та підложжя, попередньо покриті сурфактантними підшарами германію, стибію та кремнію.

Структурні дослідження тонких плівок міді, золота та срібла виконували зі стабільними в часі плівками, відпаленими при $T = 370$ К. Метою вивчення структури було одержання інформації про вплив сурфактантних покриттів на особливості будови металевої плівки. Дослідження параметрів кристалічної ґратниці конденсату здійснювали з метою виключення з розгляду впливу на властивості плівок можливої появи нерівноважних та домішкових фаз. Іншим завданням структурних досліджень були перевірка суцільності металевої плівки та визначення середніх лінійних розмірів кристалітів D у плівках різної товщини в площині, паралельній підложжю. Така інформація необхідна для з'ясування правомірності використання модельних уявлень про перенесення заряду в електросуцільних металевих плівках для пояснення результатів вимірювання електропровідності плівок різної товщини.

Препарування та дослідження електричних властивостей плівок виконували в умовах статичного надвисокого вакууму у відлютованих скляних експериментальних приладах при тиску залишкових компонент газів $P \leq 10^{-7}$ Па. За таких вакуумних умов одержано металічні шари високої чистоти. Використання згаданих експериментальних методик має численні переваги над експериментальними методиками, створеними для металевих вакуумних систем.

Оцінку масової товщини плівок здійснювали за зсувом резонанс-

ної частоти п'єзокварцового вібратора [97]. Чутливість визначення товщини металевих плівок не гірша за $\Delta d = 0,1\text{--}0,2$ нм. Швидкість конденсації металу становила $\approx 0,1$ нм/с, що дозволило уникнути формування кристалів значних розмірів. Швидкість нанесення сурфактантних підшарів не перевищувала 0,01 нм/с, а оцінка їхньої товщини здійснювалась за часом нанесення в постійному каліброваному потоці пари металу.

Електричне з'єднання досліджуваних плівок з вимірними схемами забезпечували за допомогою контактів, виготовлених на основі срібної пасти, попередньо впаленої у скляне підложжя. В якості підложжя використовувалася поверхня полірованого отопленого скла. Низький тиск залишкових газів підтримували за допомогою вмонтованої в прилад малогабаритної йонно-гетерної помпи [98]. Кількісну мас-спектральну аналізу складу газів у приладі здійснювали за допомогою омегатронного мас-спектрометра [99]. При тиску залишкових газів у приладі на рівні 10^{-7} Па основними складовими були He та Ar, а тиск активних компонент газів (CO, CO₂ та ін.) не перевищував 10^{-9} Па.

З метою уникнення забруднення плівок домішками з підложжя здійснювали тривалий прогрів всього приладу в печі протягом 30–40 годин при 670–720 К в процесі його відсмоковування.

Плівки наносили на охолоджені до 78 К підложжя і для стабілізації їх властивостей використовували низькотемпературний відпал при $T = 293$ К або $T = 370$ К. Препарування плівок здійснювали за методикою, запропонованою Зурманом, згідно з якою для уникнення росту великих кристалітів плівку наносять з малою швидкістю осадження (0,1 нм/с) на охолоджене до 78 К підложжя.

2.1. Особливості структури

Достовірну інформацію про структуру плівок металів одержано в результаті здійснення комплексних електронно-мікроскопічних та електроннографічних досліджень, виконаних з використанням стандартних методик, детально описаних в [100, 101].

З аналізу результатів електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень випливає, що плівки вироцнені за описаною вище технологією приготування є однорідними полікристалічними шарами металу без переважаючої орієнтації кристалітів.

На рисунку 4 наведено електроннограми плівок міді, золота і срібла товщиною $d = 20$ нм, нанесених на поверхню скла, покриту плівкою хлористого натрію. Параметри кристалічної ґратниці плівок розраховували з допомогою порівняння з етальонними електроннограмами, одержаними при дослідженні структури ніклевих фольг, з точністю не гіршою за 0,005 нм. В межах даної точності розрахунку параметри кристалічної ґратниці конденсатів співпадають з

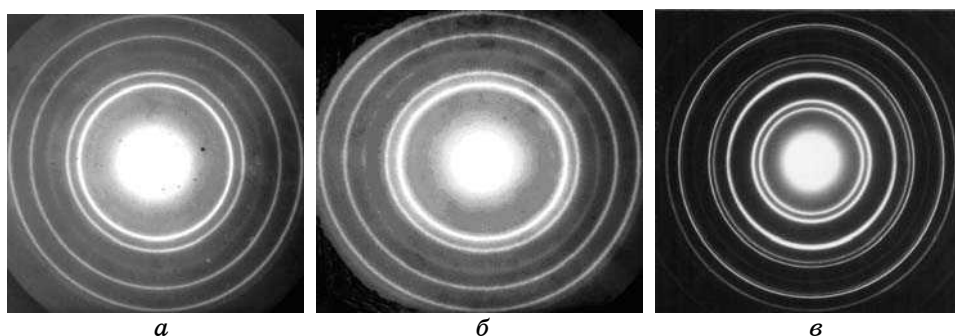


Рис. 4. Електроннограми плівок міді (а), золота (б) та срібла (в) товщиною 20 нм, нанесених на скло, покриті плівкою хлористого натрію.

параметрами кристалічної ґратниці масивних металів.

Електронно-мікроскопічні дослідження структури плівок, нанесених на скло, показали, що плівки металів різної товщини ($d > 10\text{--}15$ нм) є однорідними суцільними шарами металу, в яких середні лінійні розміри кристалітів D у площині, паралельній підложжю, не залежать від товщини плівки металу. Результати оцінки розмірів кристалітів D , здійсненої з аналізу мікрофотографій та по розширенню ліній на електроннограмах, добре узгоджується між собою.

Встановлено, що плівки мають гранецентровану кубічну ґратницю, значення D у площині, паралельній до площини підложжя, для плівок міді, золота та срібла складало 21–23 нм, 19–21 нм, 30–34 нм, відповідно. Нерівноважних та домішкових фаз у досліджуваних плівках не виявлено. Одержані нами дані узгоджуються з результатами роботи [100], в якій здійснено комплексне дослідження впливу умов нанесення та термооброблення металевих плівок на їх структуру. В [100, 101] детально обговорено причини появи нерівноважних фаз у плівках металів, а також встановлено, що нерівноважні фази в плівках, нанесених в умовах надвисокого вакууму, не виникають принаймні при товщинах, більших за $d = 8$ нм.

2.2. Вплив сурфактантних підшарів стибію, германію та кремнію на структуру плівок

Фізичні явища на поверхні підложжя суттєво впливають на процеси зародження та росту металевих плівок. На початковій стадії росту металеві плівки на поверхні підложжя відбувається нагромадження атомів металу, які мають високу поверхневу енергію, що призводить до меншої стабільності зародків у порівнянні зі стабільністю великих мікрочастинок конденсату. Стабільність зародків кристалізації визначається їх критичним розміром [4, 102]. Розмі-

ри зародків критичної величини залежать від властивостей та природи матеріалів плівки і підложжя, їх температури та швидкості конденсації плівки на підложжя.

Іншою важливою фізичною величиною, яка характеризує властивості тонких шарів металу, є критична товщина $d_{кр}$. Величина $d_{кр}$ відповідає середині вузького діапазону товщин шару, при яких спостерігається перехід від непровідного до електропровідного стану плівки. Параметер $d_{кр}$ пов'язаний з кінетикою росту плівки і для конкретної пари матеріалів плівка–підложжя залежить від розмірів кристалітів D у плівці.

Розглянемо результати дослідження впливу сурфактантних підшарів стибію, германію та кремнію фіксованих товщин, попередньо осаджених на поверхню діелектричного підложжя, на структуру нанесених на підшар металевих плівок золота, міді та срібла.

Відомо [103–105], що сурфактантні підшари можуть прискорювати металізацію металевої плівки, знижуючи при цьому протікання струму в плівці. Нами детально проаналізовано вплив сурфактантних підшарів стибію, германію і кремнію різної товщини d_c ($d_c \leq 6$ нм) на структуру плівок міді, золота і срібла змінної товщини d . Методами електронної мікроскопії та електронографії досліджено вплив сурфактантних підшарів на середні лінійні розміри кристалітів D у плівках металів. Оцінка D здійснювалось по вимірюванню півширини відповідних дифракційних ліній. Для ілюстрації використання даної методики на рис. 5 показано електронограми плівок міді товщиною $d = 40$ нм, нанесених на скло (а), підшар германію $d_{Ge} = 2$ нм (б) та криві розподілу інтенсивності дифракційних ліній даних плівок (в).

З рисунка 5 видно, що півширина лінії на електронограмі плівки, нанесеної на підшар германію, більша за відповідну півширину даної лінії на електронограмі плівки, нанесеної на скло. Це свідчить, що розміри кристалітів D у плівці, нанесеній на скло, більші за розміри кристалітів у плівці, нанесеній на сурфактантний підшар.

Інша метода оцінки D в плівках базується на аналізі мікрофотографій плівок. Відмінність розмірів кристалітів у плівках, нанесених на скло та підшар сурфактанта, можна обчислити з мікрофотографій.

Зокрема, на рис. 6 і 7 наведено типові мікрофотографії плівок міді ($d_{Cu} = 35$ нм) та золота ($d_{Cu} = 20$ нм), нанесені на підшари германію різної товщини [106].

Визначення розмірів кристалітів D у площині, паралельній підложжю, здійснювалось з розрахунку середньої площі підложжя, що закривається одним кристалітом. З цією метою використовували спеціальний програмний пакет для ЕОМ, що дозволяв за контрастними границями виконувати підрахунок кількості кристалітів на ділянці підложжя відомої площі.

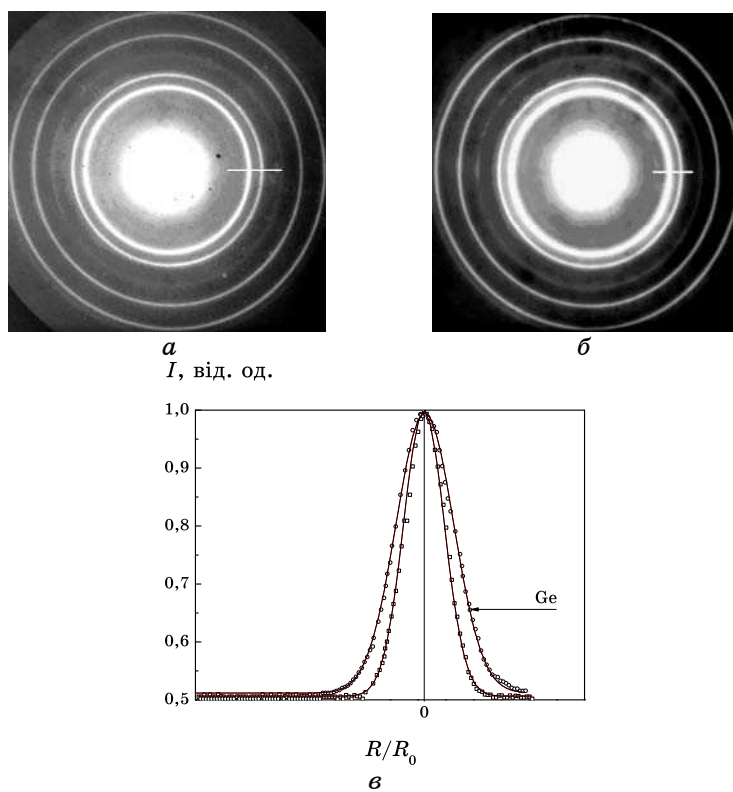


Рис. 5. Електронограми плівок міді ($d_{\text{Cu}} = 40$ нм), осаджених на чисте скляне підложжя (а) та підложжя, попередньо покриті підшаром германію ($d_{\text{Ge}} = 2$ нм) (б); порівняльні розподіли інтенсивності відповідних дифракційних ліній (в).

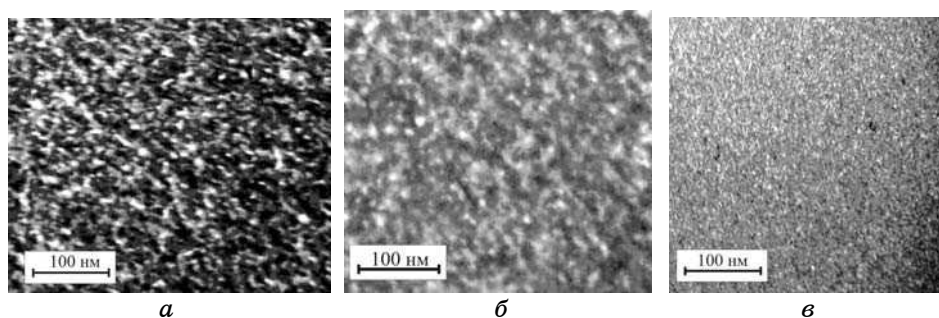


Рис. 6. Мікроструктура плівок міді ($d_{\text{Cu}} = 35$ нм), осаджених на чисте підложжя та підложжя, попередньо покриті сурфактантними підшарами германію різної товщини $d_{\text{Ge}} = 1$ нм (б), $d_{\text{Ge}} = 4$ нм (в).

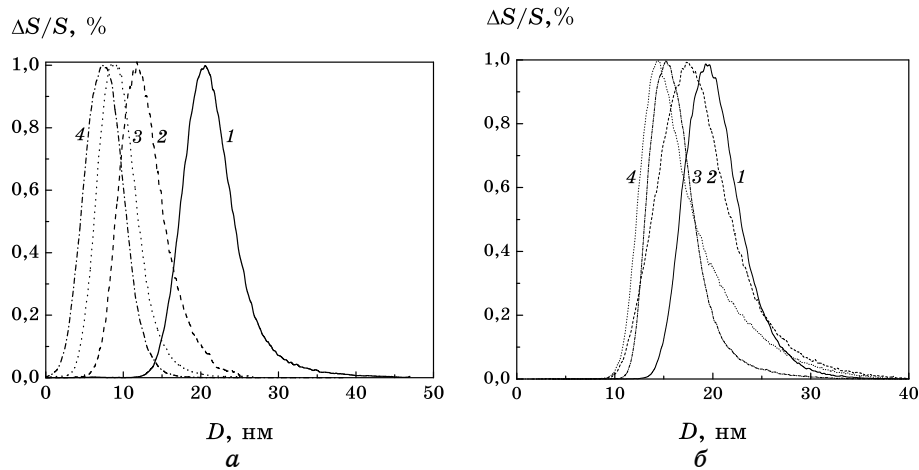


Рис. 7. Залежності частини площі підложжя ($\Delta S/S$ [%]), зайнятої кристалітами відповідних лінійних розмірів, від середніх лінійних розмірів зерен D плівок Cu (а) товщиною $d=25$ нм та плівок Au (б) товщиною $d=30$ нм, осаджених на поверхню підложжя, попередньо покриті підшарами стибію (а) (1 — Sb = 0; 2 — Sb = 1; 3 — Sb = 2; 4 — Sb = 4) та германію (б) (1 — Ge = 0; 2 — Ge = 1; 3 — Ge = 2; 4 — Ge = 4) різної товщини.

Результати підрахунку кількості кристалітів перераховували в залежності $\Delta S/S$ [%] від D , які відображали частину площі підложжя, зайнятої кристалітами даних розмірів. На основі цих залежностей будували відповідні гістограми. Для ілюстрації на рис. 8 наведено типові залежності $\Delta S/S$ [%] від середніх розмірів D кристалітів у плівках міді товщиною $d=25$ нм та золота товщиною $d=30$ нм, осаджених відповідно на підшари стибію та германію різної товщини.

Дані, одержані з дифракційних досліджень та з оцінки $\Delta S/S$ [%], достатньо добре узгоджуються між собою. Це обумовлено тим, що плівки зростаючої товщини формувались поступовим нарощуванням товщини плівки, а тому середні розміри кристалітів D у різних шарах плівки були однаковими.

В результаті дослідження встановлено, що сурфактантний підшар сприяє формуванню більш дрібнозернистих плівок, ніж у випадку конденсації металу на чисте діелектричне підложжя. В плівках металу фіксованої товщини розміри кристалітів D проявляють тенденцію до зменшення при збільшенні товщини підшару сурфактанта d_c . На рисунку 8 показано залежності D від товщини підшарів стибію, германію та кремнію в плівках відповідно міді (а), золота (б) та срібла (в). Видно, що тенденція до зменшення D при збільшенні d_c проявляється у плівках усіх трьох металів. Сповільнення ходу залежностей $D = D(d_c)$ має місце при $d_c = 4-6$ нм.

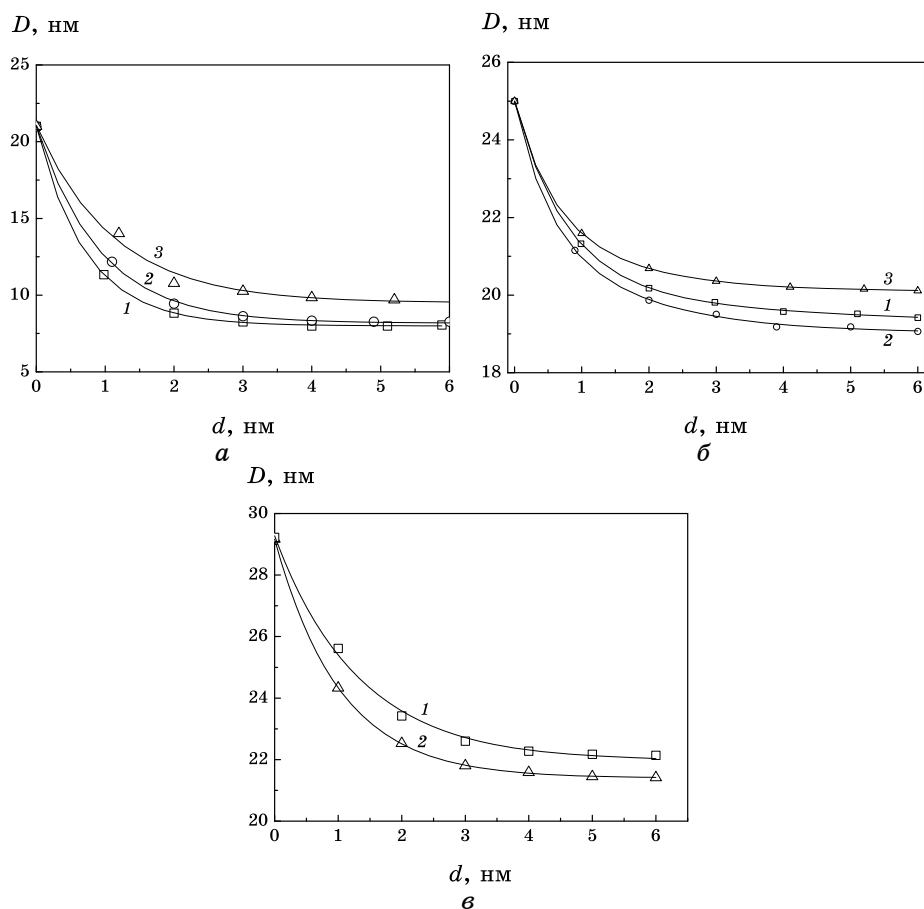


Рис. 8. Залежності середнього розміру кристалітів D плівок міді (а) (1 — Sb; 2 — Ge; 3 — Si), золота (б) (1 — Sb; 2 — Ge; 3 — Si) та срібла (в) (1 — Sb; 2 — Ge) товщиною $d = 20$ нм, осаджених на скляне підложжя, попередньо покрите шаром сурфактанта, від товщини підшару d_c сурфактанта.

Іншою особливістю впливу сурфактантних підшарів на структуру плівок була відсутність розмірної залежності D від товщини плівки металу при сталій товщині сурфактантного підшару $d_c = \text{const}$. З рисунка 9 видно, що в діапазоні товщин плівок металів $d = 10\text{--}60$ нм при $d_{Ge} \geq 2$ нм розміри кристалітів D у плівках залишаються стабільними.

В плівках міді, осаджених на підшар германію товщиною $d_{Ge} = 2$ нм, середні лінійні розміри кристалітів $D_{Cu} = 9$ нм, а в плівках золота та срібла, сформованих в аналогічних умовах, $D_{Au} = 14$ нм та $D_{Ag} = 18$ нм. Лише в діапазоні товщин плівок металів $d = 60\text{--}90$ нм спостерігається збільшення D до величин характерних для плівок, нанесених

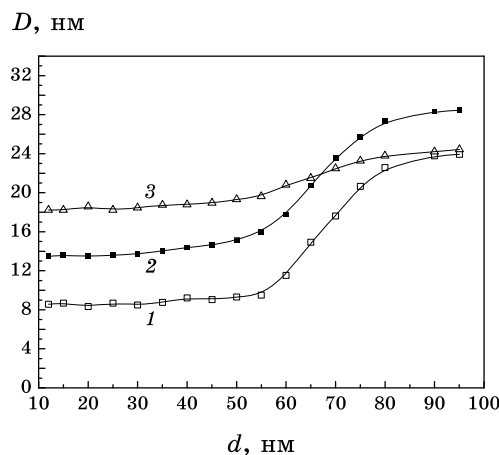


Рис. 9. Залежності середнього розміру кристалітів D в плівках міді, срібла та золота від товщини d плівки. Плівки осаджено на скляне підложжя, попередньо покриті підшаром германію товщиною $d_{Ge} = 2$ нм (1 — Cu; 2 — Ag; 3 — Au).

на поліроване скло. Таким чином, можна стверджувати, що в плівках металів товщиною $d < 60$ нм розміри кристалітів D не залежать від товщини металевої плівки і визначаються лише товщиною d_c підшару сурфактанта.

Отже, з результатів структурних досліджень випливає, що використання методики препарування плівок металів подібної до методики, запропонованої Зурманом, дозволяє одержати однорідні нанокристалічні плівки міді, золота і срібла, осаджених на сурфактантних підшарах з наперед заданою незалежною від товщини шару структурою, принаймні для інтервалу товщин $10 < d < 60$ нм.

2.3. Електропровідність плівок

Експериментальне дослідження електрофізичних властивостей плівок металів показало, що їх питомий опір ρ та температурний коефіцієнт опору β залежать від товщини плівки d . На основі структурних досліджень можна стверджувати, що зміна ρ та β з ростом товщини плівки обумовлена зміною умов розсіяння електронів на поверхні та в об'ємі зразка, а не залежними від товщини змінами структури плівки. Зазначимо, що ρ невідпалених плівок зазвичай, вищий за опір відпалених, що є наслідком більшої кількості дефектів у невідпаленій плівці. Це підтверджується даними рис. 10. З рисунка видно, що залежності $\rho(d)$ є монотонними функціями товщини плівки d . Опір плівок щойнонанесених на скло (крива 1) вищий за опір аналогічних відпалених плівок, нанесених на скло чи NaCl (крива 2 та 3). Заува-

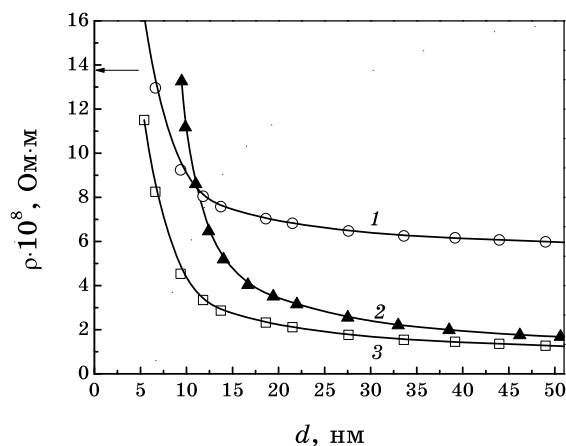


Рис. 10. Розмірні залежності питомого опору ρ плівок золота: 1 — щойнонанесені плівки на скляне підложжя; 2 — відпалені плівки на поверхні відколу кристалу NaCl; 3 — відпалені плівки на поверхні скла. (Температура підложжя при осадженні конденсату 78 К, температура відпалу плівки 370 К, температура виміру 78 К.)

жимо, що у плівках срібла відносно малих товщин, нанесених на скло, при відпалі за температур, $T_v = 273\text{--}370$ К спостерігається значне зростання опору. Це обумовлено значною коагуляцією матеріялу плівки і виникненням розривів між кристалітами.

Розмірні залежності $\rho(d)$ плівок металів одержаних при різних температурах вимірювання, мають хід подібний до даних, наведених на рис. 10 для відпалених плівок. При зменшенні товщини плівок міді залежності $\rho(d)$, одержані за різних температур, зближуються між собою, а при товщині $d \leq 11\text{--}12$ нм, температурний коефіцієнт опору β стає негативним.

Подібні залежності спостерігали для плівок золота та срібла. Перехід до негативних значень температурного коефіцієнта опору ($\beta < 0$) у випадку чистих металевих плівок відповідає переходу до несучільних плівок та спостерігається при товщинах $d < 10\text{--}20$ нм. Характер розмірних залежностей питомого опору $\rho(d)$ та температурного коефіцієнта опору $\beta(d)$ відпалених та невідпалених плівок якісно подібний для плівок трьох досліджуваних металів.

Здійснімо кількісний опис цих експериментальних залежностей за допомогою модельних уявлень класичного (геометричного) розмірного ефекту. Виходимо з моделю пласкопаралельного ізотропного однорідного шару обмеженої товщини d [1, 2]. Згідно з уявленнями Фукса і Зондгаймера поверхні однорідної пласкопаралельної плівки є статичними розсіювачами електронів провідності, роль яких зводиться до обмеження вільного пробігу електрона λ при умові, що $\lambda \leq d$. В цьому випадку теорія передбачає збільшення пи-

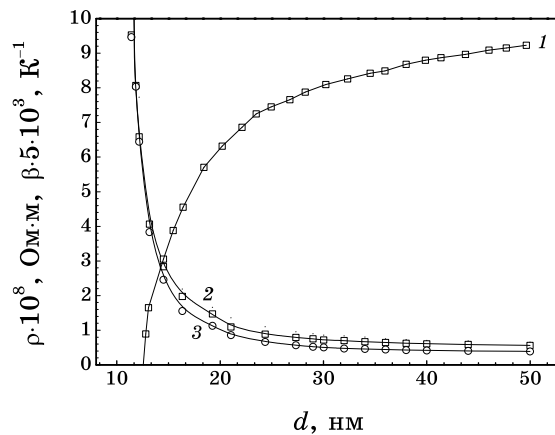


Рис. 11. Розмірні залежності питомого опору ρ (2 — $T_{\text{вим}} = 293$; 3 — $T_{\text{вим}} = 78$ К) та температурного коефіцієнта опору β (крива — 1 розрахована для інтервалу температур $T_{\text{вим}} = 273\text{--}293$ К), відпалених плівок міді на склянім підложжі (температура осадження плівки металу 78 К, температура відпалу плівки 293 К).

тогого опору шару ρ та зменшення температурного коефіцієнта опору β плівки при зменшенні товщини шару d . Дані, наведені на рис. 10, 11, якісно узгоджуються із викладеними твердженнями. Для плівок, структура яких не залежить від товщини шару, теорія Фукса–Зондгаймера дає прості наближені вирази розмірних залежностей $\rho = \rho(d)$ і $\beta = \beta(d)$, в яких p — коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму ($0 \leq p \leq 1$), а величини ρ_∞ та β_∞ характеризують модельний об'єкт — плівку безмежної товщини $d \rightarrow \infty$, або $d \gg \lambda$, структура якої ідентична будові всіх плівок товщиною d (тут d — змінна величина).

Вирази (7) та (8), які мають описувати властивості $\rho(d)$ і $\beta(d)$, можна звести до лінійного вигляду:

$$\rho(d)d = \rho_\infty d + 3\rho_\infty \lambda(1 - p)/8, \quad (7')$$

$$\beta(d)d = \beta_\infty d - 3\beta_\infty \lambda(1 - p)/8. \quad (8')$$

Точність оцінки ρ та β за допомогою згаданих виразів не гірша за 5% для електрично суцільних пласкопаралельних плівок, товщина яких $d \geq (0,1\text{--}0,2)\lambda$ [1, 2].

Аналіза одержаних експериментальних даних показує, що у всіх експериментальних залежностях типу $\rho(d)d$ та $\beta(d)d$ наявні лінійні ділянки. Характеристиками цих ділянок є параметри ρ_∞ та β_∞ , які співпадають з нахилом відповідних лінійних ділянок та величини $3\lambda(1 - p)/8$ рівні відрізкам, що відсікають на вісі абсцис від початку координат продовження лінійних відрізків. Згідно з сучасними уяв-

леннями про розсіяння електронних хвиль поверхнями слід вважати, що відбивання електронної хвилі поверхнею дрібнокристалічної не-впорядкованої плівки не може бути когерентним. Тому, параметер дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму $p \rightarrow 0$. Відрізки, які відсікаються на осі абсцис продовженнями згаданих лінійних ділянок на залежностях $\rho(d)d$ та $\beta(d)d$ з точністю до множника $3/8$, співпадають з величинами λ_p та λ_β . Згадані величини є середніми довжинами вільного пробігу носіїв струму в плівці безмежної товщини, знайденими із залежностей $\rho(d)$ та $\beta(d)$. Зауважимо, що ρ_∞ та β_∞ в певному сенсі є характеристиками ступеня досконалості шару безмежної товщини $d \rightarrow \infty$, оскільки вони характеризують об'ємне розсіяння носіїв струму в такому шарі. Для ілюстрації сказаного на рис. 12 показано залежності у вигляді лінійних апроксимацій типу $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$. На цих залежностях існують лінійні ділянки, з параметрів яких можна знайти величини ρ_∞ , β_∞ , λ_p та λ_β . В області малих товщин має місце відхилення експериментальних даних від лінійних апроксимацій, яке, ймовірно, обумовлено невідповідністю будови плівки моделю пласкопаралельного шару. Реальна плівка складається з кристалітів, лінійні розміри D яких у даному діапазоні товщин d сумірні ($D \sim d$). Це в свою чергу призводить до існування нерегулярностей товщини макроскопічного масштабу.

Зауважимо, що існування лінійних ділянок на залежностях $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ є непрямим доказом ідентичності будови плівок різних товщин. Це дозволяє знаходити величини ρ_∞ та β_∞ , які є характеристиками ступеня досконалості структури плівки. Зокрема, величина ρ_∞ відпалених плівок менша за відповідний параметер невідпалених плівок. Це свідчить про те, що при відпалі в плівці відбувається структурна релаксація, внаслідок якої дефектність її структури зменшується.

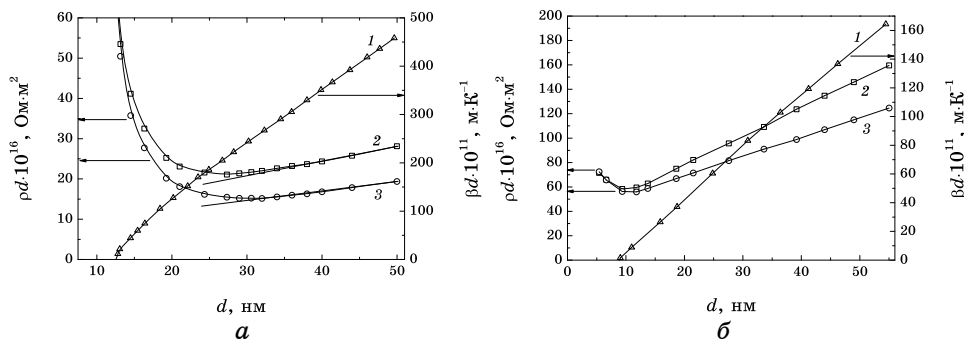


Рис. 12. Розмірні залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ (2 — $T_{\text{вим}} = 293$ К; 3 — $T = 78$ К) та $\beta(d)d = f_2(d)$ (криві — 1, $T = 273-293$ К) відпалених плівок міді (а) та золота (б) на склянім підложжі.

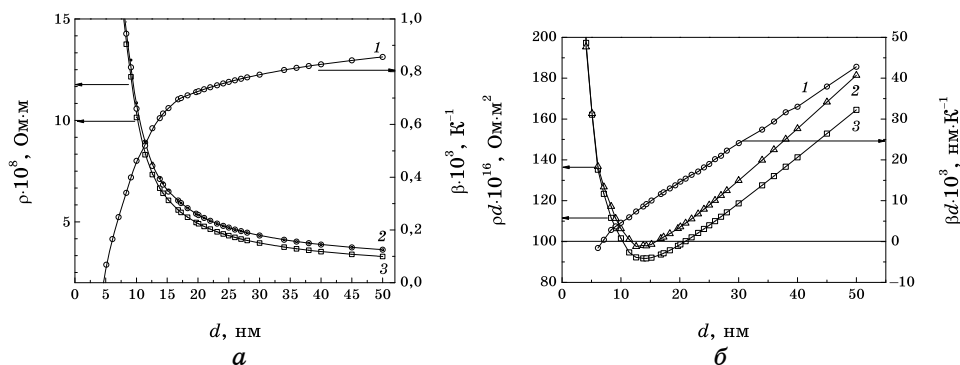


Рис. 13. Залежності питомого опору ρ (а) (криві — 2, 3), температурного коефіцієнта опору β (а) (крива — 1), ρd (б) (криві — 2, 3) і βd (крива — 1) від d для щойнонанесених плівок міді. Підложжя — скло. 2 — $T = 90$ К, 3 — $T = 78$ К.

2.4. Перенесення заряду в щойнонапорошених плівках

Щойнонапорошені плівки міді і золота мають відносно високу часову стабільність електронних властивостей в інтервалі 78–90 К. У цьому діапазоні зміни питомого опору плівок протягом 1 год. не перевищували 2%. Це дозволило здійснити мірювання опору плівок при обох згаданих температурах, термоелектрорушійної сили плівок для різниці температур $\Delta T = 12$ К, а також розрахувати температурний коефіцієнт опору в цьому діапазоні температур. Часова стабільність електричних параметрів плівок срібла при низьких температурах значно гірша, бо срібло є легкоотпким матеріалом і в плівковому стані сильно коагулює. Тому для плівок срібла виконано лише вибіркові виміри.

На рисунку 13, а показано розмірні залежності питомого опору та температурного коефіцієнта опору щойнонанесених плівок міді, а на рис. 13, б відповідні залежності $\beta(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ для цих плівок. Подібні залежності одержано для плівок золота та срібла. Результати розрахунку величин ρ_∞ , β_∞ , λ_ρ та λ_β з одержаних експериментальних даних наведено в табл. 1.

Залежності $\rho = \rho(d)$ та $\beta = \beta(d)$ щойнонанесених на сурфактантні підшари плівок металів якісно подібні до наведених вище. Відмін-

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри перенесення заряду в щойнонапорошених на поліроване скло плівках металів. $T = 78$ К.

Метал	$\rho_\infty \cdot 10^8$, Ом·м	$\beta_\infty \cdot 10^4$, K ⁻¹	λ_ρ , нм	λ_β , нм
Cu	10,6	2,3	12,6	12,4
Au	10,1	3,0	14	15
Ag	11,2	2,1	13,3	12

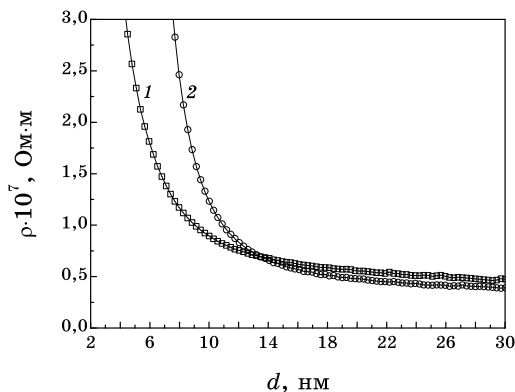


Рис. 14. Розмірні залежності питомого опору ρ щойнонанесених плівок міді, нанесених на скло, покрите підшаром стибію (1, $d_{sb} = 0,2$ нм), та на чисте скло (2).

ність полягає в тому, що відхилення експериментальних даних від лінійності на залежностях $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ спостерігається при менших товщинах d , ніж для плівок, нанесених на чисте скло. Крім того, в області малих товщин криві, що характеризують залежності $\rho = \rho(d)$, також зсунуті в область менших товщин. Величини ρ_∞ плівок, нанесених на сурфактантні покриття, вищі за відповідні величини, одержані для плівок нанесених на чисте скло. Для температурного коефіцієнта опору спостерігаються зворотні співвідношення: $\beta_{\infty \text{ скло}} > \beta_{\infty \text{ сурф}}$.

На рисунках 14 та 15 наведено результати дослідження впливу сурфактантних підшарів стибію та германію на питомий опір плі-

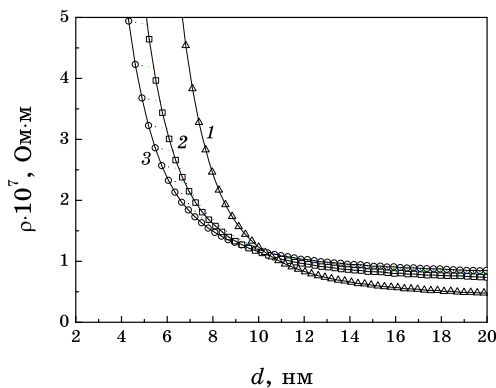


Рис. 15. Розмірні залежності питомого опору ρ щойнонанесених плівок міді, осаджених на чисту поверхню скла (1) та поверхню скла, попередньо покриту підшарами германію різної товщини: 2 — $d = 4$ нм; 3 — $d = 5$ нм.

вок міді. Видно, що при нанесенні плівок металу на сурфактантні підшари має місце зниження товщини плівки металу $d_{кр}$, що відповідає порогу протікання струму через плівку. Зауважимо, що при конденсації пари металу на сурфактантні підшари одержуються електрично суцільні плівки міді і золота (з температурним коефіцієнтом опору $\beta > 0$) в діяпазоні низьких температур 78–90 К масовою товщиною $d \geq 2,0-2,5$ нм.

Для щойнонанесених плівок міді та золота в діяпазоні $T = 78-90$ К було досліджено також розмірні залежності абсолютної диференціальної термоелектрорушійної сили $S(d)$ (відносно платинових контактів). Встановлено, що залежності $S(d)$, описуються рівняннями теорії Колера [2], що підтверджує електричну суцільність плівок цих металів у діяпазоні товщин $d = 2-3$ нм.

2.5. Перенесення заряду у відпалених плівках металів

Питомий опір ρ відпалених плівок звичайно менший за ρ невідпалених плівок фіксованої товщини, а температурний коефіцієнт опору β відпаленої плівки більший за величину β невідпаленої плівки. Така закономірність спостерігається лише для плівкових систем, в яких коагуляція зародків конденсації та кристалітів при відпалі не призводить до формування острівцевих структур.

Розмірні залежності $\rho(d)$ та $\beta(d)$ відпалених та щойнонанесених плівок якісно подібні. Однак, в кількісному сенсі між цими залежностями існують суттєві відмінності. В першу чергу це стосується товщин d , при яких плівка стає електрично суцільною, тобто, коли $d \geq d_{кр}$, а $\beta > 0$. Сурфактантні підшари сприяють формуванню електрично суцільних шарів меншої товщини, ніж у випадку нанесення металу на чисте діелектричне підложжя. Наявність сурфактантного підшару призводить до зменшення впливу коагуляції зародків кристалізації і до формування кристалітів менших розмірів, ніж у випадку конденсації металу на поверхню чистого діелектрика. В конденсованих на поверхню сурфактанта нанокристалічних плівках металу виникають кращі умови для електричного контакту між зернами, що сприяє формуванню електросуцільних шарів меншої товщини. Для прикладу на рис. 16 наведено розмірні залежності $\rho(d)$ та $\beta(d)$ відпалених плівок міді, а на рис. 17 згадані залежності побудовані у спрямних координатах $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$. Подібні залежності кінетичних коефіцієнтів було одержано для плівок золота та срібла. Результати розрахунку величини ρ_∞ , β_∞ , λ_ρ та λ_β наведено в табл. 2. Відмінностями наведених даних від даних, одержаних для щойнонанесених плівок, є вищі значення β_∞ , λ_ρ та λ_β та менші величини ρ_∞ для відпалених плівок у порівнянні з аналогічними величинами, що характеризують невідпалені плівки.

Для відпалених плівок спостерігається також більші товщини d ,

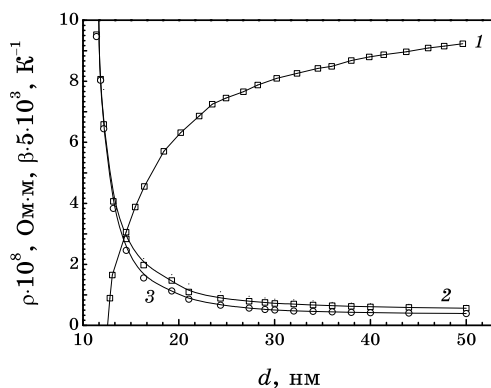


Рис. 16. Розмірні залежності питомого опору ρ (2, 3) та температурного коефіцієнта опору β (1, $T = 273\text{--}293\text{ К}$) відпалених ($T_{\text{від}} = 293\text{ К}$) плівок міді на склянім підложжі. 2 — $T = 293\text{ К}$, 3 — $T = 78\text{ К}$.

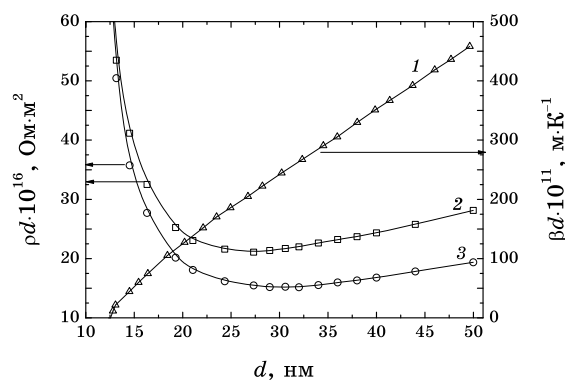


Рис. 17. Залежності $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ для відпалених плівок міді: 1 — βd ; 2 — ρd — $T = 293\text{ К}$; 3 — ρd — $T = 78\text{ К}$.

при яких має місце зміна знаку величини β . Зокрема, для відпалених плівок міді, нанесених на скло, температурний коефіцієнт опору рівний нулю при $d = 10\text{ нм}$, а у щойнонапорошених плівках зміна знаку β відбувається при $d = 5\text{ нм}$. Аналогічні зміни спостерігаються для плівок золота та срібла, нанесених на чисту поверхню скла та сурфактантні підшари.

З аналізу залежностей $\rho(d)d = f_1(d)$ та $\beta(d)d = f_2(d)$ також видно, що лінійні ділянки згаданих залежностей щойнонанесених плівок простягаються до менших товщин плівок, ніж для відпалених плівок. Оскільки в плівках міді, золота та срібла відсутні нерівноважні структури, логічно припустити, що найбільш вірогідним поясненням цього факту є відхилення реальної будови плівки від моделю пласкопаралельного шару [2].

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри перенесення заряду у відпалених плівках металів, осаджених на поліроване скло. $T = 293$ К.

Метал	$\rho_{\infty} \cdot 10^8, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$\beta_{\infty} \cdot 10^3, \text{К}^{-1}$	$\lambda_{\rho}, \text{нм}$	$\lambda_{\beta}, \text{нм}$
Cu	3,5	2,2	21	23
Au	3,1	3,2	32	33
Ag	2,1	3,8	40	36

2.6. Вплив зерномежового розсіяння носіїв струму на електропровідність плівок металів

Розраховані з експериментальних даних величини ρ_{∞} та β_{∞} для плівок безмежної товщини відрізняються від величин ρ_0 і β_0 , що характеризують масивні металічні зразки. Зокрема, у всіх випадках $\rho_{\infty} > \rho_0$ та $\beta_{\infty} < \beta_0$. Причиною цього є вища дефектність будови полікристалічної плівки в порівнянні з масивними тілами. Основними об'ємними розсіювачами в дрібнокристалічній плівці є межі зерен (кристалітів), оскільки середній вільний пробіг носіїв струму λ сумірний розмірам кристалітів D . В цьому випадку внесок зерномежового розсіяння носіїв струму суттєвий, що й призводить до значних змін кінетичних коефіцієнтів. Розсіяння електронної хвилі при перетині межі кристаліту носить квантовий характер, а тому цей процес можна описати шляхом введення параметрів типу ймовірності зерномежового розсіяння r чи ймовірності міжзеренного тунелювання t . При цьому міжзеренна межа розглядається як статичний дефект.

Найзручнішим для порівняння з експериментальними даними виявились вирази, одержані в роботах Маядаса і Шацкеса та Тельє, Тосе і Пішара [2]. Проаналізуємо співвідношення, які пов'язують параметри масивних монокристалічних зразків ρ_0 , β_0 , λ_0 з відповідними величинами ρ_{∞} , β_{∞} , і λ , що характеризують плівку безмежної товщини. З виразів (17) та (18) випливає, що $\rho_{\infty}\beta_{\infty} \approx \rho_0\beta_0$. Дана рівність повинна виражати факт придатності правила Маттіссена для опису зерномежового розсіяння, як розсіяння статичними дефектами, якими і є межі зерен.

Відомо, що модель М–Ш розвинутий для моноблочних по товщині плівок, а модель Т–Т–П — для полікристалічних плівок, які складаються з блоків-зерен кубічної форми, і в товщину плівки d вкладається певна скінченна кількість блоків. Між величинами r і t , які є параметрами різних моделей Тельє, Тосе і Пішара, є зв'язок:

$$r/(1 - r) = 2(1 - t)/(1 + t). \quad (27)$$

Використання виразу (27) дозволяє порівняти згадані величини, одержані з різних модельних розрахунків. В [2] проаналізовано да-

ні, одержані в багатьох експериментальних роботах і показано, що результати розрахунку в рамках моделей М–Ш та Т–Т–П достатньо добре узгоджуються між собою. Цей висновок [2] підтверджується одержаними нами експериментальними даними. Для ілюстрації сказаного в табл. 3 наведено результати розрахунку параметрів перенесення заряду у відпалених плівках міді та золота, нанесених на поверхню скла. Характерно, що величини r і t , розраховані з експериментальних даних за допомогою виразів різних теоретичних моделей добре узгоджуються між собою. Розрахунок параметрів r і t , виконаний на основі результатів вимірювання ρ та β для діапазону температур 78–370 К, показав, що величини r і t практично не залежать від температури. Це свідчить, що в металевих плівках величина t не залежить від температури на відміну від плівок напівметалів, в яких температурна залежність t обумовлена помітною залежністю від температури положення Фермієвого рівня E_F [2].

Вплив зерномежового розсіяння на перенос заряду в плівках металів, нанесених на сурфактантний підшар, подібний до аналогічного впливу зерномежового розсіяння на властивості плівок, нанесених на скло. В кількісному сенсі відмінності параметрів переносу

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри перенесення заряду в плівках металів, нанесених на скло. Температура вимірювання $T = 293$ К.

Метал	Теоретичний модель	λ_0 , нм	r	t
Cu	М–Ш	42	0,25	0,71
	Т–Т–П	42	0,23	0,72
Au	М–Ш	40	0,13	0,86
	Т–Т–П	40	0,15	0,84

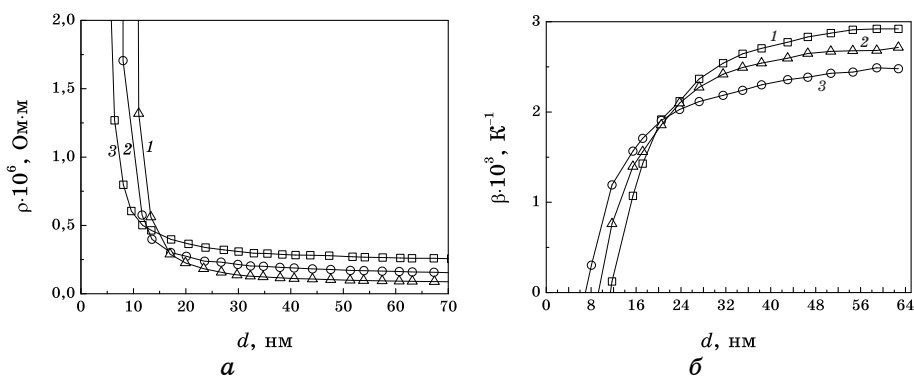


Рис. 18. Розмірні залежності $\rho(d)$ (а) (1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 3,1) та $\beta(d)$ (б) (1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 3) відпалених плівок міді, осаджених на чисте скло та поверхню, попередньо покриту шарами стибію при температурі $T = 293$ К.

заряду в плівках, нанесених на скло та на поверхню сурфактанта повинні бути суттєвими, оскільки вплив сурфактанта на структуру плівок металу призводив до зменшення розмірів кристалітів D в площині, паралельній підложжю.

Про вплив сурфактантних підшарів різної товщини на розмірні залежності $\beta(d)$ та $\rho(d)$ відпалених плівок металів можна судити з даних рис. 18. Видно, що зі збільшенням товщини сурфактантного підшару криві $\rho(d)$ зсуваються в область менших товщин, а при $d > 20\text{--}30$ нм значення величин ρ плівок, нанесених на сурфактантний підшар, вищі за ρ плівок нанесених на скло. Температурний коефіцієнт опору β для плівок міді, нанесених на підшари стибію, є меншим за значення β плівок міді, осаджених на чисту скляну поверхню. Така поведінка β спостерігається для плівок в області товщин $d > 20\text{--}30$ нм. Додатний знак температурного коефіцієнта опору β свідчить про металічний механізм перенесення заряду. Для плівок міді, осаджених на підшар стибію товщиною 3,0 нм, β стає позитивним для товщин $d \geq 6$ нм, в той час як для плівок, осаджених на чисте скляне підложжя, це відповідає товщинам $d \geq 11,3$ нм. Подібні залежності одержано для відпалених плівок золота та срібла на підшарах досліджуваних сурфактантів.

Питомий опір ρ_{∞} плівок безмежної товщини зростає зі збільшенням товщини сурфактантного підшару d_c , а середня довжина вільного пробігу λ при цьому зменшується. Подібна поведінка розмірних залежностей $\rho(d)$ плівок металів, нанесених на сурфактантні підшари, спостерігається і для інших досліджених систем сурфактант–метал. Для прикладу на рис. 19 показано зміни питомого опору ρ_{∞} та середньої довжини вільного пробігу λ відпалених плівок міді при наростанні товщини підшарів стибію або германію. Причина спостережуваних ефектів очевидна: при формуванні плівок на поверхні сурфактантних підшарів розміри кристалітів D менші за середні лінійні розміри кристалітів D у плівках, нанесених на чисте скло, що, в свою чергу, призводить до зростання відносного та абсолютного внеску зерномежового розсіяння в сумарне розсіяння носіїв струму в плівці. В таблиці 4 наведено результати розрахунку параметрів переносу заряду, здійснених за допомогою виразів теорії М–Ш та Т–Т–П, в плівках міді, нанесених на скло, та на скло, покриті підшарами сурфактантів різної товщини та природи.

Подібні результати одержано для плівок золота, нанесених на скло, покриті підшарами стибію, германію та кремнію. Характерною особливістю одержаних даних є стабільність величин r і t незалежно від матеріялу та товщини підшару сурфактанта, а отже, і від розмірів кристалітів D .

Цей результат підтверджує факт відсутності дифузії матеріялу сурфактанта в міжзеренні межі. У випадку відсутності дифузії матеріялу сурфактанта незалежність величини r і t від середніх лінійних розмірів кристалітів D має місце в достатньо широкому інтер-

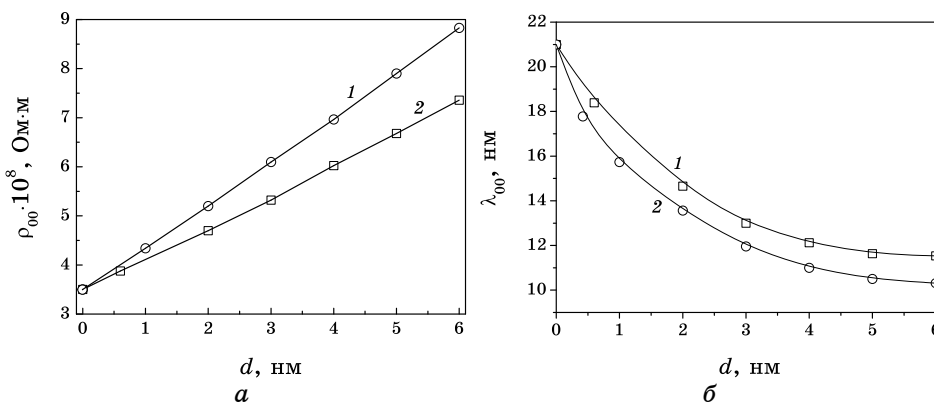


Рис. 19. Залежність питомого опору ρ_{∞} (а) та довжини вільного пробігу λ_{∞} (б) відпалених плівок міді від масової товщини підшарів стибію (1) та германію (2).

ТАБЛИЦЯ 4. Питомий опір ρ_{∞} та кінетичні параметри λ_p , r та t відпалених плівок міді, нанесених на скло та скло, попередньо покрите підшаром сурфактанта. Вимірювання виконано при $T = 293$ К.

Підложжя	Скло	d_{Sb}	d_{Sb}	d_{Ge}	d_{Ge}	d_{Ge}	d_{Ge}	d_{Ge}	d_{Ge}	d_{Si}	d_{Si}	
		2 нм	3 нм	1 нм	2 нм	3 нм	4 нм	5 нм	6 нм	1 нм	3 нм	
$\rho_{\infty} \cdot 10^8, \text{Om}\cdot\text{m}$	3,5	4,7	5,3	4,2	5,2	6,7	7,1	7,9	8,2	4,4	6,2	
$\lambda, \text{нм}$	21	15	13	16	14	12	11	10,5	10	14	13	
r	М-Ш	0,25	0,28	0,35	0,31	0,31	0,33	0,30	0,28	0,31	0,33	0,34
	Т-Т-П	0,23	0,27	0,33	0,33	0,28	0,31	0,28	0,28	0,33	0,31	0,32
t	Т-Т-П	0,72	0,69	0,6	0,60	0,67	0,63	0,67	0,67	0,60	0,63	0,61
	М-Ш	0,71	0,66	0,58	0,63	0,65	0,60	0,64	0,65	0,63	0,60	0,64

валі ($9 \leq D \leq 30$ нм). Це свідчить про незначні можливі зміни енергетичного спектру електронів, обумовлені розмірним квантуванням. Ймовірно, залежність r і t від розмірів D є результатом впливу адсорбованих міжзеренними межами залишкових газів на умови тунелювання електронів. Модельні уявлення М-Ш та Т-Т-П достатньо добре описують внутрішній розмірний ефект у плівках міді, золота та срібла. Однією з можливих причин цього є те, що ці теорії, а також теорії поверхневого розсіяння носіїв струму Фукса-Зондгаймера розвинуті для Зоммерфельдового металу. Мідь, золото та срібло є одними з найкращих об'єктів для опису їх властивостей в рамках цього моделю.

В таблиці 5 наведено результати розрахунку добутків $\rho_{\infty}\beta_{\infty}$ плівок золота, нанесених на скло, NaCl та різні сурфактантні підшари. Зауважимо, що для золота $\rho_0\beta_0 = 9,9 \cdot 10^{-10} \text{Om}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ при $T = 293$ К.

ТАБЛИЦЯ. 5. Порівняльна таблиця добутків $\rho_{\infty}\beta_{\infty}$ відпалених плівок золота при $T_{\text{вим}} = 293$ К.

Підложжя	Скло	NaCl	Sb $d_c = 1$ нм	Sb $d_c = 2$ нм	Ge $d_c = 1$ нм	Ge $d_c = 2$ нм	Ge $d_c = 3$ нм
$\rho_{\infty}\beta_{\infty} \cdot 10^{10},$ $\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-1}$	9,92	9,60	9,90	9,82	9,90	9,88	9,83
Підложжя	Ge $d_c = 4$ нм	Ge $d_c = 5$ нм	Ge $d_c = 6$ нм	Si $d_c = 1$ нм	Si $d_c = 2$ нм	Si $d_c = 3$ нм	Si $d_c = 4$ нм
$\rho_{\infty}\beta_{\infty} \cdot 10^{10},$ $\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-1}$	9,78	9,81	9,76	9,91	9,86	9,81	9,79

3. БАЛІСТИЧНЕ ПЕРЕНЕСЕННЯ ЗАРЯДУ В ПЛІВКАХ МІДІ, ЗОЛОТА ТА СРІБЛА

Балістичне перенесення заряду в тонкій плівці проявляється за умови $d > \lambda$, де d — товщина плівки металу; λ — середня довжина вільного пробігу електрона. При виконанні даної нерівності носії струму в плівці металу переважно розсіюються поверхнею. Режим балістичного переносу заряду можливий як при товщинах d , що відповідають квазикласичному переносу, так і при достатньо малих товщинах d , при наявному розмірному квантуванні електронного енергетичного спектру.

На рисунку 20 показано відповідні області товщин плівок, які відповідають різним механізмам перенесення заряду в плівці металу. В режимі дифузного розсіяння носіїв струму, який спостерігається для плівок мікронних товщин, явища перенесення добре описуються класичною теорією кінетичних явищ у твердих тілах. При цьому фізичні властивості плівок в основному визначаються процесами, що протікають в об'ємі плівки.

Коли довжина вільного пробігу електрона λ стає сумірною з товщиною плівки металу d , на явища переносу заряду в плівці починає суттєво впливати розсіяння носіїв струму на поверхнях. Внесок поверхневого розсіяння у сумарний час релаксації носіїв струму стає близьким по величині до внеску об'ємного розсіяння. У даній області товщин розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів електрично суцільних плівок металів можна пояснити в рамках теорії класичного розмірного ефекту. Коли середня довжина вільного пробігу електрона задовольняє умові $d \leq \lambda$, в плівці металу має місце квазібалістичний режим переносу заряду (незалежність рівня електрохімічного потенціалу від товщини плівки), при якому розсіяння носіїв струму поверхневими неоднорідностями є основним. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок металів у даній області товщин, можна описати за допомогою виразів моделю Намба та моделю полікристалічного шару неоднорідної товщини. Дані теорії дають змогу достатньо точно розрахувати середню амплітуду h ма-

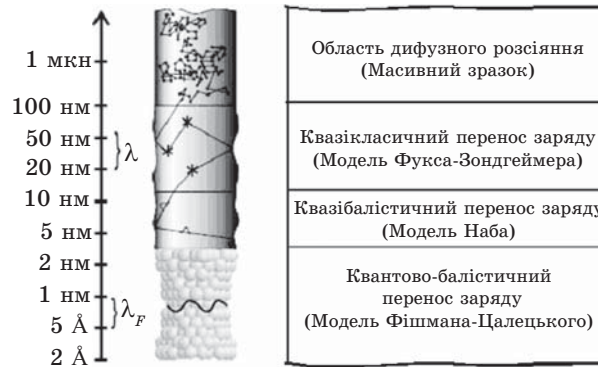


Рис. 20. Моделі перенесення заряду в металічних системах [107].

кроскопічних поверхневих неоднорідностей. В діапазоні товщин $2 \text{ нм} \leq d \leq 8 \text{ нм}$ перенесення заряду в електрично суцільних плівках металів описується за допомогою теорій квантового переносу заряду [65]. Оскільки в режимі балістичного переносу заряду домінуючим механізмом розсіяння носіїв струму є поверхневе розсіяння, то при аналізі розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів використовують поняття залишкового питомого опору. Під залишковим питомим опором розуміють питомий опір зразка, обумовлений лише поверхневим розсіянням.

Поняття залишкового питомого опору вводять як величину, що задається виразом $\rho_{\text{res}} = \rho(d) - \rho_{\infty}$, де $\rho(d)$ — питомий опір плівки товщиною d , ρ_{∞} — питомий опір плівки безмежної товщини зі структурою ідентичної будови плівки товщиною d . Величиною оберненою ρ_{res} є залишкова питома провідність:

$$\sigma_{\text{res}} = 1/\rho_{\text{res}} = 1/(\rho(d) - \rho_{\infty}). \quad (31)$$

Зауважимо, що залишкова питома провідність у режимі квантового балістичного переносу заряду пропорційна d^{α} (тут $\alpha > 1$), на відміну від аналогічної залежності при класичному переносі, для якого $\sigma_{\text{res}} \sim d$.

3.1. Вплив макроскопічних неоднорідностей товщини на явища перенесення заряду в ультратонких плівках металів

Відхилення ходу експериментальних залежностей $\rho(d)$ від передбаченого теоретичними кривими в області малих товщин плівок Au та Cu ($d = 9-12 \text{ нм}$) обумовлені недоліком моделю пласкопаралельного шару, покладеного в основу теорії Ф–З. Теорія не враховує впливу морфології поверхні плівки, зокрема впливу макроскопічних неод-

норідностей поверхні, на явища переносу заряду. Згадані відхилення експериментальних залежностей $\rho(d)$ від ходу, передбачуваного теоріями класичного переносу заряду, найбільш наочно спостерігаються при побудові залежностей типу $\rho d = f(d)$.

Опис ходу залежності $\rho(d)d = f(d)$ в частині нелінійної ділянки може бути здійснений за допомогою теоретичних виразів моделей Намба та полікристалічного шару неоднорідної товщини. Згадані теорії розглядають одномірну задачу про перенесення заряду в шарі неоднорідної товщини. Підгонковим параметром у виразах даних теорій є величина h , що має сенс середньої амплітуди макроскопічних поверхневих неоднорідностей. Існування цих неоднорідностей призводить до виникнення макроскопічних нерегулярностей товщини d . В цьому випадку розмірні залежності $\rho(d)$ описуються наближеними виразами (24) теорії Намба та (25) теорії полікристалічного шару неоднорідної товщини.

Підгонка експериментальних розмірних залежностей до відповідних теоретичних кривих здійснюється шляхом підбору величини параметра h . На рисунку 21 суцільною кривою показана теоретична залежність $\rho(d)d = f(d)$, розрахована для щойнонанесених на чисте скло плівок золота за виразом (24) при $h = 5,2$ нм, а точками показано відповідні експериментальні дані. З рисунка 21 видно, що теоретична залежність одержана з виразу теорії Намба дуже добре описує експериментальні дані для товщин $d > 8$ нм. Зауважимо, що для плівок, товщина яких $d < 8$ нм, вираз теорії Намба непридатний для опису результатів експерименту.

Якісно подібні залежності $\rho(d)d = f(d)$ одержано для щойнонанесених плівок міді та срібла [108]. Значення середньої амплітуди повер-

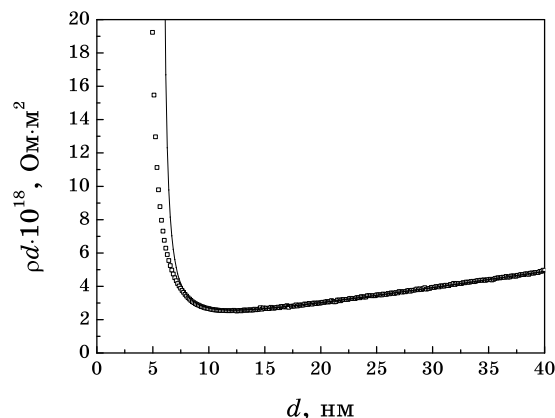


Рис. 21. Залежності $\rho d = f(d)$ щойнонанесених на поверхню скла плівок золота ($T_{\text{нап}} = T_{\text{вип}} = 78$ К). Точки — експериментальні дані, суцільна крива — теоретичний вираз моделю Намба.

хневих неоднорідностей h щойнонанесених металевих плівок Cu та Ag, здійснений за допомогою виразу (24), складала, відповідно: 6,5 нм та 8,5 нм. Аналогічний розрахунок середньої амплітуди поверхневих неоднорідностей h відпалених плівок металів, нанесених на чисту поверхню скла, було здійснено з використанням виразу (25). Для плівок Au, Cu та Ag значення h склали 9,3 нм, 10,1 нм та 16,5 нм, відповідно.

Отже, при відпалі плівок внаслідок структурної перебудови середня амплітуда поверхневих неоднорідностей h зростає. Причиною структурних перетворень у приповерхневих шарах плівок і, відповідно, зміни h , при відпалі можуть бути дифузійні процеси, які відбуваються в полі неоднорідних напружень. Зауважимо, що розраховані величини h для відпалених плівок золота та міді, нанесених на чисту поверхню скла, добре узгоджуються з відповідними величинами, одержаними з прямих СТМ досліджень плівок цих металів в [19].

У плівках, нанесених на сурфактантні підшари, умови квазибалистичного перенесення заряду виконуються за менших товщин, аніж у плівках, нанесених на скляні підложжя. Це обумовлено тим, що плівки, нанесені на сурфактантні підшари, більш дрібнодисперсні за плівки, нанесені на чисту поверхню скла. На рисунку 22 наведено залежності $\rho(d)d = f(d)$ щойнонанесених та відпалених плівок міді, сформованих на сурфактантних підшарах стибію різної товщини.

З рисунка видно, що зі збільшенням товщини підшару сурфактанта відхилення від лінійності на залежностях $\rho(d)d = f(d)$ зсувається в область менших товщин. В результаті підгонки теоретичних залежностей, що одержуються з виразів (24) (для щойнонанесених плівок) та (25) (для відпалених плівок), до набору експерименталь-

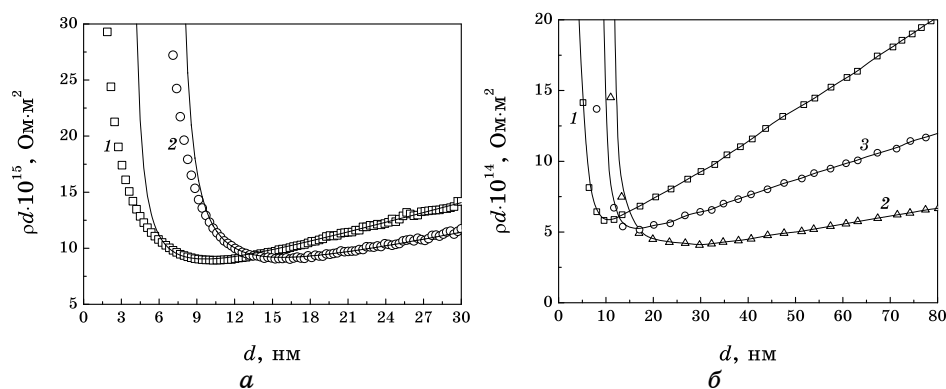


Рис. 22. Залежності $\rho(d)d = f(d)$ для щойнонанесених ($T_{\text{нап}} = T_{\text{вим}} = 78 \text{ К}$) (а) (1 — 0; 2 — 2) та відпалених ($T_{\text{нап}} = 78 \text{ К}$, $T_{\text{від}} = 293 \text{ К}$, $T_{\text{вим}} = 78 \text{ К}$) (б) (1 — 0; 2 — 0,6; 3 — 3,1) плівок міді. Точки — експериментальні дані.

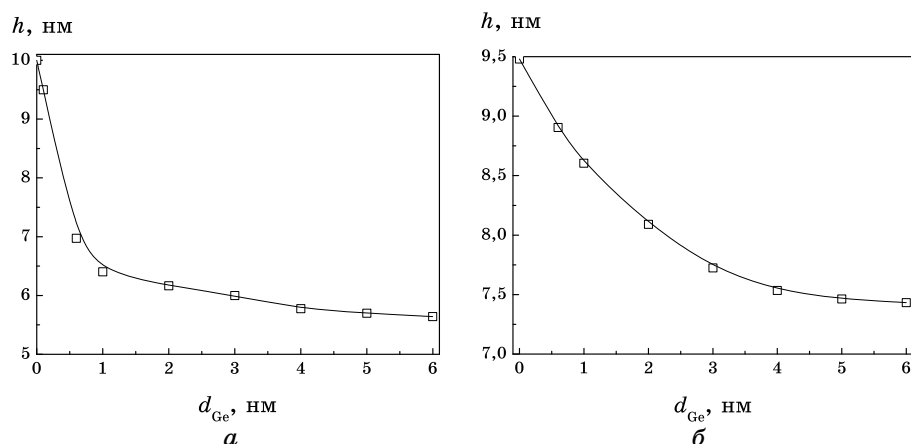


Рис. 23. Зміна амплітуди поверхневих шерсткостей відпалених ($T_{\text{відпал}} = 293$ К, $T_{\text{вимір}} = 78$ К) плівок міді (а) та золота (б) h при зміні товщини підшарів германію.

них точок, було здійснено оцінку величини h в плівках, нанесених на підшари сурфактанта різної товщини d_c . Залежність середньої амплітуди неоднорідностей h відпалених плівок міді та золота, нанесених на поверхню підшарів германію, від товщини d_c показано на рис. 23. Із збільшенням d_c величина h в плівках зменшується, прямуючи до деякої постійної величини. Подібне зменшення h із збільшенням d_c також спостерігалось для щойнонанесених плівок металів, нанесених на підшари стибію та кремнію.

Характерною особливістю всіх згаданих залежностей $\rho = \rho(d)$ в області товщин $d < 8$ нм було існування деякої мінімальної товщини плівки металу, нижче якої вирази (24) і (25) непридатні для опису подальшого ходу розмірної залежності. Оскільки при цих товщинах плівки металів залишались електрично суцільними, то причиною відхилення експериментальних залежностей від квазикласичних теоретичних кривих може бути прояв квантових явищ, що виникають у зразках обмежених розмірів.

Цими явищами могли бути зміна зонної енергетичної структури зразка із зміною товщини плівки або залежні від товщини плівки особливості квантового перенесення заряду. Оскільки досліджувалось перенесення заряду в електрично суцільних шарах металів товщиною $d > 2,0$ нм важливо вивчити вплив розмірного квантування на електронні властивості модельних суцільних плівок, починаючи з товщин в один атомовий шар.

На основі результатів розрахунку зонної енергетичної структури металевих шарів, здійсненого Погосовим зі співробітниками [109–115], можна стверджувати, що зонна енергетична структура плівок

шляхетних металів в області товщин $d > 5-6$ атомових шарів близька до електронної будови масивних зразків металів, а тому при поясненні розмірних залежностей залишкової провідності тонких плівок у вказаній області товщин, можна використовувати квантові теорії [61–65] явищ перенесення заряду в плівках металів.

3.3. Квантове перенесення заряду в ультратонких плівках металів

Слід очікувати, що показані на рис. 21 залежності $\rho(d)$ при товщинах менших за 8 нм можна описати за допомогою теорії квантового перенесення заряду. Подібне слід очікувати і для плівок міді, для яких відхилення розмірної залежності $\rho(d)$ від передбаченої теорією Намба має місце при $d < 6$ нм (рис. 24). Використання сурфактантних підшарів стибію та германію дозволяє змінювати середню амплітуду поверхневих неоднорідностей, тим самим відкриває можливість впливати на умови балістичного перенесення заряду в ультратонких плівках міді та золота.

Для режиму квантового балістичного транспорту заряду в плівках в [65] одержали наступний вираз для розмірних залежностей залишкової провідності (залишкового питомого опору) плівок:

$$\sigma_{\text{res}}(d) = 1 / \rho_{\text{res}}(d) = 1 / (\rho(d) - \rho_{\infty}) \sim d^{\alpha}, \quad (41)$$

де α змінюється в межах $2,1 < \alpha < 6$. Коефіцієнт 2,1 відповідає металічному характеру провідності зразків ($N \gg 1$, тут N — число каналів провідності), а коефіцієнт 6 відповідає високоомному напівпро-

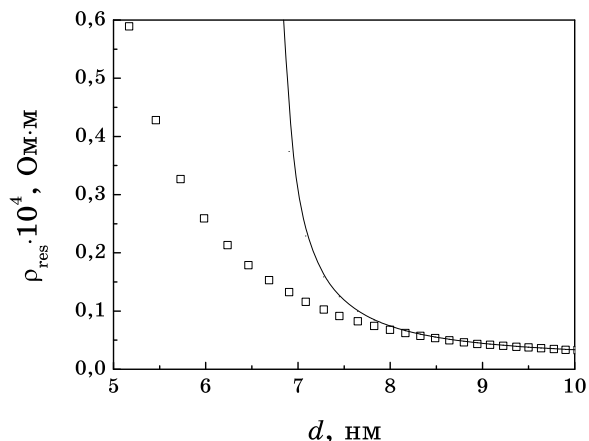


Рис. 24. Залежність $\rho_{\text{res}} = \rho_{\text{res}}(d)$ щойнонанесених плівок міді ($T_{\text{вим}} = T_{\text{нап}} = 78$ К). Точки — експериментальні дані, суцільні криві — апроксимаційні вирази теорій Намба ($h = 6,5$ нм).

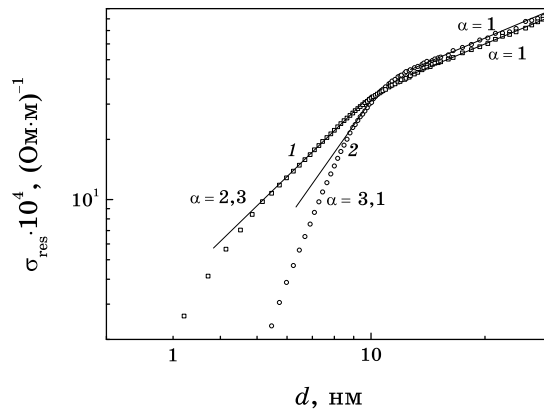


Рис. 25. Розмірні залежності залишкової провідності $\sigma_{\text{res}} = \sigma_{\text{res}}(d)$ щойнонанесених плівок міді. Точки – експериментальні дані, відрізки прямих — лінійна апроксимація. 1 — скляне підложжя, покрите підшаром Sb товщиною $d_{\text{Sb}} = 2$ нм, $\alpha = 2,3$; 2 — чисте скляне підложжя, $\alpha = 3,1$.

відників ($N = 1$). У випадку $\alpha = 1$ вираз (41) теорії [65] переходить у добре відомий вираз теорії класичного перенесення заряду.

На рисунку 25 показано розмірні залежності залишкової провідності щойнонапорошених на скло та підшар стибію плівок міді. З рисунка видно, що на експериментальній залежності $\sigma_{\text{res}}(d)$ існують дві ділянки, які апроксимуються лінійними відрізками з різним нахилом. В області $d > 10$ нм залишкова провідність σ_{res} пропорційна товщині плівки d , а в області $d < 7-8$ нм залишкова провідність $\sigma_{\text{res}} \sim d^\alpha$, де $\alpha_{\text{Cu-Sb}} = 2,3$, $\alpha_{\text{Cu}} = 3,1$. Таким чином, розмірні залежності залишкової провідності σ_{res} при товщинах $d > 10$ нм достатньо добре описують вирази моделей класичного перенесення заряду [1, 2], а для $d < 8$ нм теоріями балістичного переносу заряду [65]. Якісно подібні розмірні залежності σ_{res} одержано для плівок міді та золота, осаджених на підшари германію.

Згідно з [64, 65] в режимі квантового переносу мають спостерігатись осциляції питомого опору ρ від товщини плівки з періодом $d_0 = \lambda_F/2$, де λ_F — довжина де Бройлевої хвилі електрона провідності. Однак на експерименті очікувані осциляції питомого опору не спостерігаються внаслідок їх малої амплітуди та невиконання умов когерентності накладання відбитих електронних хвиль внаслідок їх розсіяння поверхневими неоднорідностями. В роботі [76, 77] показано, що додатковим механізмом, який гасить осциляції питомого опору, є особливості динаміки росту плівки металу в процесі зміни її товщини. Одержані висновки підтверджуються ходом розмірних залежностей залишкової провідності плівок міді та золота, з яких видно, що нанесення сурфактантного підшару значно розширює область квантового балістичного переносу заряду, принаймні

до товщин $d_c \leq 6$ нм.

4. ВИСНОВКИ

У роботі подано результати дослідження впливу сурфактантних підшарів Ge, Sb або Si різної товщини, попередньо нанесених на діелектричні підложжя, на структуру, морфологію поверхні та електричні властивості сформованих на них плівок Cu, Au та Ag. Зміною товщини сурфактантних підшарів Ge, Sb або Si можна варіювати середніми лінійними розмірами кристалітів D та мінімальною товщиною, яка відповідає порогу протікання струму через плівку металу. Показано, що використання сурфактантних підшарів дозволяє сформувати на аморфнім склянім підложжі електрично суцільні ($\beta > 0$) плівки Cu, Au та Ag товщиною 2–3 нм. Розрахунок зонної енергетичної структури вільних плівок досліджуваних металів показав, що у плівках Cu, Au та Ag товщиною більшою за 5–6 атомових шарів зонна енергетична структура близька до зонної енергетичної будови масивних зразків металів. Особливості перенесення заряду у плівках металів згаданої товщини пояснено за допомогою модельних уявлень про балістичне перенесення заряду в рамках квантової теорії Фішмана–Цалецького.

На підставі аналізу виконаних досліджень та узагальнення їх результатів можна сформулювати наступні основні висновки.

1. Дослідження структури плівок Cu, Au та Ag, нанесених на сурфактантні підшари Ge, Sb та Si, методами електронної мікроскопії та електронографії показали, що одержані плівки є полікристалічними, дрібнодисперсними та ізотропними у площині плівки. У досліджуваних плівках металів не виявлено продуктів реакції основного металу з сурфактантом.

2. Сурфактантні підшари Ge, Sb або Si товщиною $d_c \leq 6$ нм суттєво послаблюють коагуляцію зародків росту плівки металу, результатом цього є зменшення середніх лінійних розмірів кристалітів D в плівках металів. Зміною товщини попередньо нанесеного підшару сурфактанта d_c можна керувати середніми лінійними розмірами кристалітів у плівках металів.

3. Наявність підшару сурфактанта призводить до зменшення товщини плівки металу, яка відповідає порогові протікання струму в шарі конденсату. Попереднє нанесення сурфактантних підшарів товщиною $d_c = 5$ –6 нм дозволяє одержати електрично суцільні металеві плівки товщиною 2–3 нм.

4. В нанокристалічних плівках Cu, Au та Ag (середні лінійні розміри кристалітів $D = 8$ –32 нм) ймовірність міжзеренного тунелювання t не залежить від середнього розміру кристалітів D та температури плівки в інтервалі $T = 78$ –370 К. Одержаний висновок добре узгоджується з передбаченнями теорії внутрішнього розмірного

ефекту Тельє–Тосе–Пішара.

5. Величина середньої амплітуди макроскопічних неоднорідностей товщини плівки, розрахована з розмірних залежностей питомого опору плівок металів, осаджених на сурфактантні підшари, зменшується із ростом товщини сурфактанта. Це узгоджується з результатами СТМ дослідження морфології поверхні плівок та підтверджує придатність моделю полікристалічного шару неоднорідної товщини для опису електричних властивостей плівок металів.

6. Вивчення особливостей зонної електронної структури вільних металевих плівок товщиною 1–6 атомових шарів показали, що в плівках досліджуваних металів товщиною більшою за 6 атомових шарів електронна будова плівки достатньо близька до зонної будови структури масивного металу.

В інтервалі товщин плівок, що відповідає умовам балістичного перенесення заряду ($\lambda \geq d$) існують дві ділянки розмірних залежностей питомої провідності, які можна описати на основі квазикласичних та квантових моделей балістичного перенесення заряду.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. К. Чопра, *Электрические явления в тонких пленках* (Москва: Мир: 1972).
2. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 521 (2001).
3. М. А. Angadi, *Journ. Mater. Sci.*, **20**, No. 3: 761 (1985).
4. Ю. Ф. Комник, *Фізика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты* (Москва: Атомиздат: 1979).
5. П. П. Луцишин, Т. Н. Находкин, О. А. Панченко, *ЖЭТФ*, **82**, вып 4: 1306 (1982).
6. О. А. Panchenko and S. V. Sologub, *Phys. Rev. B*, **71**: 193401-1 (2005).
7. О. А. Panchenko, P. P. Lutsishin, and S. V. Sologub, *Progress in Surface Science*, **69**, No. 7: 193 (2002).
8. С. R. Tellier and A. J. Tosser, *Size Effects in Thin Films* (Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier Scientific Publ. Company: 1982).
9. М. Bedda, С. R. Pichard, and A. J. Tosser, *Journ. Mater. Sci.*, **21**: 1405 (1986).
10. С. R. Pichard, С. R. Tellier, L. Quarbya, and A. J. Tosser, *Le Vide, les Couches Minces.*, **210**, No. 1–2: 3 (1982).
11. P. Kwapulin'ski, J. Rasek, and Z. Gierak, *Phys. Stat. Sol. A*, **107**: 299 (1988).
12. А. J. Tosser, С. R. Pichard, М. Lahrichi, and М. Bedda, *Journ. Mat. Sci. Lett.*, **4**, No. 5: 585 (1985).
13. З. В. Стасюк, *Тез. докл. II Всесоюзной конференции по физике и технологии тонких пленок*. (Ивано-Франковск: 1984), ч. 1, с. 17.
14. З. В. Стасюк, *Український фізичний журнал*, **31**, № 5: 742 (1986).
15. З. В. Стасюк, М. М. Бигун, *Український фізичний журнал* (Рук. деп. в ВИНТИ. № 9018-В87) (1987), 13 с.
16. М. М. Бигун, З. В. Стасюк, *Физическая электроника*, **35**: 31 (1987).
17. З. В. Стасюк, *Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела* (Ред. Н. Г. Находкин) (Киев:

- УМК ВО: 1992), с. 212.
18. И. М. Дума, К. И. Лах, Б. Л. Мельничук, З. В. Стасюк, *Металлофизика*, **15**, № 1: 60 (1993).
 19. U. Jacob, J. Vancea, and H. Hoffann, *Phys. Rev. B*, **41**, No. 17: 11852 (1990).
 20. Z. V. Stasyuk, *Journ. Phys. Studies*, **3**, No. 1: 102 (1999).
 21. J. Ledzion, *Phys. Stat. Sol. A*, **107**: K115 (1988).
 22. J. Bankuti and G. Horvath, *Phys. Stat. Sol. A*, **111**, No. 1: K185 (1989).
 23. E. Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschlager, and M. Henzler, *Phys. Rev. B*, **49**, No. 7: 4858 (1993).
 24. N. M. Makarov, A. V. Moroz, and V. A. Yampolskii, *Phys. Rev. B*, **52**, No. 8: 6807 (1995).
 25. А. Е. Мейерович и І. В. Понамареv, *Phys. Rev. B*, **65**: 155413 (2002).
 26. Ю. Ф. Огрин, В. Н. Луцкий, М. И. Елинсон, *Письма в ЖЭТФ*, **3**, № 3: 114 (1966).
 27. В. Б. Сандомирский, *ЖЭТФ*, **52**, № 1: 158 (1967).
 28. Ю. Ф. Огрин, В. Н. Луцкий, М. У. Арифова, В. И. Ковалев, В. Б. Сандомирский, М. И. Елинсон, *ЖЭТФ*, **53**, № 4: 1218 (1967).
 29. Д. К. Ларсон, *Физика тонких пленок* (Ред. М. Х. Франкомб, Р. У. Гофман) (Москва: Мир: 1973), т. 4, с. 97.
 30. P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B*, **27**: 1991 (1983).
 31. P. J. Feibelman and D. R. Hamman, *Phys. Rev. B*, **29**: 6463 (1984).
 32. J. C. Boettger and S. B. Trickey, *Phys. Rev. B*, **45**, No. 3: 1363 (1992).
 33. J. C. Boettger, *Phys. Rev. B*, **53**: 13133 (1996).
 34. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Vacuum*, **74**: 185 (2004).
 35. V. V. Pogosov, V. P. Kurbatsky, and E. V. Vasyutin, *Phys. Rev. B*, **71**: 195410 (2005).
 36. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Fiz. Tverd. Tela*, **46**: 526 (2004).
 37. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Phys. Rev. B*, **81**: 155404(1) (2010).
 38. D. V. Fedorov, P. Zahn, and I. Mertig, *Thin Solid Films*, **515**, No. 17: 6921 (2007).
 39. J. Dryzek and M. Czapla, *Phys. Rev. Letters*, **58**, No. 7: 721 (1987).
 40. C. H. Kao and J. T. Lue, *Appl. Phys.*, **A64**: 439 (1997).
 41. G. Fisher and H. Hoffman, *Z. Phys. B: Condensed Matter*, **39**, No. 4: 287 (1980).
 42. R. T. Tung, J. C. Bean, J. M. Gibson, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, *Applied Physics Letters*, **40**, No. 8: 684 (1982).
 43. J. C. Hensel, R. T. Tung, J. M. Poate, and F. C. Unterwald, *Phys. Rev. Lett.*, **54**: 1840 (1985).
 44. P. A. Badoz, A. Briggs, E. Rosencher, F. Arnaud d'Avitaya, and C. d'Anterrosches, *Appl. Phys. Lett.*, **51**: 169 (1987).
 45. J. Y. Duboz, P. A. Badoz, E. Rosencher, J. Henz, M. Ospeit, and H. von Kanel, *Appl. Phys. Lett.*, **53**: 788 (1988).
 46. J. Henz, J. Hugi, M. Ospelt, and H. von Känel, *Surf. Sci.*, **228**, No. 1–3: 9 (1990).
 47. M. Jalochowski, E. Bauer, *Phys. Rev. B*, **38**, No. 8: 5272 (1988); M. Jalochowski and E. Bauer, *Phys. Rev. B*, **37**: 8622 (1988).
 48. M. Jalochowski, M. Hoffman, and E. Bauer, *Phys. Rev. Lett.*, **76**: 4227 (1996).
 49. I. Vilfan, M. Henzler, O. Pfennigstotf, and H. Pfnur, *Phys. Rev. B*, **66**: 241306 (2002).
 50. I. Vilfan and H. Pfnur, *Eur. Phys. J. B*, **36**: 281 (2003).
 51. D. Schumacher and D. Stark, *Surf. Sci.*, **123**, Nos. 2–3: 284 (1982).
 52. E. Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschlager, and M. Henzler, *Phys. Rev. B*,

- 49: 4858 (1994).
53. Tu. Li-Wei, G. K. Wong, and J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, No. 13: 1327 (1989).
 54. Г. М. Михайлов, И. В. Маликов, А. В. Черных, *Письма в ЖЭТФ*, **66**, № 11: 693 (1997).
 55. K. Diebenbusch and U. Krey, *Z. Phys. B*, **34**: 17 (1979).
 56. G. Godingaray, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **113**: 113 (1989).
 57. J. Ledzion and J. Kierul, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **114**: 545 (1989).
 58. C. H. Kao and J. T. Lue, *Appl. Phys.*, **A64**: 439 (1997).
 59. Z. Tesanovic, M. Vol. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 21: 2760 (1986).
 60. Z. Tesanovic, *Solid State Phys.*, **20**, No. 6: L829 (1987).
 61. N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **38**: No. 17: 12298 (1988).
 62. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, No. 11: 1302 (1989).
 63. D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **42**, No. 11: 6906 (1990).
 64. D. Calecki and G. Fishman, *Surf. Sci.*, **220**: 110 (1990).
 65. G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. B*, **43**, No. 14: 11581 (1991).
 66. L. Sheng, D. Y. Xing, and Z. D. Wang, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 11: 7325 (1995).
 67. R. Munoz, G. Vida, G. Kremer, L. Moraga, and C. Arenas, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 299 (1999).
 68. R. Munoz, A. Concha, F. Mora, and R. Espejo, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 7: 4514 (2000).
 69. R. Munoz, G. Kremer, L. Moraga, C. Arenas, and A. Concha, *J. Phys.: Cond. Matter*, **12**: 2903 (2000).
 70. R. Munoz, C. Arenas, G. Kremer, and L. Moraga, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**: L379 (2000).
 71. R. Munoz, C. Arenas, G. Kremer, and L. Moraga, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, No. 3: L177 (2003).
 72. R. C. Munoz, R. Finger, C. Arenas, G. Kremer, and L. Moraga, *Phys. Rev. B*, **66**: 1 (2002).
 73. G. Palasantzas, *Phys. Rev. B*, **48**: 14472 (1993).
 74. G. Palasantzas, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 15: 9685 (1998).
 75. G. Palasantzas, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, T.-M. Lu, J. Barnas, and J. Th. M. De Hosson, *Phys. Rev. B*, **61**, No. 16: 11109 (2000).
 76. G. Palasantzas and J. Th. M. De Hosson, *Phys. Rev. B*, **63**: 125404(1) (2001).
 77. G. Palasantzas and J. Th. M. De Hosson, *Surf. Sci.*, **507**: 541 (2002).
 78. N. M. Makarov and Yu. V. Tarasov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**: 1523 (1998).
 79. Yu. V. Tarasov, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, No. 40: 1256 (1990).
 80. N. M. Makarov and Yu. V. Tarasov, *Phys. Rev. B*, **64**: 235306 (2001).
 81. F. M. Izrailev and N. M. Makarov, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38**, No. 49: 10613 (2005).
 82. F. M. Izrailev, N. M. Makarov, and M. Rendon, *Phys. Rev. B*, **72**: 041403 (2005).
 83. F. M. Izrailev, N. M. Makarov, and M. Rendon, *Phys. Rev. B*, **73**: 155421 (2006).
 84. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 316 (1994).
 85. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B*, **51**, No. 17: 116 (1995).
 86. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**: 4157 (1997).
 87. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B*, **58**, No. 13: 242 (1998).
 88. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Austral. J. Phys.*, **53**: 53 (2000).
 89. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B*, **60**: 9129 (1999).

90. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *Physica B: Condensed Matter*, **284–288**, Nos. 1–4: 1944 (2000).
91. A. E. Meyerovich and S. Stepaniants, *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**: 5575 (2000).
92. A. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B*, **65**: 155413(1) (2002).
93. A. Meyerovich and S. Stepaniants, *J. Phys. Cond. Mat.*, **14**: 4287 (2002).
94. A. Meyerovich and D. Chen, *Phys. Rev. B*, **66**: 235306(1) (2002).
95. A. Meyerovich and S. Stepaniants, *Phys. Rev. B*, **67**: 165411 (2003).
96. A. Meyerovich and Yi. Cheng, *Phys. Rev. B*, **73**: 85404(1) (2006).
97. *Технология тонких пленок: Справочник* (Ред. Л. Майселл, Р. Гленг) (Москва: Сов. радио: 1977), т. 1.
98. Я. А. Пастирский, З. В. Стасюк, Р. Р. Каменецкий, С. П. Кинах, З. С. Мушинский, М. М. Козак, Б. Л. Мельничук, *А.с. СССР № 1387785* (1987).
99. Р. М. Кушнир, З. В. Стасюк, Ю. М. Орицин, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.*, **3**, № 11: 100 (1968).
100. Ю. А. Куніцький, Я. І. Купина, *Електронна мікроскопія* (Київ: Либідь: 1998).
101. І. Ю. Проценко, *Технологія та фізика тонких плівок* (Суми: Вид. Сумського ДУ: 2000).
102. К. А. Нейгебауэр, *Технология тонких пленок* (Ред. Л. Майселл, Р. Гленг) (Москва: Сов. радио: 1977), т. 2, с. 9.
103. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**: 85 (1996).
104. K. Schroder and Le. Zhang, *Phys. Stat. Sol. B*, **183**: 5 (1994).
105. А. В. Бородчук, О. Б. Дорош, З. В. Стасюк, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.*, вип. 33: 328 (2000).
106. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, № 4: 572 (2005).
107. M. C. Tringides, M. Jalochowski, and E. Bauer, *Physics Today*, **60**, No. 4: 50 (2007).
108. Р. І. Бігун, *Фізика і хімія твердого тіла*, **7**, № 3: 446 (2006).
109. В. П. Курбацкий, В. В. Погосов, *Фізика твердого тела*, **46**, № 3: 526 (2004).
110. V. P. Kurbatsky and V. V. Rogosov, *Vacuum*, **74**, No. 2: 185 (2004).
111. В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, Е. В. Васютин, В. В. Погосов, *Фізика твердого тела*, **50**, № 5: 909 (2008).
112. В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, В. В. Погосов, *Український фізичний журнал*, **53**, № 5: 569 (2008).
113. А. В. Коротун, В. П. Курбатський, Є. В. Васютін, В. В. Погосов, *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.*, № 42: 47 (2008).
114. В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, А. В. Бабич, В. В. Погосов, *Фізика твердого тела*, **51**, № 12: 2371 (2009).
115. V. P. Kurbatsky and V. V. Rogosov, *Phys. Rev. B*, **81**: 155404 (2010).