

УДК 539.2+537.2
PACS: 73.50

З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський
**Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів.
Класичні ефекти
(огляд)**

*Львівський Національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет.
79005 м. Львів, вул. Драгоманова 50; 794-784; stasyuk@wups.lviv.ua*

Розглянуто основні теоретичні моделі класичного розмірного ефекту. Кінетичні коефіцієнти тонкої плівки відрізняються від відповідних характеристик масивного металу внаслідок додаткового розсіювання носіїв заряду поверхнями плівки (зовнішній розмірний ефект) та міжзеренними границями (внутрішній розмірний ефект). Проаналізовано вплив макроскопічних поверхневих неоднорідностей на перенос заряду в тонких металевих плівках. Оглянуто результати теоретичних та експериментальних досліджень переносу заряду в тонких плівках перехідних металів.

Ключові слова: тонкі металеві плівки, розмірний ефект, кінетичні коефіцієнти, поверхневе та зернограничне розсіювання носіїв струму.

Стаття постуила до редакції 11.05.2001; прийнята до друку 23.05.2001

ЗМІСТ

- I. Фізичні явища в зразках обмежених розмірів
- II. Теоретичні моделі електропровідності плівок простих металів
 - 2.1. Квазікласичні моделі поверхневого розсіювання носіїв струму в металевій плівці
 - 2.2. Моделі внутрішнього розмірного ефекту
- III. Перенос заряду в плівках полівалентних та перехідних металів
 - 3.1. Модель переносу заряду в плівках полівалентних і перехідних металів
 - 3.2. Експериментальне дослідження розмірних кінетичних явищ в плівках полівалентних та перехідних металів
- IV. Висновки

Значна увага до вивчення фізичних явищ в тонких плівках зумовлена як широкими перспективами практичного використання плівок в мікроелектроніці, техніці надвисоких частот, оптоелектроніці та інших галузях новітньої техніки, так і можливістю отримання важливої інформації, необхідної для розв'язання окремих фундаментальних проблем фізики

твердого тіла і фізики поверхні.

Завдяки суттєвому прогресу фізики і техніки надвисокого вакууму в останні роки стало можливим проводити експеримент у добрих вакуумних умовах, що дозволило створити методики приготування та дослідження достатньо чистих зразків із наперед заданими відтворюваними структурою і фізичними характеристиками.

Внаслідок того, що властивості плівок суттєво залежать від перебігу процесів на їх поверхні, тонкі плівки виявились зручними об'єктами для експериментального дослідження механізмів утворення конденсованого стану речовини, для вивчення зонної енергетичної структури твердих тіл та їх поверхні, механізмів переносу заряду в приповерхневих ділянках твердого тіла, для в'яснення природи адсорбційного зв'язку, вивчення проблем каталізу і розв'язання інших питань.

Властивості тонких шарів, звичайно, відрізняються від властивостей масивного матеріалу внаслідок можливих відмінностей у структурі та внаслідок обмеження розмірів в одному з напрямків. Обмеження розмірів у плівках, дротинах, пластинах та дрібнодисперсних зразках призводить до появи ряду фізичних ефектів, які в масивних зразках слабо виражені або взагалі не спостерігаються. Дані явища називаються розмірними і, звичайно, вивчаються в процесі зміни відповідного розміру зразка: товщини для плівок і пластин, або радіуса (діаметра) для дротин та дрібнодисперсних частинок.

I. Фізичні явища в зразках обмежених розмірів

Сукупність явищ, що спостерігаються при зменшенні розмірів зразка, достатньо різноманітна за своєю природою. Однак, у всіх випадках ці явища пов'язані з порушенням характерного для масивного матеріалу співвідношення між розмірами зовнішньої поверхні та об'ємом зразка. Розглянемо суть деяких ефектів, пов'язаних із зміною розмірів зразка.

Явища на поверхні суттєво впливають на процеси зародження і росту металевих плівок. Зокрема, в початковій стадії росту металеві плівки на поверхні діелектричної підкладки відбувається нагромадження атомів, які володіють високою поверхневою енергією, що призводить до меншої стабільності зародків у порівнянні з стабільністю великих мікрочастинок. Зародки кристалізації стають стабільними, якщо їх лінійні розміри перевищують деяку

критичну величину [1,2]. Розміри зародків критичної величини залежать від властивостей матеріалів плівки і підкладки, температури підкладки, швидкості конденсації. Детальний аналіз факторів, що впливають на ріст металевих плівок, зроблено в [1]. Важливим поняттям, яке характеризує властивості надтонких плівок, є критична товщина $d_{кр}$. Критична товщина $d_{кр}$ відповідає середині вузького діапазону товщин шару, при яких спостерігається перехід від непровідного стану конденсату на діелектричній підкладці до електрично суцільного шару. Величина даного параметра $d_{кр}$ тісно пов'язана з кінетикою утворення плівки і для конкретної пари матеріалів плівка-підкладка вона залежить від температури підкладки при конденсації та швидкості нанесення плівки.

Вплив поверхневих ефектів призводить до прояву деяких особливостей будови частинок малих розмірів та надтонких плівок. Найважливішими з них є утворення нерівноважних та домішкових фаз, зміна періоду кристалічної ґратки в порівнянні з параметрами ґратки масивного металу, зміна температури плавлення та температури фазових переходів. Сукупність згаданих явищ, зумовлених впливом поверхні на фазові та структурні перетворення в плівках і частинках малих розмірів, одержала назву – фазовий розмірний ефект. Можливість появи фаз, невластивих матеріалу плівки, вперше була проаналізована на основі термодинамічних розрахунків у [3]. Пізніше існування даного явища було підтверджено експериментально. Слід відзначити неоднозначність трактування висновків ряду експериментальних робіт, оскільки в окремих випадках поява подібних нерівноважних фаз була зумовлена впливом домішок. Детальний аналіз експериментальних робіт, присвячених проблемам фазового розмірного ефекту здійснено в [4].

Розміри зразка можуть суттєво впливати і на його електронні властивості. Обмеження розмірів призводить до змін зонної енергетичної структури, особливостей переносу заряду і тепла та ін. Простий аналіз показує, що навіть без

врахування впливу можливих змін структури і електронної будови, кінетичні коефіцієнти зразка обмежених розмірів повинні відрізнятися від відповідних параметрів масивного матеріалу внаслідок того, що внесок поверхневого розсіювання носіїв струму в результуючий час релаксації стає співмірним з внеском об'ємного розсіювання. У випадку плівок відносний внесок поверхневого розсіювання залежить від товщини плівки d . Це явище називається класичним розмірним ефектом.

Тонкі плівки в більшості випадків складаються з дрібних кристалітів, розміри яких суттєво менші за розміри кристалітів у масивних полікристалах. Міжкристалітні межі є додатковими розсіювачами носіїв струму, в результаті чого кінетичні коефіцієнти плівок залежать від лінійних розмірів кристалітів D при умові, що D є величиною, яка співмірна середній довжині вільного пробігу носіїв струму λ (внутрішній розмірний ефект).

Аналіз класичного та внутрішнього розмірного ефектів без врахування можливого впливу розмірів зразка на його електронну структуру коректний лише для плівок і частинок достатньо великих товщин і лінійних розмірів. Принаймні умовою цього є виконання нерівностей $d \gg \lambda_D$, $D \gg \lambda_D$ (тут λ_D – довжина хвилі де-Бройля електрона провідності). Якщо згадані параметри d і D співмірні з λ_D , то у зразку стає помітним квантування компоненти квазіімпульса електрона, перпендикулярної до його поверхні. Відповідні компоненти квазіімпульса утворюють дискретну систему станів, що приводить до осциляційної залежності термодинамічних і кінетичних характеристик зразка від його розмірів з періодом, рівним половині довжини хвилі де-Бройля (квантовий розмірний ефект). В принципі, квантовий розмірний ефект можна спостерігати в зразках будь-якого матеріалу, однак його вивчення в металевих зразках ускладнене тією обставиною, що довжина хвилі де-Бройля вільних електронів у металі співмірна з міжатомними відстанями, а тому явище може спостерігатись лише в зразках товщиною в декілька нанометрів. Відзначимо, що

приготування суцільних зразків такої товщини на поверхні непровідних підкладок до недавнього часу вважалось невирішеною технологічною проблемою. Успішними виявилися дослідження квантового розмірного ефекту в плівках напівпровідників та напівметалів. Теорія явища була в основному створена в роботах [5-8]. Експериментально квантовий розмірний ефект був виявлений в кінетичних явищах у плівках вісмуту [9,10]. Огляд і аналіз результатів робіт [5-10] та наступних досліджень здійснено в [1,11]. Вплив розмірного квантування проявляється і на деяких інших фізичних властивостях зразків обмежених розмірів. Зокрема, в [12] виявлено вплив розмірного квантування на оптичні властивості, а в [13] – на емісійні властивості дуже тонких плівок металів. Відзначимо, що існування квантово-розмірної залежності роботи виходу дуже тонких зразків металу передбачено в ряді теоретичних робіт, зокрема в [14-16].

Нижче ми здійснимо аналіз основних модельних уявлень про перенос заряду в металевих зразках обмежених розмірів.

II. Теоретичні моделі електропровідності плівок простих металів

2.1. Квазікласичні моделі поверхневого розсіювання носіїв струму в металевій плівці

Вперше питання про відмінність електричної провідності металеві плівки від провідності масивного металу розглядалось Томсоном в 1901 році, однак перша послідовна теорія, яка враховувала вплив поверхневого розсіювання носіїв на перенос заряду в плівці, була створена Фуксом в 1938 році. Фукс [17] розглянув зоммерфельдівський газ вільних електронів, що знаходиться в плоскопаралельному металевому зразку, і розрахував залежність питомої провідності шару від його товщини. Модель Фукса була використана Зондгеймером [18,19] для створення теорії розмірних гальваноманітних явищ і Юсті, Колером, Лаутцем [20] для розрахунку термоелектрорушійної сили плівок. Суть

згаданих теоретичних підходів неодноразово викладалась в оглядових статтях і монографіях. Задача про перенос заряду в однорідному плоскопаралельному шарі металу зводиться до розв'язку кінетичного рівняння Больцмана з метою розрахунку нерівноважної складової функції розподілу електронного газу, що виникає при накладанні зовнішнього силового поля. Вплив поверхневого розсіювання на згадану функцію розподілу враховується накладанням відповідних граничних умов. При наявності в плівці зовнішнього силового поля, що діє на електрон з силою \vec{F} , кінетичне рівняння Больцмана для стаціонарної функції розподілу квазівільних електронів $f(\vec{r}, \vec{p})$ записується у вигляді:

$$\vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{зіткнень}} \quad (1)$$

Тут \vec{r}, \vec{p} і \vec{v} відповідно координата, імпульс і швидкість електрона. В більшості випадків (слабкі поля і не дуже низькі температури) рівняння (1) розв'язують в наближенні часу релаксації, ввівши заміну

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{зіткн.}} = \frac{f - f_0}{\tau} = \frac{f_1}{\tau}, \quad (2)$$

де f_0 – рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака, f – нерівноважна функція розподілу, яка встановлюється в результаті дії полів, τ – час релаксації. Лінеаризацію рівняння можна здійснити, обмежуючись величинами першого порядку малості і приймаючи, що f_1 – мала нерівноважна поправка.

При розрахунку електропровідності плівки вважають: $\vec{F} = -e\vec{E}$ (E – напруженість електричного поля, e – елементарний заряд), а тому густина струму в плівці, що розміщена між площинами $z=0$ і $z=d$, може бути виражена у вигляді [21]:

$$j(z) = -2e \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} v_x f_1 dv_x dv_y dv_z \quad (3)$$

де m^* – ефективна маса електрона, h – постійна Планка, v_x, v_y, v_z – складові вектора швидкості v .

Після інтегрування і врахування граничних умов одержують наступні залежності питомої електропровідності σ та питомого опору ρ від товщини плівки: :

$$\rho_{\infty} / \rho = \sigma / \sigma_{\infty} = \psi(k) \quad (4)$$

де σ_{∞} – питомий опір плівки безмежної товщини ($d \rightarrow \infty$), структура якої ідентична структурі досліджуваної плівки, а $\psi(k)$ – функція Зондгеймера:

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

Тут $k = d/\lambda$; λ – середня довжина вільного пробігу, що визначається об'ємним розсіюванням носіїв у плівці безмежної товщини, $t = (\cos \theta)^{-1}$, θ – кут між напрямком руху електронів і віссю z . Параметр p – коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіювання ($0 \leq p \leq 1$). Вважається, що частина електронів p відбивається поверхнею плівки дзеркально із збереженням дрейфової складової швидкості, а частина $(1-p)$ – розсіюється поверхнями плівки дифузно з повною втратою швидкості напрямленого руху. Таким чином, в проаналізованому підході зроблено ряд спрощень, що не завжди правомірно:

1. Поверхні плівки є паралельними площинами з розсіюючими центрами, аналогічними точковим дефектам.
2. Коефіцієнт дзеркальності поверхневого розсіювання носіїв струму p приймається незалежним від кута зіткнення носія з поверхнею, а тому і незалежним від товщини плівки.
3. Вважається, що структура плівки не залежить від товщини шару й ідентична структурі деякої модельної плівки безмежної товщини, а в результаті величини, знайдені з допомогою виразу (4), ніяким чином не пов'язані з характеристиками реального масивного кристала, зокрема, з питомою провідністю σ_0 та середньою довжиною вільного пробігу носіїв λ_0 .
4. В розрахунках використана ідеалізована модель Зоммерфельдівського металу з квадратичним законом дисперсії ($\lambda \sim \varepsilon^2$, ε – енергія електрона: $U = \left[\frac{d(\ln \lambda)}{d(\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} = 2$, ε_0 – енергія Фермі).

Електронна структура реальних металів,

звичайно, не задовольняє моделі металу Зоммерфельда, а тому використання цієї теорії для опису властивостей плівок полівалентних і перехідних металів проблематичне. Незважаючи на згадані принципові недоліки, модель Фукса в багатьох випадках виявилась корисною при трактуванні результатів експерименту.

Подібним чином були розраховані розмірні залежності температурного коефіцієнта опору β , постійної Холла R та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. S плівок:

$$\beta / \beta_{\infty} = F(k), \quad (6)$$

$$R / R_{\infty} = F(k) / \psi(k), \quad (7)$$

$$S / S_{\infty} = \{1 + U \cdot F(k)\} / (1 + U). \quad (8)$$

Тут $U = 2$, $\beta_{\infty}, R_{\infty}, S_{\infty}$ – відповідні кінетичні коефіцієнти безмежно товстої плівки ($d \rightarrow \infty$), а

$$F(k) = 1 - \frac{k}{\psi(k)} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial k}. \quad (9)$$

Про характер розмірних залежностей ρ , β , R та S можна судити з допомогою графіків, наведених на рис. 1, на яких показано залежності від приведеної

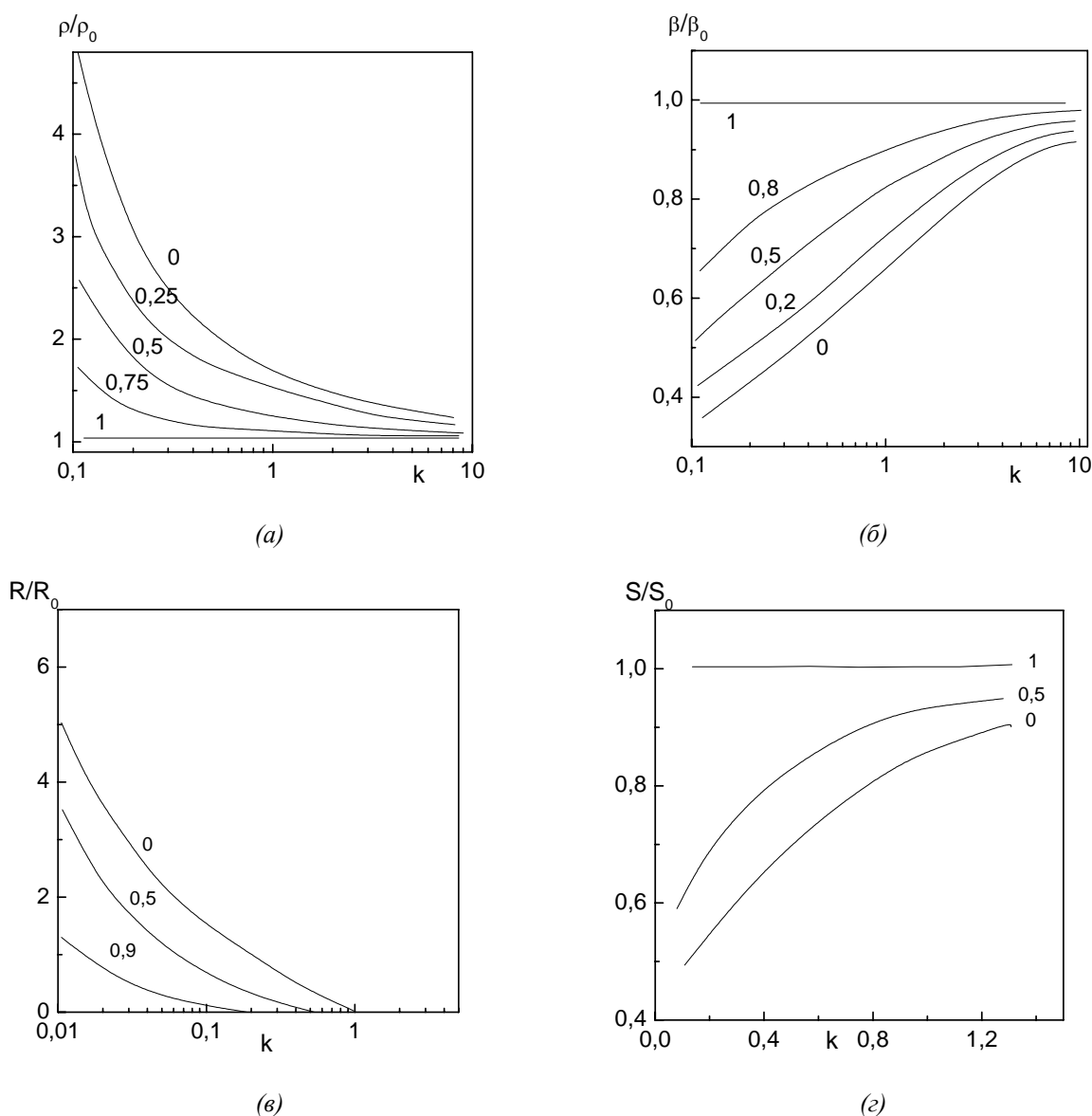


Рис. 1. Розмірні залежності зведених кінетичних коефіцієнтів: питомого опору ρ (а), температурного коефіцієнта опору β (б), постійної Холла R (в) та термо-е.р.с. S (г) плівок металу, розраховані в рамках моделі однорідного плоскопаралельного шару при різних значеннях r – коефіцієнта дзеркального поверхневого розсіювання носіїв струму.

товщини $k = d/\lambda$ відносних величин $\rho(k)/\rho_\infty, \beta(k)/\beta_\infty, R(k)/R_\infty$ та $S(k)/S_\infty$ при декількох значеннях параметра дзеркальності поверхні p . Як видно з рисунка, найбільш суттєво розмірний ефект проявляється в змінах питомого опору ρ , а найслабше – в змінах R . Саме тому при дослідженні властивостей плівок відносно великих товщин ($d \geq \lambda$) можливі зміни $R(d)$, звичайно, не враховують.

В ряді випадків для співставлення з експериментальними даними використовують наближені вирази,

обчислені з формул (4), (6), (7) та (8) в асимптотичних наближеннях $\lambda \ll d$ (наближення товстих плівок) та $\lambda \gg d$ (наближення тонких плівок).

Для $d \gg \lambda$ отримано вирази [21]:

$$\rho/\rho_\infty = \sigma_\infty/\sigma = 1 + 3\lambda(1-p)/8d, \quad (10)$$

$$\beta/\beta_\infty = 1 - 3\lambda(1-p)/8d, \quad (11)$$

$$R \approx R_\infty, \quad (12)$$

$$S/S_\infty = 1 - 3\lambda(1-p)U/8d(1+U). \quad (13)$$

Для дуже тонких плівок $d \ll \lambda$ в [21] отримано:

$$\sigma_\infty/\sigma = \rho/\rho_\infty = 4\lambda(1-p)/3d(1+2p)\ln(\lambda/d), \quad (14)$$

$$\beta_\infty/\beta = \ln(\lambda/d), \quad (15)$$

$$R = R_\infty 4\lambda(1-p)/3d(1+p)[\ln(\lambda/d)]^2, \quad (16)$$

$$S = S_\infty \{1 + U[\ln(d/\lambda) - 1,42]\}/(1+U)[\ln(d/\lambda) - 0,42]. \quad (17)$$

Протягом ряду років вирази (10)-(17) досить широко використовувались для трактування експериментальних даних. Слід відзначити, що вираз (10) для провідності плівок з точністю не гіршою за 5% описує експериментальні залежності $\rho(d)$ в достатньо широкому діапазоні товщин (принаймні для $d \geq 0,1-0,2 \lambda$ [22]), при умові, що плівка при зменшенні d залишається суцільною та однорідною.

Дальший розвиток моделі однорідного плоскопаралельного шару проводився в напрямку уточнення ряду положень. Зокрема, Лукас [23,24] запропонував два незалежних коефіцієнти поверхневого розсіювання p і q , прийнявши до уваги той факт, що умови розсіювання поверхнею плівки, яка прилягає до підкладки, повинні відрізнятися від умов розсіювання поверхнею, яка знаходиться в контакт з вакуумом (або газовим середовищем).

Згідно з уявленнями Фукса, p є певною константою, що характеризує поверхню і не залежить від довжини електронної хвилі та кута її падіння на поверхню. Насправді дане припущення є дуже грубим наближенням реальної картини поверхневого розсіювання. Грін і Доннел [25,26] обчислили p для випадку розсіювання електронів локалізованими поверхневими

зарядами (реально це можуть бути адсорбовані поверхнею частково іонізовані атоми) і показали, що розсіювання даного типу анізотропне та залежить від кута падіння. Займан [27] показав, що p залежить від співвідношення між величиною неоднорідностей поверхні та довжиною хвилі де Бройля електрона. Котті [28] та Соффер [29,30] пояснили існування кутової залежності коефіцієнта p . В наступні роки проблема поверхневого розсіювання мікроскопічними неоднорідностями поверхні постійно була в полі зору дослідників [31-34].

Реальна плівка металу лише при великих товщинах d може наближено вважатись плоскопаралельним шаром металу. Зокрема, для полікристалічної плівки дане припущення справедливе, коли товщина d значно перевищує середні лінійні розміри кристалітів D , тобто $d \gg D$. Наявність в плівці макроскопічних виступів та заглибин співмірних з D приводить до зміни умов переносу заряду, особливо коли d стає співмірним з D і λ . Вперше задача про вплив макроскопічних неоднорідностей поверхні (а, таким чином, і товщини плівки) на провідність плівок була розглянута в роботі Намба [35]. Модельний розрахунок проведено для плівки з одномірними

неоднорідностями товщини, причому вважається, що неоднорідності d розподілено в напрямку протікання струму за гармонічним законом. Тобто локальна товщина плівки $d(x)$ в напрямку протікання струму x може бути виражена: $d(x) = \bar{d} + h \sin(2\pi x/L)$. Тут \bar{d} – середня товщина шару, h – середня амплітуда неоднорідностей товщини, L – період повторюваності неоднорідностей. Питомий опір плівки «неоднорідної» товщини розраховується як усереднена по періоду L величина (тобто вважається, що в напрямку x є сукупність ввімкнених послідовно опорів з локальним питомим опором $\rho[d(x)]$, залежним від координати, і відповідно, від товщини $d(x)$):

$$\bar{\rho} = (\bar{d}/L) \int_0^L \{\rho[d(x)]/d(x)\} dx. \quad (18)$$

Результати роботи [35] були використані для пояснення експериментальних даних, отриманих для дуже тонких плівок ряду металів. Відзначимо, що вплив неоднорідностей товщини шару проявляється при вимірюванні кінетичних коефіцієнтів лише при товщинах, співмірних з амплітудою неоднорідностей $h \sim \bar{d}$. В цьому випадку із експериментальних даних можна оцінити h . Як показано в [36-39], величина h , обчислена з залежностей $\rho(d)$ плівок ряду металів (Ni, Pd, V, Cu), добре узгоджується із результатами дослідження шорсткостей поверхні з допомогою тунельної мікроскопії.

2.2. Моделі внутрішнього розмірного ефекту.

Вперше задача про вплив зерномежового розсіювання на перенос заряду в тонких плівках була коректно поставлена

Майадасом і Шацкесом [40,41], хоч спроби врахувати дане явище робилися і в роботах попередніх років [21]. В [40,41] модельний розрахунок зроблено для випадку, коли межі зерен зображаються як сукупність

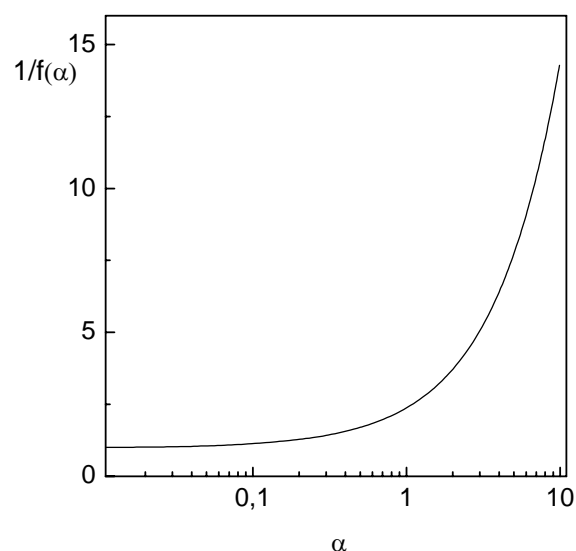


Рис. 2. Графік зернограничної функції $f(\alpha)$ (20).

площин, паралельних і перпендикулярних вектору електричного поля \vec{E} . Для характеристики межі зерен вводиться потенціал у вигляді δ -функції, причому вважається, що розсіювання електронів відбувається лише на межах перпендикулярних до \vec{E} . Дана модель плівки найкраще відповідає моноблочним по товщині шарам (рис. 2).

У найбільш загальному вигляді співвідношення для питомого опору плівки в рамках теорії Майадаса-Шацкеса [40,41] має такий вигляд:

$$\rho(d) = \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6(1-p)}{\pi k \rho_0} \int_0^{\pi/2} d\Phi \int_0^\infty dt \frac{\cos^2 \Phi}{H^2(t, \Phi)} (t^3 - t^5) \frac{1 - e^{-[ktH(t, \Phi)]^{-1}}}{1 - pe^{-[ktH(t, \Phi)]}} \right\} \quad (19)$$

де $H(t, \Phi) = 1 + \frac{\alpha}{\cos \Phi \sqrt{1-t^2}}$, $\alpha = \frac{\lambda_0}{D} \cdot \frac{r}{1-r}$;
 r – параметр зерномежового розсіювання,

D – середній (19) розмір кристалітів, ρ_g – питомий опір, зумовлений об'ємним розсіюванням носіїв (фонони, точкові дефекти, межі зерен), ρ_0 – питомий опір монокристалічного зразка (при

температурах вищих за $T = 273 \text{ К}$ в плівках металів з достатньою точністю за ρ_0 можна вважати питомий опір крупнодисперсного відпаленого полікристалічного зразка), Φ – параметр, що характеризує кут підльоту електрона до межі зерна. Для безмежно товстої плівки:

$$\rho_0 / \rho_\infty \approx \rho_0 / \rho_g = f(\alpha),$$

де зерногранична функція :

$$f(\alpha) = 1 - 3\alpha/2 + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln(1 - 1/\alpha), \quad (20)$$

графік якої показано на 3.

Порівняння виразу (19) з результатами експерименту достатньо складне (здійснюється з допомогою числового інтегрування з допомогою ЕОМ), а тому ряд авторів зробили спроби отримати наближені вирази, зручні для виконання подібної процедури [42-46 та ін.]. Найбільш послідовний розвиток і спрощення теорії Майадаса-Шацкеса було здійснено в багаточисленних роботах Тельє, Тосе і Пішара. Зокрема, ними були розвинуті моделі ефективної довжини вільного пробігу [45] та ізотропного розсіювання [47].

В [48-50] зроблено розрахунок параметрів електропереносу в полікристалічних плівках. При цьому важливим спрощенням було припущення про те, що кристаліти ростуть у вигляді кубів (рис. 3в). В наступних роботах згаданих авторів зроблено висновки про відсутність температурної [51] та енергетичної [52] залежностей коефіцієнта зерномежового розсіювання в плівках металів. В плівках напівметалів коефіцієнт зерномежового розсіювання, подібно як і в металах, не залежить від енергії електронів [52], однак проявляє температурну залежність [53]. В [54] проаналізовано вплив відхилення реальної форми кристалітів від кубічної на одержані раніше результати розрахунку. Показано, що відхилення реальної огранки зерен від кубічної форми слабо впливає на поздовжні ефекти (питома провідність, температурний коефіцієнт опору, термо-е.р.с.). При вивченні поперечних ефектів (ефект Холла, поперечний п'єзоопір) вплив некубічності кристалітів може бути суттєвим.

В усіх проаналізованих в даному параграфі роботах внесок поверхневого розсіювання в сумарний час релаксації носіїв струму враховувався як адитивна поправка до внесків об'ємного та зерномежового розсіювання. При цьому використовувалась методика, запропонована Коті [55]. Він здійснив уточнення моделі поверхневого розсіювання Фукса-Зондгеймера з допомогою імовірнісного опису послаблення інтенсивності електронної хвилі при багатократному відбиванні від зовнішніх поверхонь плівки. Якщо вважати, що імовірність однократного дзеркального відбивання носія поверхнею дорівнює p (p залежить від кута падіння θ), то після n послідовних відбивань інтенсивність електронної хвилі зменшиться в $1/p^n$ раз. Варкуш [56-59] аналогічним чином аналізував і процес зерномежового розсіювання. Якщо електрон послідовно проходить m міжзеренних границь, то імовірність цього процесу $w = t^m$, де t – імовірність проходження однієї міжзеренної границі.

Теоретичні моделі, розвинуті на основі уявлень Майадаса-Шацкеса [40,41] Тельє, Тосе, Пішаром, Варкушем і іншими дослідниками, дозволили одержати ряд наближених виразів для кінетичних коефіцієнтів, зручних для порівняння з експериментальними даними. Таким чином, підгонка теоретичних кривих до експериментальних даних здійснюється з допомогою сукупності підгоночних параметрів на основі певних характеристик плівок, отриманих з експерименту. Зокрема, експериментально вимірюють відповідний кінетичний коефіцієнт, товщину плівки d , середні лінійні розміри кристалітів D . В якості підгоночних параметрів виступають параметр дзеркальності поверхневого розсіювання p , коефіцієнт зерномежового розсіювання r , середня довжина вільного пробігу носіїв струму в масивному кристалі λ_0 . Для величини λ_0 справедливе таке співвідношення:

$$\lambda_0 = \lambda / f(\rightarrow) \quad (21)$$

де λ – середня довжина вільного пробігу в безмежно товстій плівці з структурою, аналогічною структурі досліджуваної

плівки, що впливає з рівності $\rho_0 = \rho_\infty \cdot f(\alpha)$. Параметр зерномежового розсіювання r пов'язаний з іншою характеристикою цього процесу імовірністю міжзеренного тунелювання t [60]:

$$r/(1-r) = 0,97 \ln(1/t) \quad (22)$$

$$r/(1-r) = 2(1-t)/(1+t) \quad (23)$$

Вираз (22) придатний для опису експериментальних даних при $t > 0,3$, вираз (23) справедливий при довільних значеннях t .

В рамках моделі ефективного вільного пробігу [45,61] для розмірних залежностей питомого опору ρ та температурного коефіцієнта опору β отримано наступні вирази:

$$\rho(d) / \rho_0 = [1 + 3\lambda_0(1-p)f(\alpha) / 8d] \cdot [f(\alpha)]^{-1} \quad (24)$$

$$\beta(d) / \beta_0 = [1 - 3\lambda_0(1-p)f(\alpha) / 8d] \cdot f(\alpha) \quad (25)$$

Вирази (24) і (25) відповідають моделі плівки, при якій плівка являє собою сукупність блоків товщиною d .

Для полікристалічних плівок Тельє, Тосе і Пішар [60,62,63] отримали вирази:

$$\rho_\infty / \rho_0 \cong 1 + 3(\lambda_0 / D) \cdot [(1-t)/(1+t)], \quad (26)$$

$$\beta_\infty / \beta_0 \cong 1 - 3(\lambda_0 / D) \cdot [(1-t)/(1+t)], \quad (27)$$

$$R_{H0} \approx R_{H\infty}, \quad (28)$$

$$S_\infty \cong S_0(V + U \cdot \beta_\infty / \beta_0). \quad (29)$$

У виразі (29) параметри U і V характеризують відповідно енергетичну залежність вільного пробігу:

$$U = \left[\frac{d(\ln \lambda)}{d(\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad \text{та площі } A \text{ поверхні Фермі:}$$

$$V = \left[\frac{d(\ln A)}{d(\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}$$

В моделі вільних електронів $U = 2$, а $V = 1$. Як видно з наведених вище виразів, наявність зерномежового розсіювання приводить до існування відмінності між величинами, що характеризують масивний монокристал та плівку безмежної товщини. Згадана відмінність не поширюється на величину постійної Холла $R_{H0} \approx R_{H\infty}$, оскільки в [60,63] підкреслюється, що зерномежове розсіювання послаблює розмірну залежність постійної Холла.

Наведені вище вирази (24)-(29) широко використовувались в експериментальних дослідженнях для пояснення отриманих даних та для розрахунку параметрів

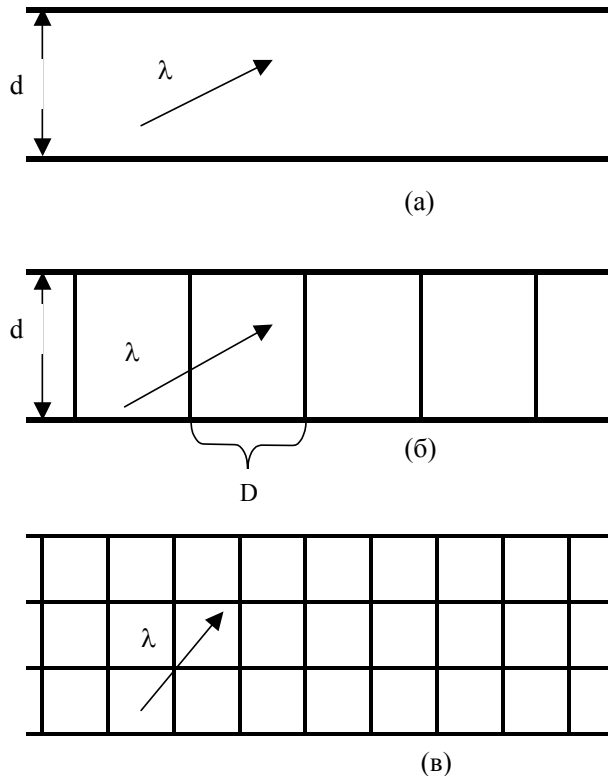


Рис. 3. Модель перерізу плівки в площині перпендикулярній до її поверхні: а) теорія Фукса; б) теорія Маядаса-Шацкеса; в) теорія Тельє-Тоссе-Пішара.

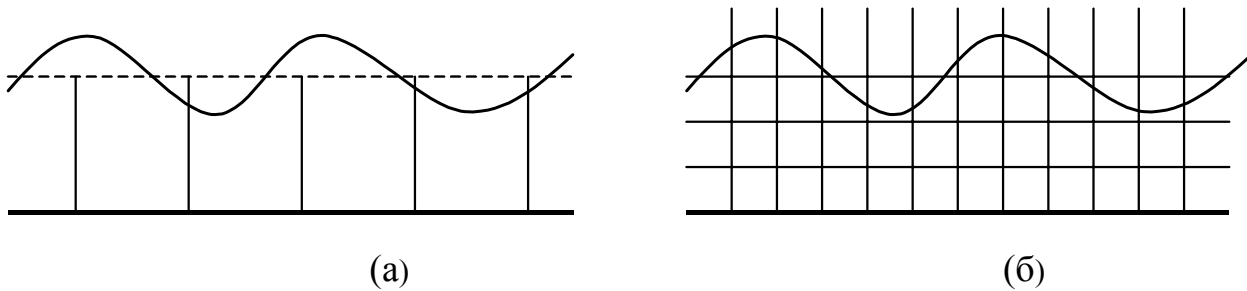


Рис. 4. Модель перерізу полікристалічної плівки неоднорідної товщини: а) моноблочні по товщині плівки; б) дрібнокристалічні шари.

переносу заряду. Розрахунок внеску зерномежового розсіювання в сумарний опір масивних зразків також можна достатньо коректно здійснити з допомогою виразів (24) - (29). Для прикладу варто згадати результати дослідження електропровідності масивних зразків міді, молібдену і заліза, виконаного в [64]. В результаті даного дослідження визначено параметр зерномежового розсіювання τ , довжину вільного пробігу носіїв λ_0 . Показано, що в діапазоні температур від 77 К до 300 К величина τ практично не змінюється.

При використанні виразів теорій Майадаса-Шацкеса та Тельє-Госе-Пішара для пояснення результатів експерименту в області малих товщин ($d \leq 10$ нм) виявляється неспроможність моделі поверхневого розсіювання Коті врахувати вплив макроскопічних неоднорідностей поверхні, які при згаданих d співмірні з товщиною плівки. Метод подолання даної неспроможності теорії вперше було запропоновано в [65,66].

Згідно з [65,66] найбільш реалістичною моделлю геометричної будови полікристалічної плівки є наступна. Полікристалічна плівка складається з кристалітів, розміщених випадково в шарі неоднорідного перерізу (4). Амплітуда поверхневих макроскопічних неоднорідностей співмірна з середнім радіусом зерна. Основними механізмами розсіювання носіїв струму в полікристалічній плівці, поряд з об'ємним розсіюванням, є

поверхневе та зерномежове розсіювання. Поверхневе розсіювання описується з допомогою моделі Коті [28], доповненої підходом Намба [35], що дозволяє врахувати внесок додаткового поверхневого розсіювання, зумовленого неоднорідністю товщини шару реальної плівки в напрямку протікання струму. В рамках даної моделі враховуємо адитивний внесок зерномежового розсіювання, обчислений в рамках теорії Майадаса-Шацкеса [40,41,45] та Тельє-Госе-Пішара [60-62]. З цією метою величини питомого опору ρ , розраховані з допомогою цих теорій, підставляють у вираз (18) теорії Намба [35] в якості локального значення питомого опору $\rho\{d(x)\}$ і обчислюють усереднене значення $\rho(\bar{d})$, що відповідає деякій середній товщині \bar{d} . Величина $\rho(\bar{d})$ може бути співставлена з експериментальними даними. Подібним чином було здійснено розрахунок і інших кінетичних коефіцієнтів плівок неоднорідної товщини [67-70]. Пізніше аналогічні результати для питомої провідності плівок були отримані іншими авторами, зокрема в [71,72].

Спрощені вирази теорії [66-70] для розмірних залежностей усередненого питомого опору $\rho(\bar{d})$ можуть бути записані, як модифіковані вирази теорії Майадаса-Шацкеса та Тельє-Госе-Пішара [70]. Зокрема, в рамках моделі ефективного вільного пробігу отримують:

$$\rho(\bar{d}) = \frac{\rho_0}{f(\alpha)} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1/2} \left\{ 1 + \frac{3\lambda_0 (1-p)f(\alpha)}{8\bar{d}} \left[1 - \left(\frac{h}{\bar{d}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}. \quad (30)$$

Результати [67-70] використовувались для пояснення експериментальних даних, отриманих для плівок ряду металів [38,73,74]. Для плівок, товщина d яких помітно перевищує величину амплітуди макроскопічних неоднорідностей товщини h , вирази теорії [67-70] переходять у вирази теорій Майадаса-Шацкеса та Тельє-Тосе-Пішара.

III. Перенос заряду в плівках полівалентних та перехідних металів

Проаналізовані вище теоретичні моделі явищ переносу заряду в тонких плівках побудовані для ідеального зоммерфельдівського металу, а тому достатньо строгі лише при використанні для опису властивостей плівок лужних та благородних металів. В реальних полівалентних металах картина переносу заряду ускладнена суттєвим відхиленням поверхні Фермі від сферичної форми, а в результаті цього існуванням на даній поверхні електронних станів з різними ефективними масами. Тому перенос заряду в металі здійснюється носіями струму з різними ефективними масами, причому після зіткнення носіїв струму може перейти в стан з іншою ефективною масою. Створення теоретичної моделі, яка б з перших принципів пояснювала кінетичні явища в масивних та плівкових зразках полівалентних металів, є достатньо складною задачею, яка не вирішена до цього часу.

Перші спроби пояснити особливості кінетичних явищ полівалентних і перехідних металів зроблені на початку ХХ століття після того, як було виявлено існування позитивної константи Холла ряду металів. В п'ятдесяті роки чітко обґрунтовано модель, згідно з якою в металі є принаймні дві групи носіїв, причому одна

група поводить себе як сукупність вільних електронів (електрони провідності), а інша - дірки. Розвиток даного підходу дозволив отримати для кінетичних коефіцієнтів вирази в наступному вигляді [75]:

$$\sigma = \sigma^+ + \sigma^-, \quad (31)$$

$$R = \frac{R^+ \sigma^{+2} + R^- \sigma^{-2}}{(\sigma^+ + \sigma^-)^2}, \quad (32)$$

$$S = - (S^+ \sigma^+ - S^- \sigma^-) / (\sigma^+ + \sigma^-). \quad (33)$$

Тут $\sigma = 1/\rho$, R , S - відповідно питома провідність (питомий опір), постійна Холла та термоелектрорушійна сила. σ^+ і σ^- - діркова та електронна складові провідності, $R^+ = 1/p_e$, $R^- = -1/n_e$ - діркова та електронна постійні Холла (p , n - концентрації дірок і електронів), S^+ і S^- - електронна і діркова термо-е.р.с.

$$S^- = - \frac{\pi^2 k^2 T}{e\eta},$$

$$S^+ = + \frac{\pi^2 k^2 T}{e(\Delta\epsilon - \eta)}.$$

Тут η - рівень хімічного потенціалу, $\Delta\epsilon$ - енергія перекриття зон.

Модель, на основі якої одержані вирази (31)-(33), є надзвичайно недосконалою. Зокрема, в даній моделі носії струму різних груп вважаються взаємно незалежними, а в результаті не враховуються достатньо важливі процеси міжзонного розсіювання. Однак, незважаючи на недоліки моделі, вона виявилась придатною для пояснення властивостей масивних зразків металу, а пізніше і тонких плівок.

3.1. Модель переносу заряду в плівках полівалентних і перехідних металів.

Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів (за винятком питомої провідності) плівок полівалентних та перехідних металів в більшості випадків не можуть бути пояснені з допомогою проаналізованих вище теорій розмірних явищ, що базуються на моделі зоммерфельдівського металу. Як відомо,

постійна Холла R ряду металів позитивна. Розмірні залежності R в більшості випадків більш сильні, ніж передбачає теорія [17-19]. Більше того, в плівках ітрію [76] та паладію [77] спостерігалась зміна знаку постійної Холла при зміні товщини плівки d , а в плівках нікелю [78], вольфраму та платини [77] спостерігались екстремуми в залежностях $R(d)$. Поведінка розмірних залежностей термо-е.р.с. S плівок перехідних металів також має свої особливості. Зокрема, термо-е.р.с. плівок титану [79] та паладію [80] змінює свій знак при зміні товщини плівки, а термо-е.р.с. плівок молибдену в діапазоні товщин 5-50 нм не залежить від d [81].

Перша спроба пояснення розмірних залежностей питомого опору і постійної Холла, виходячи з припущення про існування в матеріалі носіїв струму двох взаємнонезалежних груп (частина носіїв струму перебуває на електронних траєкторіях, а решта - на діркових), була здійснена в [82] при дослідженні плівок вісмуту. Ідея [82] була використана в [78] для пояснення розмірних залежностей провідності та ординарної константи Холла плівок нікелю. Даний підхід передбачає, що поверх-неве і об'ємне розсіювання незалежно впливають на перенос заряду носіями струму кожної з груп. Аналогічним чином трактувались результати дослідження кінетичних явищ (провідність, постійна Холла) в плівках інших металів [77,83]. Пояснення розмірної залежності термо-е.р.с. на основі цієї моделі вперше здійснено в [79].

Теоретичне обґрунтування даного підходу було зроблене в [84]. Розглянуто метал, в якому дві енергетичні зони перекриваються з енергією перекриття $\Delta\varepsilon$. В цьому випадку можна говорити про наявність в металі двох груп носіїв струму з різними ефективними масами, що перебувають в зовнішньому силовому полі, відповідно, на електронних і діркових траєкторіях. В стані статистичної рівноваги у відсутності зовнішнього поля функції розподілу носіїв струму в різних зонах, відповідно, можуть бути записані:

$$f_0^-(\varepsilon) = 1 / [1 + \exp(\varepsilon - \eta)/kT] \quad (34)$$

$$f_0^+(\varepsilon) = 1 / [1 + \exp(\varepsilon' + \eta - \Delta\varepsilon)/kT] \quad (35)$$

де $\varepsilon = m^-(V)^2/2$, $\varepsilon' = m^+(V)^2/2$, m^+ і m^- – ефективні маси носіїв на діркових та електронних станах, η – хімічний потенціал для електронів.

При наявності зовнішніх силових полів нерівноважні складові функцій розподілу носіїв $f^+(r,v,t)$ та $f^-(r,v,t)$ можуть бути обчислені з допомогою розв'язку кінетичного рівняння Больцмана. Процедура обчислення f^+ та f^- в [84] була аналогічною до застосованих в [17-20] для зоммерфельдівського металу. Розрахунок f^+ та f^- проведено в наближенні часу релаксації і з виразів для залежного від координати вектора густини струму \vec{j} знайдено розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів σ^+ , σ^- , R^+ , R^- , S^+ та S^- . Підстановка отриманих величин у вирази (31) - (33) для σ , R та S дозволила обчислити $\sigma(d)$, $R(d)$ і $S(d)$. Вирази для кінетичних коефіцієнтів, виведені в [84], неможливо табулювати або подати у вигляді універсальних графіків, бо кожен перехідний метал має індивідуальну електронну структуру, що в результаті приводить до різних відносних внесків σ^+ та σ^- в різних металах. Оскільки співвідношення між параметрами переносу заряду (λ^+ та λ^-) по електронних і діркових траєкторіях різні, то розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок також різні. При наявності в металі носіїв струму лише однієї групи вирази для кінетичних коефіцієнтів отримані в [84] переходять у вирази [17-20]. Розвинута в [84] теорія передбачала врахування внесків об'ємного і поверхневого розсіювання аналогічно до теорій [17-20], а тому мала обмежене використання при дослідженні полікристалічних плівок. В [85,86] при трактуванні результатів експериментального дослідження розмірних кінетичних явищ в плівках скандію та цирконію було запропоновано в рамках моделі [84] врахувати внесок зерномежового розсіювання як адитивну складову до поверхневого та об'ємного розсіювання. Запропонована поправка пізніше була успішно використана для пояснення результатів дослідження постійної Холла та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. плівок інших перехідних металів.

Відзначимо, що хоч модель [84] є дуже недосконалою, однак на даний час вона є єдиною моделлю, яка здатна з певним ступенем точності кількісно пояснити результати експерименту.

При практичному використанні виразів теорії [84] та поправок до неї, внесених в [85,86], слід звернути увагу на наступне.

Результати дослідження розмірних залежностей питомої провідності (питомого опору) тонких плівок полівалентних і перехідних металів не обов'язково трактувати з допомогою моделі [84]. Елементарний аналіз виразів для залежностей $\sigma^+ = \sigma^+(d)$ та $\sigma^- = \sigma^-(d)$ дозволяє показати, що вираз $\sigma(d) = \sigma^+(d) + \sigma^-(d)$ може бути зведений до вигляду аналогічного виразу (4) шляхом введення деякого усередненого параметра λ замість двох параметрів λ^+ і λ^- .

При трактуванні розмірних залежностей у виразі для $R(d)$ аналогічному по вигляду до (32) можна нехтувати розмірними залежностями $R^+(d)$ та $R^-(d)$. На це зверталась увага в [77], виходячи з уявлень [17-20]. При наявності зерномежового розсіювання розмірні залежності R^+ та R^- повинні бути ще слабші, що впливає з висновків.

3.2. Експериментальне дослідження розмірних кінетичних явищ в плівках полівалентних та перехідних металів.

Дослідженню розмірних кінетичних явищ в тонких плівках перехідних і полівалентних металів присвячена значна кількість робіт. Аналіз більшості робіт, виконаних в попередні роки, зроблено в монографіях К.Л. Чопри [21], Ю.Ф. Комника [1], в оглядових статтях Д.К. Ларсона [11], М.А. Ангаді [87] та в інших виданнях. Характерною рисою всіх відомих з літератури даних є суттєва увага до дослідження питомої провідності та температурного коефіцієнта опору плівок, в значно меншій кількості робіт досліджено термо-е.р.с. плівок і майже відсутні дослідження гальваномагнітних явищ в плівках. Тому більш детально зупинимось на окремих роботах, присвячених вивченню термо-е.р.с. та ефекту Холла в плівках.

Ефект Холла в дрібнокристалічних

плівках нікелю досліджено в [78]. Результати експерименту пояснено на основі припущення, що розмірний ефект незалежно впливає на перенос заряду носіями, що перебувають на електронних та діркових траєкторіях. Виявлено, що в межах точності експерименту діркова складова провідності σ^+ в плівках нікелю не залежить від товщини плівки в діапазоні товщин $5 \text{ нм} < d < 25 \text{ нм}$. В дуже тонких плівках цього металу реалізується ситуація, при якій постійна Холла R аномально чутлива до зовнішніх впливів. В [88] експериментально показано, що постійна Холла плівок нікелю може бути змінена на десятки процентів при адсорбції, в той час як зміна опору зразка надзвичайно мала ($\sim 0,01\%$). Результати [78] використано в [81] для пояснення розмірних залежностей термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок нікелю, одержаних в умовах надвисокого вакууму з використанням технології, аналогічної до [78].

В [77] досліджено розмірні залежності питомого опору та постійної Холла хрому, вольфраму, платини і паладію. Результати експерименту трактовано подібно до трактування результатів дослідження плівок Ni [78]. Відзначимо, що на розмірних залежностях постійної Холла помічено певні особливості. Для постійної Холла паладію спостерігається зміна знаку від позитивного в плівках, товщина d яких менша за 10 нм, до негативного при $d > 10$ нм. Для плівок платини на розмірній залежності R помічено максимуми при товщинах 10 нм, а для плівок вольфраму в області малих товщин на залежності $R(d)$ спостерігався мінімум.

Електропровідність та ефект Холла в плівках молибдену досліджено в [83]. Показано, що постійна Холла плівок Мо позитивна, що обумовлено переважаючим внеском діркових траєкторій в сумарну провідність плівки. На основі даних [83] в [81] пояснено відсутність розмірної залежності абсолютної диференціальної термо-е.р.с. плівок молибдену в діапазоні товщин $6 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$. (рис. 5). Аналіз результатів експерименту дозволив авторам [81] зробити висновок, що зерномежове розсіювання дуже сильно зменшує час

релаксації носіїв струму, які перебувають на діркових траєкторіях, а це в свою чергу приводить до суттєво меншого внеску діркових траєкторій в сумарну провідність полікристалічної плівки в порівнянні з масивним кристалом.

Ефект Холла та термо-е.р.с. плівок металів групи титану досліджено в [79, 89-91]. Результати експерименту трактовано в рамках моделі [84-86]. Показано, що в плівках титану, цирконію та гафнію середня довжина вільного пробігу λ^+ носіїв струму, які перебувають на діркових значно менша за відповідну характеристику електронних траєкторій λ^- . Коефіцієнт зернограничного розсіювання для діркових траєкторій $\gamma^+ \sim 0,6$

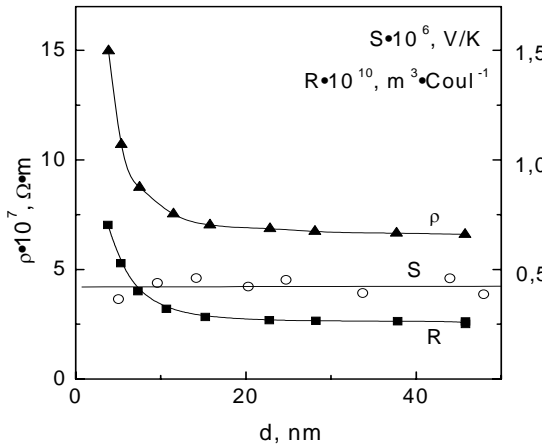
суттєво перевищує величину γ^- для електронних траєкторій ($\gamma^- \sim 0,2-0,3$).

Ефект Холла в плівках ванадію досліджено в [91]. Виявлено, що стала Холла R у плівках ванадію позитивна і зменшується за абсолютною величиною з ростом d . Обговорено вплив відпалу на провідність і постійну Холла плівок. Експеримент проведено при тиску залишкових газів 10^{-3} Па. Дослідження провідності і постійної Холла плівок ванадію та ренію здійснено в [92]. Експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму. Розмірні залежності ρ та R трактовано з допомогою уявлень [84-86].

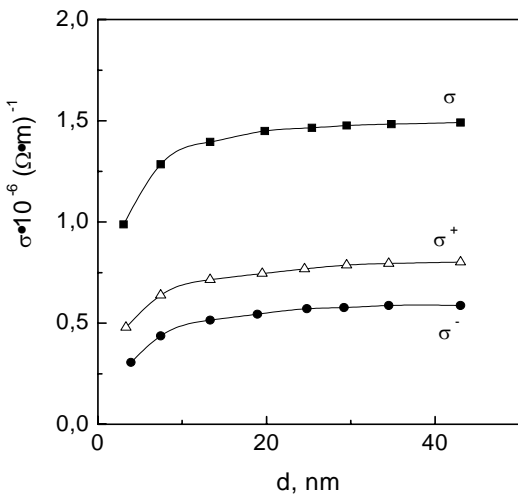
Ефект Холла в плівках скандію досліджено в [83]. В результаті аналізу результатів дослідження ефекту Холла та термо-е.р.с. плівок в [86] зроблено висновок, що кінетичні явища в плівках даного металу з достатнім ступенем коректності можна описувати з допомогою теоретичних моделей Фукса-Зондгеймера, Майадаса-Шацкеса та Тельє-Госе-Пішара, не враховуючи внеску діркових траєкторій, оскільки величина $\sigma_{\infty}^+ = 0,04 \sigma_{\infty}$.

Постійна Холла дуже тонких плівок ітрію позитивна [93], хоч метал Y за своїми електронними властивостями достатньо близький до скандію. При товщинах більших за 8 нм постійна Холла ітрію змінює знак (рис. 6). Результати експерименту також пояснено на основі моделі, що враховує існування в плівці носіїв струму двох незалежних груп.

Провідність та термо-е.р.с. значної кількості металів досліджено в [95,96]. Експерименти проведено в умовах надвисокого вакууму. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів трактовано з допомогою моделі Фукса-Зондгеймера, визначено параметри переносу заряду. Порівняння даних, отриманих в [95,96], з результатами відомими з літератури, показує, що величини λ в [95,96] суттєво менші за λ , визначені в інших роботах. Це дозволило авторам [85] висловити припущення, що хоч експеримент в [95,96] проведено в умовах надвисокого вакууму, однак при недостатньо знегажених деталях



(a)



(б)

Рис. 5. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок молибдену [81].

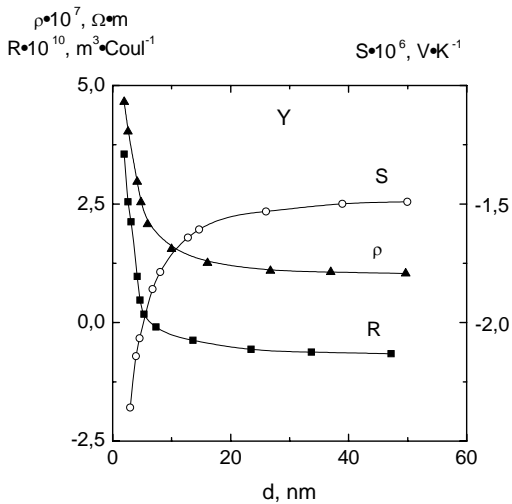
системи (підкладки для нанесення плівок та випаровувачі), а тому отримані плівки забруднені і їх властивості відрізняються від властивостей чистих плівок. Про правомірність цього припущення свідчать результати дослідження впливу адсорбції складових залишкових газів на провідність плівок металів (див., наприклад, [97-99]) та впливу дифузії домішок з підкладки на структуру плівок [99].

Провідність, температурний коефіцієнт опору та термо-е.р.с. плівок танталу досліджено Перінаті та П'яцентіні [87]. Плівки наносили високочастотним катодним розпиленням металу при тиску газів $6 \cdot 10^{-4}$ Па. Вивчено вплив легування азотом на ρ , β та термо-е.р.с. плівок. Величина термо-е.р.с. плівок приймала значення від -0,9 до +1,5 мкВ/град.

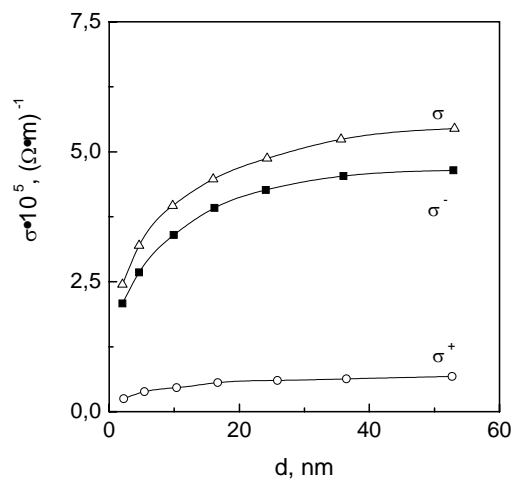
Ангаді та Шівапрасад [87] провели широке дослідження питомого опору, температурного коефіцієнта опору та термо-е.р.с. полікристалічних плівок марганцю. Експеримент проведено при тиску залишкових газів 10^{-4} Па. Плівки товщиною 10-120 нм наносили шляхом термічного випаровування металу на підкладки із скла або слюди. Результати експерименту пояснено з допомогою модельних уявлень Фукса-Зондгеймера та Майадаса-Шацкеса. Розмірна залежність питомого опору спостерігається при товщинах менших за 40 нм, при $d > 40$ нм

питомий опір залишається дуже високим і практично постійним аж до $d=120$ нм. Показано, що електричні властивості плівок Mn в значній мірі залежать від умов одержання плівок. Термо-е.р.с. плівок марганцю достатньо мала $S=-0,8$ кВ/град, а їх температурний коефіцієнт опору β не перевищує $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В роботах Ангаді і Шівапрасادا зроблено висновок, що плівки марганцю в перспективі можуть використовуватись в якості плівокових резисторів.

Розмірні явища в провідності плівок паладію досліджувались багатьма дослідниками. В [100,101] вивчено вплив поверхневого розсіювання носіїв на питомий опір та температурний коефіцієнт опору плівок паладію. Експеримент проведено при тиску залишкових газів 10^{-4} Па. Плівки наносили на поліроване скло шляхом термічного випаровування металу. Результати експерименту описано з допомогою наближених виразів теорії Фукса-Зондгеймера. Отримано аномально високі значення коефіцієнта дзеркальності поверхневого розсіювання ($r \sim 0,6 - 0,9$). В наступних роботах цих авторів досліджено також термо-е.р.с. плівок, експериментальні дані пояснено із врахуванням внеску зерномежового розсіювання (модель Майадаса-Шацкеса). Підтверджено справедливність правила Матіссена для плівок паладію. Термо-е.р.с. плівок паладію



(a)



(b)

Рис. 6. Розмірні залежності кінетичних коефіцієнтів плівок ітрію [93].

$S_{\infty} = +10,5$ мкВ/К [87].

В роботах [80] і [102,103] виявлено зміну знаку термо-е.р.с. плівок паладію при зміні їх товщини. В тонких плівках Pd абсолютна диференціальна термо-е.р.с. позитивна, однак при товщинах $\sim 5-7$ нм термо-е.р.с. плівок рівна нулю, а при вищих товщинах термо-е.р.с. негативна. В [87] зроблене порівняння отриманих даних з даними [102,103]. Зроблена спроба пояснити відмінність результатів різними умовами проведення експерименту: В [87] тиск залишкових газів в приладі $P=10^{-4}$ Па, а в [102,103] і в [80] експеримент проведено в умовах надвисокого вакууму. Хід залежностей $S(d)$ в [80] та [102,103] дуже подібний, зміна знаку термо-е.р.с. проходить також практично при однаковій товщині. В [102,103] вивчено вплив різних режимів термічної обробки на електричні властивості плівок Pd. Показано, що параметри плівок найбільш близькі до параметрів масивного металу отримуються при відпалі плівок при $T=400-440$ К. Висловлюється припущення, що причиною зміни знаку термо-е.р.с. в плівках при малих товщинах може бути додаткове розсіювання носіїв недосконаlostями кристалічної ґратки. На противагу цьому, в [80] результати експерименту пояснено з позиції уявлень моделі [84]: значна зміна S із збільшенням товщини плівки обумовлена різними розмірними залежностями σ^- та σ^+ , оскільки електронні і діркові траєкторії характеризуються різними середніми довжинами вільного пробігу λ^- та λ^+ . Для опису $\sigma^-(d)$ та $\sigma^+(d)$ використано вирази теорії Фукса-Зондгеймера. З даної точки зору в [80] пояснено і розмірну залежність термо-е.р.с. плівок нікелю.

Бернс [87] вивчав низькотемпературну термо-е.р.с. дуже тонких плівок паладію (діапазон температур 1-25 К). Отримано дуже низькі (за величиною) значення термо-е.р.с. Термо-е.р.с. плівок хрому в діапазоні товщин 10-100 нм досліджена Ангаді та Удачаном [87]. Для пояснення експериментальних даних використано модель Фукса-Зондгеймера.

Ефект Холла в плівках хрому, нанесених на поверхню сурфактанту – ультратонкої

плівки германію, досліджено в [104]. Вивчено вплив атмосфери залишкових газів в діапазоні тисків $10^{-7}-10^{-8}$ Тор на постійну Холла. Показано, що постійна Холла тонких плівок хрому позитивна і набагато менша за R_0 масивного металу. Зроблено висновок, що хром є скомпенсованим металом незалежно від товщини плівки.

З аналізу експериментальних робіт, наведеного вище, випливає, що в різних роботах для трактування отриманих даних використовувались як ідеальна модель вільних електронів, на якій побудована теорія Фукса-Зондгеймера, так і приймалась до уваги наявність в металевій плівці носіїв струму декількох груп з різними ефективними масами. Відзначимо, що такі різні підходи використовувались і для трактування результатів експериментального дослідження плівок напівметалів. Зокрема, в [105] при дослідженні питомого опору та термо-е.р.с. плівок сурми та вісмуту результати експерименту описано з допомогою наближених виразів теорії [17-20] і стверджується, що наближені вирази справедливі аж до товщин $d = 0,1 \lambda$. На противагу цьому в [105] результати дослідження розмірних залежностей питомого опору та термо-е.р.с. плівок сурми пояснено на основі точки зору, аналогічної до [82]. При цьому підкреслюється, що більш швидкий, ніж передбачає теорія [20], спад термо-е.р.с. зумовлений переважаючим зменшенням внеску діркових траєкторій при зменшенні d , оскільки λ^+ більше за λ^- .

На завершення даного аналізу відзначимо деякі найважливіші труднощі, що виникають при співставленні експериментальних даних з виразами теорії розмірних явищ. Ця проблема неодноразово обговорювалась в літературі. Особлива складність полягає в коректному накладанні експериментальних точок на відповідну теоретичну криву, оскільки теоретична розмірна залежність подає кінетичний коефіцієнт як функцію параметра $k=d/\lambda$. Із усіх виразів для кінетичних коефіцієнтів величина λ визначається з точністю до множника (1-p). В [21,96] обговорюється можливість визначення p - коефіцієнта дзеркальності з допомогою наближених

виразів для $\rho(d)$, одержаних в граничних переходах $\lambda \gg d$ та $\lambda \ll d$. Для проведення подібних розрахунків необхідно дослідити $\rho(d)$ при суттєво різних температурах T_1 і T_2 , коли для низької температури T_1 виконується умова $\lambda_{T_1} \gg d$, а для високої – T_2 на тому ж зразку $\lambda_{T_2} \ll d$.

Безпосереднє співставлення експериментальних даних з точними теоретичними кривими може бути здійснене з допомогою ЕОМ або з допомогою графічного методу [107]. Метод оцінки коефіцієнта дзеркальності r плівок, що базується на результатах вимірювань постійної Холла та температурного коефіцієнта опору плівок, описано в [108]. Однак точність даного методу низька внаслідок значних похибок, що виникають при визначенні постійної Холла. Детально проблеми, пов'язані із співставленням експериментальних даних з теоретичними кривими, з використанням при цьому ЕОМ та з оцінкою точності наближених виразів, обговорено в [109, 110].

IV. Висновки

В результаті аналізу основних теоретичних моделей явищ переносу заряду в тонких металевих плівках та огляду експериментальних робіт виявлено

наступне:

1. Кінетичні явища в тонких металевих плівках товщиною $d > 10$ нм можуть бути пояснені з допомогою квазікласичних теорій явищ переносу. Релаксація носіїв струму з достатнім ступенем достовірності може бути описана, як результат суперпозиції розсіювання носіїв в об'ємі плівки, на її поверхні та на межах кристалітів.

2. Пояснення розмірних залежностей питомої провідності плівок перехідних металів може бути здійснена як на основі теорій, що базуються на моделі ідеального зоммерфельдівського металу, так і з допомогою теоретичних уявлень, що враховують наявність в плівці декількох груп носіїв струму з різними ефективними масами.

3. Кількісний опис розмірних залежностей постійної Холла та абсолютної диференціальної термо-е.р.с. плівок перехідних металів можливий лише на основі підходу, який враховує наявність в металі різних груп носіїв струму.

Інтерес представляють експериментальні дослідження, на основі яких можна судити про існування чи відсутність залежностей параметра зерномежового розсіювання τ (чи імовірності міжзеренного тунелювання t) від температури та розмірів кристалітів.

- [1] Ю.Ф. Комник. *Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты*. Атомиздат, М. 264 с. (1979).
- [2] К.А. Нейгебауэр. *Явления структурного разупорядочения в тонких металлических пленках. Физика тонких пленок*, под ред. Г. Хаса и Р.Э. Туна. Мир, **2**, М. сс. 13-82 (1967).
- [3] А.И. Бублик, В.Я. Пинес. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках // *ДАН СССР*, **87**, сс. 215-218 (1952).
- [4] І.Ю. Проценко. *Технологія та фізика тонких плівок*. вид. Сумського ДУ, Суми, 148 с. (2000).
- [5] И.М. Лифшиц, А.М. Косевич. Об осцилляции термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах // *Изв. АН СССР*, сер. физ., **19**, сс.395-403 (1955).
- [6] В.Б. Сандомирский. Квантовый эффект размеров в пленке полуметалла // *ЖЭТФ*, **52**(1), сс.158-166 (1967).
- [7] И.О. Кулик. О квантовых размерных эффектах в электропроводности тонких пленок // *Письма в ЖЭТФ*, **5**(11), сс. 423-425 (1967).
- [8] И.О. Кулик. О размерных осцилляционных эффектах в металлах при произвольном законе дисперсии // *Письма в ЖЭТФ*, **6**(5), сс. 652-655 (1967).
- [9] Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон. О наблюдении квантовых размерных эффектов в пленках Bi // *Письма в ЖЭТФ*, **3**(3), сс.114-118 (1966).
- [10] Ю.Ф. Огрин, В.Н. Луцкий, М.И. Елинсон. Квантовые размерные эффекты в тонких пленках висмута // *Радиотехника и электроника*, **12**(4), сс. 748-749 (1967).

- [11] Д.К. Ларсон. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок. В кн. *Физика тонких пленок*. **6**, М.: Мир, сс. 97-170 (1973).
- [12] J. Dryzek, Czaplа. Quantum size effect in optical spectra of thin metallic films // *Phys.Rev.Letters*, **58**(7), pp.721-724 (1987).
- [13] J. Peter, P. Fiebelman. Static quantum size-effects in thin crystalline simple-metal films // *Phys.Rev.*, **B27**(4), pp.1991-1996 (1983).
- [14] P. Fiebelman, D.R. Hamann. Quantum size-effects in work function of thin metal films // *Phys.Rev.*, **B29**, pp.6463-6468 (1984).
- [15] J.C. Boettger, S.B. Trickey. Quantum size effects in equilibrium lithium ultrathin layers // *Phys.Rev.*, **B45**(3), pp.1363-1367 (1992).
- [16] J.C. Boettger. Persistent quantum-size effect in aluminum films up to twelve atoms thick // *Phys.Rev.*, **B53**, pp.13133-13137 (1996).
- [17] K. Fuchs. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals // *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **34**, pp.100-108 (1938).
- [18] E.H. Sondheimer. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films // *Phys.Rev.*, **80**, pp.401-404 (1950).
- [19] E.H. Sondheimer. The mean free path of electrons in metals // *Adv.Phys.*, **1**, pp.1-42 (1952).
- [20] E. Justi, M. Kohler, G. Lautz. Uber die differentiale Thermokraft dunner metallschichten // *Z.Naturforsch. VIII*, **6a**(8), pp.456-459 (1951).
- [21] К.Л. Чопра. *Электрические явления в тонких пленках*. Мир, М. 435 с. (1972).
- [22] G. Wedler, M. Fouwad. Die Schichtdickenabhängigkeit des elektrischen Widerstandes aufgedampften Nickelfilme // *Z.Phys.Chem. BRD*, **40**(1-2), pp. 1-11 (1964).
- [23] M.S.R. Lucas. Surface scattering of conduction electrons in gold films // *Appl. Phys. Lettv*, **4**, pp.73-76 (1964).
- [24] M.S.P. Lucas. Electrical conductivity of thin metallic films with unlikeSurfaces // *J.Appl. Phys.*, **36**(5), pp.1632-1635 (1965).
- [25] R.F. Greene, R.W. O'Donnel. Scattering of conduction electrons by localized surface charges // *Phys.Rev.*, **147**, pp.599-602 (1966).
- [26] Р.Ф. Грин. Перенос и рассеяние у поверхности кристаллов. В сб. "Поверхностные свойства твердых тел", под ред. М.Грина. Мир, М. сс.104-154 (1972).
- [27] Дж. Займан. *Электроны и фононы*. Изд-во иностр. лит., М. 488с. (1962).
- [28] A.A. Cottey. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces // *Thin Solid Films*, **1**(4), pp.297-307 (1967).
- [29] S.B. Soffer. Statistical model for the size effect in electrical conduction // *J.Appl.Phys.*, **38**(4), pp.1710-1715 (1967).
- [30] S.B. Soffer. Effect of weak surface autocorrelation on the size effect in electrical conduction // *Phys.Rev.B.: Solid State*, **2**, pp.3894-3899 (1970).
- [31] J.R. Sambles, T.W. Preist. The effects of surface scattering upon resistivity // *J.Phys.F.: Metal.Phys.*, **12**(9), pp.1971-1987 (1982).
- [32] J.R. Sambles, T.W. Preist. The thermoelectric power of thin samples // *J.Phys.F.: Met.Phys.*, **14**, pp.1693-1703 (1984).
- [33] E. Gerlach. Scattering by ions near interfaces // *Phys.Stat.Sol.*, **B121**(2), pp.757-764 (1984).
- [34] K.M Leung. Electrical resistivity of metallic thin films with rough surfaces // *Phys.Rev.*, **B30**(2), pp.647-658 (1984).
- [35] Namba Yoshikatsu. Resistivity and its temperature coefficient of thin metal films with rough surface // *Jap.J.Appl.Phys.*, **9**, pp.1326-1329 (1970).
- [36] H. Hoffmann, J. Vancea. Critical assessment of thickness-dependent conductivity of thin metal films // *Thin Solid Films*, **85**(2), pp.147-167 (1981).
- [37] И.М. Дума, М.М. Козак, Р.М. Кушнир, З.В. Стасюк. Электропроводность очень тонких пленок никеля и палладия // *Физическая электроника*, **31**, сс.81-83 (1985).
- [38] И.М. Дума, К.И. Лах, Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Электропроводность тонких пленок ванадия и никеля // *Металлофизика*, **15**(1), сс.60-64 (1993).
- [39] U. Jacob, J. Vancea, H. Hoffann. Surface-roughness contributions to the electrical resistivity of polycrystalline metall films // *Phys.Rev.B*, **41**(17), pp.11852-11857 (1990).
- [40] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, J.F. Janak. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of specular reflection at external surfaces // *Appl.Phys.Letters*, **14**, pp.345-350 (1969).

- [41] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces // *Phys.Rev.B: Solid State*, **B1**(4), pp.1382-1389 (1970).
- [42] E.E. Mola, J.M. Heras. Exact and approximate equations for the thickness dependence of resistivity and its temperature coefficient in thin polycrystalline metal films // *Thin Solid Films*, **18**(1), pp.137-144 (1973).
- [43] C.R. Tellier, A.J. Tosser. Approximate expression for the electrical resistivity of thin polycrystalline metallic films // *Thin Solid Films*, **33**, pp.L19-L20 (1976).
- [44] C.R. Tellier, A.J. Tosser. Exact and approximate expressions for the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline films using the Mayadas-Shatzkes model // *Thin Solid Films*, **44**, pp.141-147 (1977).
- [45] C.R. Tellier, A.J. Tosser, C. Boutrit. The Mayadas-Shatzkes conduction model treated as a Fuchs-Sondheimer model // *Thin Solid Films*, **44**, pp.201-208 (1977).
- [46] C.R. Tellier. Theoretical description of grain boundary electron scattering by an effective mean free path // *Thin Solid Films*, **51**(3), pp.311-317 (1978).
- [47] C.R. Tellier, A.J. Tosser. Size effects in thin solid Films // *Elsevier publ. Co.*, Amsterdam (Oxford) New-York. (1982).
- [48] C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser. A three-dimensional model for grain boundary resistivity in metal films // *Thin Solid Films*, **62**(2), pp.189-194 (1979).
- [49] C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser. Relation between the metal film resistivity, its temperature coefficient of resistivity and its Hall coefficient in a grain boundary conduction model // *J.Phys.F.: Metal.Phys*, **10**, pp.L101-L103 (1980).
- [50] C.R. Tellier, A.J. Tosser, L. Hafid. Energy dependence of transport parameters derived from correlated variations in the thermoelectric power and temperature coefficient of resistivity of polycrystalline metal films // *Journ.Mat.Sci.*, **15**(11), pp.2875-2878 (1980).
- [51] C.R. Pichard, A.J. Tosser, C.R. Tellier. Empirical result establishing the thermal independence of the grain boundary reflection coefficient // *Electrocomp.Sci. and Technology*, **7**(7), pp.217-220 (1981).
- [52] C.R. Pichard, M. Bedda, Z. Bouhala, L. Quarbya, A.J. Tosser. Energy dependence of the theoretical expressions of Ziman transport parameters in the Mayadas-Shatzkes model // *Journ. Mat. Sci.*, **20**(3), pp.867-872 (1985).
- [53] D. Deschaht, A. Boyer. General expression for the temperature coefficient of resistivity of polycrystalline semi-metal films // *J. of Materials Science*, **20**(3), pp.807-811 (1985).
- [54] C.R. Pichard, C.R. Tellier, L. Quarbya, A.J. Tosser. Effect de grains non cubiques sur la conductivite electrique de coeches metalliques polycrystallines // *Le Vide, les Couches Minces*, **210**(1-2), pp.3-12 (1982).
- [55] A.A. Cottey. The electrical conductivity of thin metal films with very smooth surfaces // *Thin Solid Films*, **1**(4), pp.297-307 (1967).
- [56] F. Warkusz. Electrical conductivity of thin metal films. Size effects // *Acta Physica Polonica*, **A54**(1), pp.31-37 (1978).
- [57] F. Warkusz. The size effect and the temperature coefficient of total resistance of thin metal films // *J. Phys. D*, **11**(14), pp.2035-2041 (1978).
- [58] F. Warkusz. Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects // *Progress in Surface Science*, **10**(3), pp.287-382 (1980).
- [59] F. Warkusz. Grain boundary electron scattering in the total film conduction model // *Thin Solid Films*, **62**, pp.247-253 (1979).
- [60] M. Bedda, C.R. Pichard, A.J. Tosser. Numerical approximations for transport parameters in the framework of multidimensional conduction models // *Journ. Mat. Sci.*, **21**, pp.1405-1412 (1986).
- [61] C.R. Tellier, A.J. Tosser. The temperature coefficient of resistivity of polycrystalline radio frequency sputtered aluminium films // *Thin Solid Films.*, **43**(3), pp.261-266 (1977).
- [62] H. Tijani, C.R. Pichard, A.J. Tosser. Isotropy of the grain boundary scattering in the framework of a multidimensional conduction model // *Journ. Mat. Sci.*, **6**(9), pp.1107-1109 (1987).
- [63] A.J. Tosser, C.R. Pichard, M. Lahrichi, M. Bedda. Simple calculation of the Hall coefficient of thin metal films // *Journ. Mat. Sci. Lett.*, **4**(5), pp.585-588 (1985).
- [64] P. Kwapulin'ski, J. Rasek, Z. Gierak. Scattering of conductivity electrons on grain boundaries in metals // *Phys. Stat. Sol. A*, **107**, pp.299-304 (1988).

- [65] З.В. Стасюк. Явления переноса в металлических пленках с учетом поверхностного и зернограничного рассеяния // *II Всесоюзная конференция по физике и технологии тонких пленок*. Тез.докл. Ивано-Франковск, **Ч.1**, с.17 (1984).
- [66] З.В. Стасюк. Размерный эффект в электропроводности металлических пленок с учетом неоднородности толщины слоя и зернограничного рассеяния носителей тока // *УФЖ*, **31(5)**, сс.742-743 (1986).
- [67] З.В. Стасюк, М.М. Бигун. Явления переноса в тонких металлических пленках неоднородной толщины // *Ред. УФЖ*, Киев. Деп. в ВИНТИ 14.12.1987, № 9018-B87, сс.1-13 (1987).
- [68] М.М. Бигун, З.В. Стасюк. Термоэлектрические свойства металлических пленок неоднородной толщины // *Физическая электроника*. **35**, сс.31-36 (1987).
- [69] З.В. Стасюк. Электронные явления переноса в тонких металлических пленках // *Физико-химические, структурные и эмиссионные свойства тонких пленок и поверхности твердого тела*. Под ред. акад НАН Украины Н.Г.Находкина. Киев: УМК ВО, сс.212-219 (1992).
- [70] З.В. Стасюк, І.М. Дума, М.Є. Довбуш. Вплив поверхневих неоднорідностей на електропровідність полікристалічних плівок // *Вісник Львівського університету*. Серія фізична, **28**, сс.81-83 (1996).
- [71] Z.V. Stasyuk. Quasiclassical models of electron transport phenomena in thin metal films // *Journ. Phys. Studies*, **3(1)**, pp.102-106 (1999).
- [72] J. Ledzion. Electrical conductivity of thin metallic films // *Phys. Stat. Sol. A*, **107**, pp. K115-K118 (1988).
- [73] J. Bankuti, G. Horvath. Thickness-dependent electrical resistivity of thin rough metal films // *Phys. Stat. Sol. A*, **111**, N1, pp.K185-K189 (1989).
- [74] А.В. Бородчук, О.Б. Дорош, З.В. Стасюк. Вплив субатомних підшарів сурми на металізацію плівок срібла та міді // *Вісник Львівського університету*. Серія фізична, **31**, сс.328-332 (2000).
- [75] М.М. Козак, Б.Л. Мельничук, Б.Р. Пенюх, З.В. Стасюк. Електропровідність плівок марганцю нанометрової товщини // *Вісник Львівського університету*. Сер. фізична, **31**, сс.333-338 (2000).
- [76] Ф. Блатт. *Физика электронной проводимости в твердых телах*. Мир, М. 470с. (1971).
- [77] А.І. Лопатинський, Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Кінетичні явища в тонких плівках металів груп скандію та титану // В зб. “*Фізико-хімічні, структурні і емісійні властивості тонких плівок і поверхні твердого тіла*” // під ред. акад. НАН України М.Г.Находкина. Київ: УМК ВО, **2**, сс.195-218 (1995).
- [78] О.А. Панченко, П.П. Луцишин, Ю.Г. Птушинский. Гальваномагнитные явления в тонких пленках некоторых переходных металлов // *ЖЭТФ*, **56**, вып.1, сс.134-138 (1969).
- [79] О.А. Панченко. Електропровідність плівок нікелю // *УФЖ*, **11(10)**, сс.1147-1149 (1966).
- [80] Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Кинетические явления в тонких пленках титана // *ФММ*, **46(6)**, сс.1115-1117 (1978).
- [81] З.В. Стасюк, М.М. Бигун, Б.Л. Мельничук, Р.С. Панчишин. Электронные явления в тонких пленках некоторых переходных металлов // *Известия АН СССР, сер. физ.*, **38**, сс.370-373 (1974).
- [82] И.М. Дума, Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Электропроводность и термо э.д.с. пленок никеля и молибдена // *Изв. высш. уч. завед. Физика*, **12**, сс.33-37 (1992).
- [83] В.И. Кайданов, А.Р. Регель. О влиянии толщины пленок висмута на их электрические свойства // *ЖТФ*, **28(2)**, сс.402-411 (1958).
- [84] Б.Л. Мельничук, Р.С. Панчишин, З.В. Стасюк. Гальваномагнитные явления в тонких пленках молибдена, иттрия и скандия // *ФММ*, **34(1)**, сс.48-53 (1972).
- [85] Г.И. Бигун, М.М. Бигун, З.В. Стасюк. Кинетическая теория явлений переноса в тонких металлических пленках // *Физическая электроника*, **8**, сс.66-71 (1974).
- [86] Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Явления переноса заряда в тонких пленках циркония // *Изв. высш.уч.завед. Физика*, **12**, сс.94-96 (1991).
- [87] З.В. Стасюк. Кінетичні явища в плівках скандію // *УФЖ*, **37(4)**, сс.601-604 (1992).
- [88] M.A. Angadi. Review. Some transport properties of transition metal films // *Journ. Matter. Sci.*, **20(3)**, pp.761-796 (1985).
- [89] О.А. Панченко, Ю.Г. Птушинский. Влияние адсорбции Cs, Ba, Th, Cu и электрического поля на эффект Холла и электропроводность тонких никелевых пленок // *ФТТ*, **9(2)**, сс.651-658 (1967).
- [90] Б.Л. Мельничук. Розмірні явища в плівках металів групи титану // *Вісник Львівського ун-ту*, сер. фізична, **8**, сс.75-77 (1973).

- [91] Б.Л. Мельничук, З.В. Стасюк. Эффект Холла в пленках гафния // *Металлофизика*, **14**(3), сс.97-99 (1992).
- [92] Chander Ramesh, R.E. Howard, S.C. Jain. Electrical conductivity and Hall effect in thin vanadium films // *J. Appl. Phys*, **38**(10), pp.4092-4093 (1967).
- [93] Х.Г. Лах, З.В. Стасюк. Вплив зернограничного та поверхневого розсіювання носіїв струму на електропровідність тонких плівок ванадію та ренію // *УФЖ*, **39**(6), сс.739-742 (1994).
- [94] А.И. Лопатинский, З.В. Стасюк. Электронные явления в тонких пленках иттрия // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент)*, **1**(27), сс.77-79 (1994).
- [95] B.L. Melnichuk, A.I. Lopatinsky, Z.V. Stasyuk. The Thermoelectric Power in Transition Metal Thin Films // *Phys. Stat. Sol A*, **171**, pp.495-500 (1999).
- [96] C. Reale. Results of combined measurements of resistivity and thermopower of transition and noble metal films // *Phys. Let*, **50A**(1), pp.53-54 (1974).
- [97] C. Reale. Conductivity data for the transition metals derived from considerations of the charge transport in thin films // *J. Phys. F.: Metal. Phys*, **4**, pp.2218-2222 (1974).
- [98] Н.Г. Находкин, Г.А. Зыков, А.И. Шалдерван. Влияние газов на электропроводность пленок хрома, бериллия, никеля, золота и германия различной толщины // *Физика металлических пленок*, Наукова думка, К. сс.165-167 (1968).
- [99] Ю.Г. Птушинський, З.В. Стасюк. Дослідження впливу адсорбції барію, кисню і окису барію на електропровідність тонких плівок молібдену і титану // *УФЖ*, **13**(2), сс.315-323 (1968).
- [100] Б.Т. Бойко, П.А. Панчева, В.Р. Копач, Ю.Л. Поздеев. Межфазные взаимодействия на границе с окислом в слоистых системах металлических пленок // *УФЖ*, **27**(11), сс.1684-1688 (1982).
- [101] S.M. Shivaprasad, M.A. Angadi. Temperature coefficient of resistance of thin palladium films // *J.Phys.D.: Appl.Phys*, **13**(9), pp.L171-L172 (1980).
- [102] S.M. Shivaprasad, L.A. Udachan, M.A. Angadi. Electrical resistivity of thin palladium films // *Phys. Letters*, **78A**(2), pp.187-188 (1980).
- [103] G. Wedler, Chander Ramesh. The influence of annealing on the resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films // *Thin Solid Films*, **65**, pp.53-60 (1980).
- [104] G. Wedler, G. Alshorachi. The influence of thickness of the resistivity, the temperature coefficient of resistivity and the thermoelectric power of evaporated palladium films at 77 K and 273 K // *Thin Solid Films*, **74**, pp.1-16 (1980).
- [105] Chien-Sheng Hsieh, Schroder Klaus. Hall-effect measurements on Cr films deposited on Ge substrates // *J. Appl. Phys*, **78**(8), pp.6522-6524 (1996).
- [106] S.M. Akhtar, E.E. Khawaja. A study of the resistivity and the thermoelectric power of thin films of Sb and Bi // *Phys. Stat. Sol, A*, **87**(1), pp.335-340 (1985).
- [107] Н.Ф. Бондарчук, В.Н. Вигдорович, Г.А. Ухлинов. Структура и термоэлектрические свойства конденсированных пленок сурьмы // *Неорганические материалы*, **24**(11), сс.1805-1810 (1988).
- [108] T.J. Coutts, G.G. Matthew. Mean free paths of electrons in disordered metal films // *Proc. Phys. Soc.*, **90**(4), pp.1175-1177 (1967).
- [109] P.E. Fitzgerald, W.F. Leonard. Theoretical method for determining of thickness and surface scattering coefficient of metal films // *J. Appl. Phys*, **42**(7), pp.2944-2945 (1971).
- [110] J.B. Thompson. The resistivity, temperature coefficient of resistivity and thermoelectric power of thin continuous metal films. I: A survey and critical appraisal of the application of processing methods to experimental data // *Thin Solid Films*, **150**(2-3), pp.145-162 (1987).
- [111] J.B. Thompson. The resistivity, temperature coefficient of resistivity and thermoelectric power of thin continuous metal films. II: A methodology for computer processing of thin films data to extract parameters with associated error estimeters // *Thin Solid Films*, **150**(2-3), pp.163-174 (1987).

Z.V. Stasyuk, A.I. Lopatinsky

**Size-Dependent Kinetic Phenomena in Thin Metal Films. Classic Effects
(review)**

*Lviv Ivan Franko National University, Physical Department
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The main theoretical models of classical size-effect have been analyzed. The kinetic coefficients of thin film differed from those of bulk metal due to additional scattering of charge carriers by film surface (external size-effect) and by grain boundaries (internal size-effect). The influence of macroscopic surface asperities on charge transport in thin metal films was analyzed too. The results of theoretic and experimental investigations of charge transport in transition metal thin films were reviewed.