

Сумський державний університет

На правах рукопису

Бурик Іван Петрович

УДК 621.316.8; 669.548.55

**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ТА
ГЕТЕРОГЕННИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПЕРЕХІДНИХ d-МЕТАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Однодворець Лариса Валентинівна,
кандидат фізико-математичних наук,
доцент

СУМИ 2011

ЗМІСТ

	стор.
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	4
РОЗДІЛ 1. Структура, електрофізичні та механічні властивості плівкових матеріалів на основі металів (літературний огляд).....	9
1.1. Загальна характеристика тензо- і терморезистивних властивостей.....	9
1.2. Механічні властивості плівкових матеріалів.....	13
1.3. Теоретичні моделі тензорезистивних властивостей	17
1.3.1. Однокомпонентні плівки.....	17
1.3.2. Двокомпонентні плівки: двошарові системи і плівкові сплави.....	20
1.4. Формування кристалічної структури металевих плівок в умовах взаємодії з атомами залишкових газів.....	24
Висновки до розділу 1.....	27
РОЗДІЛ 2. Методика і техніка експерименту.....	28
2.1. Обладнання для отримання та дослідження плівкових матеріалів.....	29
2.2. Методика проведення досліджень тензо- та терморезистивних властивостей.....	35
2.2.1. Тензоефект в області пружної і пластичної деформації.....	35
2.2.2. Терморезистивні властивості	39
2.3. Дослідження кристалічної структури, фазового і елементного складу.....	42
2.3.1. Застосування методу електронно-мікроскопічного аналізу.....	42
2.3.2. Застосування методу вторинно-іонної мас-спектрометрії.....	50
Висновки до розділу 2.....	53
РОЗДІЛ 3. Електрофізичні властивості двокомпонентних плівок на основі перехідних d-металів.....	55
3.1. Фазовий та елементний склад двокомпонентних плівкових систем на основі Mo, Fe, Ni та Cr	56
3.1.1. Системи Ni/Mo та Ni/Cr.....	56

3.1.2. Система Fe/Mo.....	61
3.2. Тензо- та терморезистивні властивості	63
3.2.1. Характер деформаційних залежностей опору.....	63
3.2.2. Температурна залежність питомого опору та ТКО.....	70
3.3. Розмірні ефекти в коефіцієнті тензочутливості плівок Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re	74
3.4. Чутливість питомого опору до деформації.....	79
3.5. Урахування внеску деформаційних ефектів у величину КТ.....	85
3.6. Апробація феноменологічних моделей для ТКО і КТ.....	92
Висновки до розділу 3.....	100
РОЗДІЛ 4. Особливості електрофізичних властивостей двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів.....	102
4.1. Структура та електрофізичні властивості гетерогенних плівкових матеріалів на основі тугоплавких металів	103
4.1.1. Фазовий і елементний склад	103
4.1.2. Електрофізичні властивості	112
4.2. Структура та електрофізичні властивості плівкових сплавів на основі Mo та Ni або Fe	118
4.2.1. Фазовий і елементний склад	118
4.2.2. Електрофізичні властивості	125
4.3. Кореляційна залежність КТ і ТКО та числа (s+d) електронів.....	127
4.4. Особливості тензоефекту в металевих дротах Ni і Mo при пластичній деформації.....	129
Висновки до розділу 4.....	133
ВИСНОВКИ.....	135
ПРИМІТКИ.....	137
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток мікроелектроніки і сенсорної техніки невід’ємно пов’язаний зі створенням нових функціональних плівкових матеріалів на основі металів, сплавів та напівпровідників у вигляді багатошарових та гетерогенних систем, удосконаленням технологій їх отримання та прогнозуванням наперед заданих фізичних властивостей.

При створенні нових плівкових матеріалів необхідно враховувати особливості кристалічної структури (аморфний або кристалічний стан) [1-3], зовнішні та внутрішні розмірні ефекти в електрофізичних властивостях плівок [4,5], оскільки вони мають товщину та розміри кристалічних зерен, співрозмірні із середньою довжиною вільного пробігу носіїв електричного струму та інше. Відомо, що процеси взаємної дифузії та фазоутворення і макронапруження термічного і структурного походження призводять до погіршення стабільності робочих характеристик матеріалів у часі (ресурс роботи) або під впливом температури (термостабільність). З огляду на це великий інтерес викликають багатокomпонентні (багатошарові плівки і плівкові сплави) матеріали на основі перехідних d-металів із високою температурою плавлення. Стабільними фізичними характеристиками також вирізняються плівки гетерогенного складу, які містять аморфні фази, оксиди, карбіди і т.п., і у багатьох випадках можуть замінити багатошарові системи.

На сучасному етапі накопичено [6-8] значний теоретичний і експериментальний матеріал з досліджень електрофізичних та термодинамічних властивостей, кристалічно-фазового складу і процесів дифузії у багатошарових і багатокomпонентних плівкових матеріалах. При цьому невирішеним залишається ряд проблем, зокрема дослідження електрофізичних (термо- і тензорезистивних) властивостей двокомпонентних плівкових матеріалів на основі d-металів з високою температурою плавлення у вигляді двошарових систем і плівкових сплавів або систем гетерогенного складу, що стимулює проведення систематичних комплексних досліджень електрофізичних

властивостей, кристалічної структури і особливостей фазоутворення в таких системах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету у рамках держбюджетних тем №0106U001942 «Формування кристалічної структури і електрофізичних властивостей плівкових матеріалів на основі багат шарових металевих наносистем» (2006 - 2008 рр.) та №0109U001387 «Фазовий склад, електро- і магніторезистивні властивості плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів» (2009 - 2011 рр.). Здобувач брав участь у проведенні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень.

Мета і задачі досліджень. Мета дисертаційної роботи полягає у систематичному дослідженні електрофізичних властивостей (питомий опір, коефіцієнт тензочутливості (КТ), чутливість питомого опору до деформації і температурний коефіцієнт опору (ТКО)) та процесів фазоутворення у двокомпонентних плівкових матеріалах на основі d-металів (Cr, Mo, W, Fe, Ni та Re) у вигляді дво- та тришарових плівкових систем, плівкових сплавів та плівок гетерогенного складу.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- розроблення методики дослідження електрофізичних властивостей двокомпонентних і гетерогенних плівкових систем;
- дослідження кристалічної структури, фазового складу і процесів взаємної дифузії атомів методами просвічуючої електронної мікроскопії, електронографії та вторинно-іонної мас-спектрометрії;
- устанавлення кореляції між структурно-фазовим складом і електрофізичними властивостями та фізичними процесами в двокомпонентних і гетерогенного складу плівкових зразках, у т.ч. при дослідженні тензоефекту в області пружної і пластичної деформації;
- проведення розрахунку на основі експериментальних результатів внеску у величину питомого опору, коефіцієнта тензочутливості та чутливості питомого

опору до деформації об'ємного, поверхневого та зерномежового розсіювання електронів провідності;

– здійснення апробації феноменологічних моделей для КТ і ТКО з урахуванням деформаційних ефектів для двокомпонентних плівкових систем.

Об'єкт досліджень – деформаційні, температурні та розмірні ефекти в електрофізичних властивостях та параметрах електроперенесення двокомпонентних і гетерогенних плівкових матеріалів на основі перехідних d-металів та фазові перетворення в них.

Предмет досліджень – фазовий склад та електрофізичні властивості двокомпонентних і гетерогенних плівкових систем на основі d-металів та їх хімічних сполук.

Методи досліджень. Формування двокомпонентних і гетерогенних плівкових систем методами пошарової або одночасної вакуумної конденсації металів і термообробки при відповідних технологічних параметрах; резистивний метод вимірювання опору при отриманні зразків, термовідпалюванні та пружній і пластичній деформації; електронно- та іонно-променеві методи просвічуючої мікроскопії, електроннографії та вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС).

Наукова новизна отриманих результатів.

Проведені в роботі комплексні дослідження дозволили встановити кореляцію між фазовим складом і дифузійними процесами та електрофізичними властивостями двокомпонентних і гетерогенних плівкових систем і отримати такі нові результати:

1. Уперше встановлені умови формування метастабільних інтерметалідних фаз ГЦК-Ni₃Mo, ОЦК-Fe₂Mo і ГЦК-фази Re(N,O)_x (стабільної в інтервалі температур 300 - 800 К) при термообробці двокомпонентних плівкових матеріалів у вигляді дво- і тришарових плівок, плівкових сплавів та гетерогенних плівкових систем на основі аморфного Мо (a-Mo) і ОЦК-Fe або ГЦК-Ni та ГЦП-Re.

2. Уперше проведені дослідження тензорезистивних властивостей і фізичних процесів у сформованих плівкових системах в області пружної і пластичної деформації та встановлено, що межа переходу від пружної до пластичної деформації плівок має величину 0,15-0,30 %.

3. Установлено, що величина чутливості питомого опору до деформації (S^p) при пластичній деформації має більше значення, ніж при пружній, що пов'язано зі збільшенням (на 25%) коефіцієнта зерномежового розсіювання електронів.

4. Експериментально показано, що у дво- та тришарових плівкових системах КТ має величину від 10 до 12 одиниць, у той час як у плівкових сплавах і гетерогенних плівках – від 6 до 8 одиниць.

Практичне значення отриманих результатів. Фундаментальне значення отриманих у роботі результатів полягає у подальшому розширенні уявлень про електрофізичні властивості та структурно-фазовий склад двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі d-металів в умовах розмірних ефектів. Апробація теоретичних співвідношень для ТКО, КТ і чутливості питомого опору до деформації показала, що вони можуть бути застосовані для кількісного прогнозу термо- і тензорезистивних властивостей двошарових плівок. Одержані в роботі результати про тензоефект (деформаційні залежності, величина деформації переходу від пружної до пластичної і чутливість питомого опору до деформації) та терморезистивні властивості (температурні залежності питомого опору і ТКО) двокомпонентних і гетерогенного складу плівкових матеріалів можуть бути використані при розробці металоплівкових тензо- і терморезисторів, датчиків деформації і тиску з високостабільними робочими характеристиками в області пластичної деформації та підвищених температур.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, виготовленні плівкових зразків та дослідженні їх електрофізичних властивостей, проведенні електронно-мікроскопічних і електроннографічних досліджень, обробці результатів. Постановку задач

досліджень і узагальнення експериментальних результатів проведено спільно з науковим керівником доц. Олександром Л.В. В обговоренні результатів досліджень брали участь проф. І. Ю. Проценко та к. ф.-м. н. Т. М. Гричановська. Частина експериментальних досліджень проведена спільно з доц. Шумаковою Н.І. та аспірантом Ткач О.П. Особисто автором підготовлено статті [141, 146], тези доповідей [133,144], окремі розділи у [143,145,159], матеріали робіт обговорювалися в [130-132, 136-140, 149, 151, 152, 155, 156, 158, 160, 162, 164]. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових конференціях і семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: X, XII Міжнародних конференціях „Фізика і технологія тонких плівок і наносистем” (Івано-Франківськ, 2005, 2009 рр.); 7-й, 8-й, 9-й Міжнародних конференціях «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2005, 2007, 2009 рр.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, 2007 р.); Харківській нанотехнологічній Асамблеї (Харків, 2008 р.); 9-й Международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии» (Одесса, 2008 г.); науково-технічних конференціях фізико-технічного факультету (Суми, 2004-2007 рр.) та факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 2010, 2011 рр.).

Публікації. Результати дисертації відображені у 17 публікаціях: 8 статей у провідних фахових журналах, 1 стаття в матеріалах конференції, 8 тез доповідей на конференціях.

Структура і зміст роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Вона містить 155 сторінок, із них 92 сторінки основного тексту, 24 рис. і 10 табл. на окремих аркушах, список використаних джерел з 166 найменувань на 18 стор.

РОЗДІЛ 1
СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МЕТАЛІВ
(літературний огляд)

1.1. Загальна характеристика тензо- і терморезистивних властивостей

Широке застосування тонких металевих плівок у мікроелектроніці і пов'язана з ним проблема стабільності робочих характеристик елементів визначають значний інтерес до теоретичного і експериментального дослідження властивостей таких зразків. Питання про структуру і фізичні властивості нанорозмірних плівкових матеріалів на основі d-перехідних металів з великою температурою плавлення перебувають постійно у полі зору інженерів мікроелектронної техніки та дослідників фундаментальних властивостей зразків малої товщини (плівки, малі частинки, тонкі дроти та ін.).

Аналіз літературних даних показав, що завдяки високій температурній стійкості гетерогенні плівкові матеріали на основі тугоплавких металів (нітриди, карбіди, оксиди і т.п.) можна використовувати для створення пасивних елементів інтегральних мікросхем (ІМС) методом багатошарової металізації з прогнозуванням впливу дифузійних процесів і структури шарів [9-11] на величину контактного опору та робочих характеристик приладу, а також в багатьох інших областях сучасного приладобудування. Одношарові гетерогенні плівки в багатьох випадках можуть замінити багатошарові системи, оскільки вони мають ряд особливостей: стабільність тензо- та терморезистивних робочих характеристик чутливих елементів сенсорів в умовах підвищених температур (плівкові матеріали на основі тугоплавких металів) [12]; зменшення електричного опору із зростанням напруженості магнітного поля і максимальне його значення при нульовій намагніченості (плівки на основі феромагнетиків) [13].

Сучасні світові тенденції досліджень структури та електрофізичних властивостей (температурний коефіцієнт опору (ТКО), питомий опір,

коефіцієнт тензочутливості (КТ)) плівкових зразків полягають у комплексному підході [14] до їх вивчення. У зв'язку з високою функціональністю вони широко застосовуються при створенні терморезисторів, тензодатчиків, надрешіток та ін. Плівкові матеріали повинні мати термічну стійкість структурно-фазового складу [15] та стабільні характеристики у робочому діапазоні температур, деформацій, напруженостей магнітних полів тощо.

Як відомо КТ залежить від зміни геометричних розмірів (довжини і поперечного перетину) і питомого опору чутливого елемента тензодатчика в процесі деформації. Коли струм провідності протікає в напрямку деформації, або протилежно до нього, то визначають коефіцієнт поздовжньої тензочутливості (γ_l):

$$R = \rho \frac{l}{ad}, \quad \ln R = \ln \rho + \ln l - \ln a - \ln d,$$

$$\gamma_l = \frac{d \ln R}{d \varepsilon_l} = \frac{d \ln \rho}{d \varepsilon_l} + 1 + 2\mu_f = \gamma_l^\rho + 1 + 2\mu_f, \quad (1.1)$$

де R, ρ, l, a, d – електроопір, питомий опір, довжина, ширина і товщина зразка;

$$d \varepsilon_l = d \ln l \cong \frac{dl}{l} \text{ – повздовжня деформація;}$$

$$\mu = -\frac{d \ln a}{d \ln l} \cong -\frac{d \ln d}{d \ln l} \text{ – коефіцієнт Пуассона;}$$

γ_l^ρ – КТ виражений через питомий опір.

Багатокомпонентні з'єднання металів з киснем, вуглецем та азотом мають високу термічну стабільність. Так, наприклад, авторами [16] досліджено вплив температури та часу на електрофізичні властивості (ЕФВ) багатокомпонентних матеріалів на основі Pb, Ru, Bi, Al. Термообробка зразків для тонкоплівкових резисторів проводилась в інтервалі температур $\Delta T = 370\text{-}520$ К, значення ТКО складали $\beta = 2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У циклі робіт М. Хрвата та ін. (див., наприклад, [17-21]) містяться дані, які дозволяють узагальнити інформацію про використання гетерогенних матеріалів при конструюванні плівкових тензорезисторів; представлено тензо- та термометричні параметри

товстоплівкових резисторів на основі рутенітів легованих іншими елементами ($\gamma = 10\text{-}21$ та $\beta = 0,05 \cdot 10^{-4} - 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, при $\Delta T = 300\text{-}400 \text{ K}$ [18]); встановлено високу термічну стійкість мікроструктури гетерогенних плівок (рис.1.1).

Питання температурної залежності КТ було детально розглянуте в роботі [22], авторами якої було отримано співвідношення для термічного коефіцієнту коефіцієнта тензочутливості (β_n) та проведено його аналіз. Величини β_n та β одно- та багатокомпонентних плівок приймають різні значення (табл. 1.1). Аналіз літературних даних (див., наприклад, [22-25]) дозволяє зробити висновок про те, що в нанодисперсних чи аморфних, напівпровідникових та гетерогенних матеріалах β_n приймає від'ємні значення, а в полікристалічних металах – додатні. Поряд з тим в роботі [23] аморфні та нанодисперсні плівки Мо і W мали додатні значення β_n , що пояснюється можливістю існування менш жорстких умов нерівності між доданками основного співвідношення для β_n .

Дослідження [25-29] тонких плівок металевих сплавів показали, що їх електрофізичні та структурні характеристики дають можливість їхнього використання як елементів датчиків сили та тиску. На основі отриманих [25] температурних залежностей КТ та ТКО для плівок $\text{Ni}_x\text{Ag}_{1-x}$ товщиною $d = 200 \text{ нм}$ було встановлено, що при температурі 295 K підвищення концентрації атомів Ag від 50% до 65% призводить до збільшення величини γ від 1,9 до 2,1, тоді як β зменшується від $0,22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ до $0,13 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Внаслідок структуризації плівки при температурі відпалювання 513 K величина КТ збільшується на 15%, але за рахунок активації рекристалізаційних процесів при 573 K зменшується на 3 - 6%. Для плівок ніхрому $\gamma = 2,5$ при $d > 20 \text{ нм}$ [26], хоча в роботі [27] було отримано мінімум $\gamma = 1,2$ при $d = 160 \text{ нм}$, що так і не знайшло пояснень. Авторами [29] показано, що термостабільні плівки інвару мають $\gamma = 5,5$ при $d = 10 \text{ нм}$, однак, в деяких випадках, при температурі 773 K спостерігалось відхилення його величини, яке було пов'язане з меншою термостійкістю підкладок.

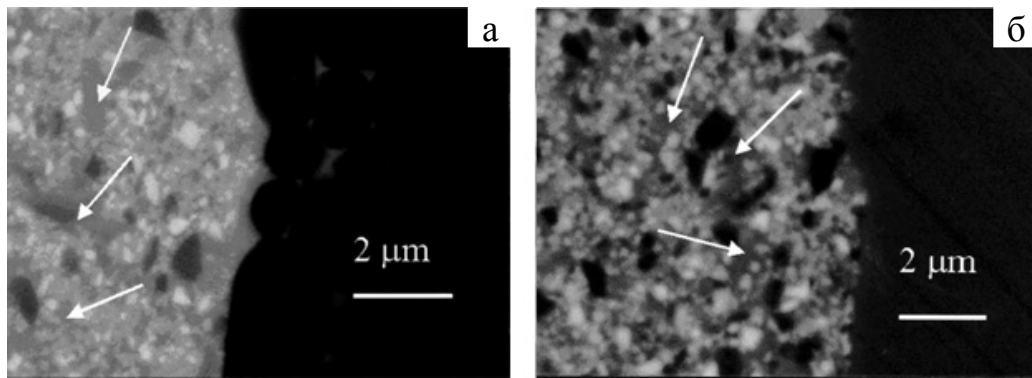


Рис. 1.1. Мікроструктура товстоплівкового резистора на основі рутеніту легованого Si, Pb, Al та Zr відпаленого до температури 1020 К на підкладках Al_2O_3 (а) та ZrO_2 (б) [18]. Стрілками вказані області локалізації аморфної фази

Таблиця 1.1

**Тензо- і терморезистивні характеристики плівкових
тензорезисторів при 293 К**

Плівковий тензорезистор	γ	$\beta \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$\beta_{\gamma} \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	$\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon_i \partial T} \cdot 10^9, \text{Ом} \cdot \text{м} / \text{К}$	Літер. джерело
Cr (полікристал.)	2,0	0,70	6,00	4,5	[23]
Mo (нанодиспер.)	13,5	-0,09	9,90	11,4	
W (нанодиспер.)	20,0	-0,20	4,00	16,0	
Mo (аморф.)	36,6	-0,20	10,60	380,0	
W(аморф.)	20,0	-0,30	4,20	86,0	
Ta-N (полікристал.)	4,2	-0,11	-0,17	-6,9	[14]
$\text{Ni}_x\text{Ag}_{1-x}$ (сплав)					[25]
x=35%	2,1	0,13	3,36	15,0	
x=45%	2,0	0,18	3,19	15,4	
x=50%	1,9	0,22	2,44	13,3	
RuO_2 + скло (гетерог.)	-	-	-0,22	-	[24]
WO_3 + RuO_2 + скло(гетерог.)	-	-	-0,51	-	
In (моно- і полікристал.)	-	-	-(0,45-0,70)	-	[24]
(8039) Рутеніт (Р)	9,5*	0,07*	1,58**	-	[17]
(2041) RuO_2 + Р(гетерог.)	9,0*	0,17*	2,22**	-	
(8241) RuO_2 (гетерог.)	17,0*	0,06*	-0,88**	-	

* $T=1023 \text{ K}$, ** $\Delta T=100 \text{ K}$

Відомо, що всі двошарові плівкові системи (див., наприклад, [30-32]) на основі металів з більш-менш стабільними ЕФВ мають загальний недолік – відносно велике значення β ($\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Цього недоліку можна уникнути, якщо один із шарів взяти з напівпровідника. Тоді від'ємне значення ТКО напівпровідника та додатне металу може привести до відносно малих ($\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) його значень [33]. Відмітимо, що металеві тензодатчики, найчастіше, програють у величині КТ порівняно з напівпровідниковими [34-38], однак, останні мають низьку температурну стабільність, високу хімічну активність, крихкість, підвищені вимоги до матеріалів контактів та методів їх формування.

Авторами [39] запропоновано метод одержання надмалого значення коефіцієнту β на основі теоретичної моделі електропровідності двофазних сплавів, яка базується на ефекті розмірного незбігання періодів кристалічних решіток фаз. При відповідній термообробці сплавів Ni-Cr та Ni-Mo, які були леговані Ge, Cu, Al і V, при температурах 770 K (коли утворюються дрібнодисперсні впорядковані фази Ni_3Al , Ni_3Mo та Ni_3V) та 1270 - 1370 K (за таких умов сплави є пересиченими твердими розчинами) може бути одержана величина коефіцієнту $\beta \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Розмір, розподіл та період кристалічних решіток вищевказаних фаз залежать від температури і часу відпалення.

Поряд з цим ведеться постійний пошук нових матеріалів з покращеними тензо- та терморезистивними властивостями. Прикладом такого пошуку є вивчення ефекту тензочутливості у нанотрубках з металевою або напівпровідниковою провідністю [40]. В першому випадку тензоефект виявляється слабо ($\gamma_l > 0$), а в другому сильно ($\gamma_l \cong 600-1000$).

Огляд та узагальнення сучасних напрямків застосування плівкових матеріалів у тензометрії приводиться у роботах [41,42].

1.2. Механічні властивості плівкових матеріалів

Фізико-механічні властивості нанокристалічних масивних і нанорозмірних плівкових матеріалів представляють великий інтерес для дослідників. Слід

відмітити, що значна увага приділяється вивченню розмірних ефектів в механічних властивостях та механізму пластичної деформації [43-53]. Зокрема, у роботах [43-47], як це витікає із узагальнень робіт [52, 52a], було показано, що пластична деформація нанокристалічних масивних матеріалів починається з мікропросковзування зерен і не може бути описана згідно класичних уявлень про її дислокаційну природу [44, 45]. На основі досліджень механізму деформації розтягом сплаву $\text{Fe}_{73,5}\text{CuNb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ (розмір нанозерен 10 нм) і масивних зразків Cu (40 - 60 нм), проведених безпосередньо в колоні електронного мікроскопу, авторами робіт [46, 47] було зроблено висновок про те, що у цьому випадку деформація реалізується, насамперед, за рахунок розвороту нанозерен (ротаційні моди деформації) та взаємодії дефектів у примежових зонах і межах. У роботах [48, 49] (див. більш детально [52] і [52a]) проведені дослідження методом "in situ" механічних властивостей і механізму деформації на прикладі плівок Al мікронної товщини. Було показано, як і в роботах [43-45], що механічні характеристики вільних плівок і масивних зразків суттєво відрізняються. На думку авторів [48, 49] це можна пояснити локальним зменшенням товщини зерен при виникненні внутрішніх напружень у результаті локалізації дислокацій в їх об'ємі.

У роботах [51, 51a] проведені дослідження механічних властивостей плівок Au субмікронної та мікронної товщини в інтервалі 0,2 - 2 мкм. Були отримані діаграми деформації дрібнозернистих (розмір зерен менше 0,5 мкм) і крупнозернистих (більше 1,5 мкм) зразків. Встановлено, що в першому випадку спостерігалася сильна залежність механічних властивостей від швидкості деформації, а в другому – вони практично не відрізняються від масивних зразків, за винятком низької пластичності товстих плівок.

Результати систематичних досліджень розмірного ефекту в пластичності субмікронних (товщина від 0,2 до 1 мкм) плівок Cu, Al та Au представлені в роботі [53] (вони частково узагальнені в роботах [52, 52a]). Отримані в [53] діаграми деформації (рис.1.2) дозволили авторам визначити модуль Юнга і встановити нові особливості механічних властивостей. Зокрема, в плівках Cu

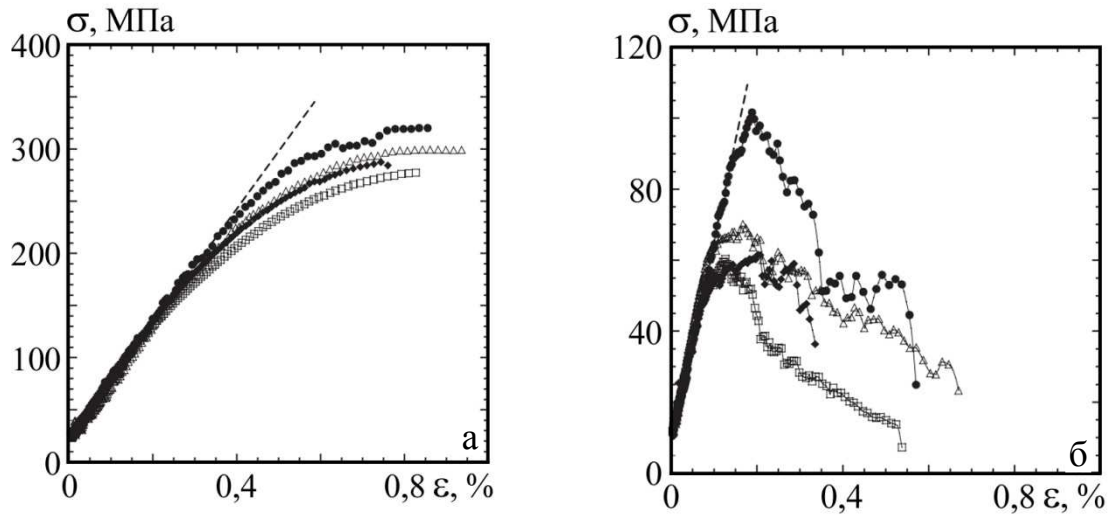


Рис.1. 2. Діаграми деформації плівок Au товщиною 0,5 (а) та 1,0 (б) мкм [53]. Ширина плівок, мкм: 2,5 (●); 5,0 (Δ); 10 (◆) та 20 (□)

Таблиця 1.2

Механічні характеристики для плівок субмікронної і мікронної товщини

Плівка	Заг. товщ. d , мкм	$\epsilon_{l_{пер}}$, %	σ_{np} , МПа	ϵ_{lm} , %	σ_m , МПа	Літер. джерело
Cu	0,2	0,10-0,20	240-345	-	-	[53]
	1,0	0,10-0,20	160-300	-	-	
Al	0,2	0,02-0,04	200-220	0,04-0,08	220-240	[54]
	1,0	0,25	170-180	1,00	240	
Au	0,3	0,20-0,25	140-180	0,60-0,80	280-300	
	0,5	0,20-0,25	140-180	0,60-0,80	280-320	[55]
	1,0	0,05-0,10	30-50	0,15-0,20	60-100	
Pd ($T_n=295K$)	4,0	0,25	400	1,20	860	
Pd ($T_n=923K$)	4,0	0,25	250	1,80	312	[55]
[Mo-Cu (120 нм)] ₂₅		-	-	0,70	525	
[Mo-Cu (15 нм)] ₂₀₀	3,0	-	-	0,22	916	
[Mo-Cu (8 нм)] ₃₇₅		-	-	0,05	182	
Ag	5,8	0,05	60	0,60	350	
Cu	4,3	0,05	80	1,30	400	[55]
Ag/Cu	2,8	0,05	40	-	450	
[Ag/Cu(672)] ₄	2,7	0,05	40	-	550	
[Ag/Cu(92,2)] ₃₃	3,0	0,10	60	0,16	600	
[Ag/Cu(14,6)] ₂₀₀	2,9	0,70	600	-	-	
[Ag/Cu(3)] ₈₀₀	2,4	0,60	550	-	-	

при зменшенні товщини від 1 до 0,2 мкм межі текучості збільшуються від 160 до 345 МПа, а в плівках Al товщиною 0,2 мкм практично не спостерігається пластичність і вони крихко руйнуються при напруженні $\sigma_m \cong 245$ МПа (σ_m – межа міцності). Перехід від пружного до пластичного стану, що характеризується межею пружності (σ_{np}), спостерігається при поздовжній деформації $\varepsilon_{l_{nep}} \cong 0,05 - 0,25\%$ (плівки Au), 0,1 - 0,2% (Cu) і 0,25% (Al), що добре узгоджується з аналогічними даними, отриманими в роботі [54] на прикладі плівок Pd товщиною 4 мкм ($\varepsilon_{l_{nep}} \cong 0,25\%$) і багат шарової плівкової структури на основі Mo і Cu з товщиною окремих шарів 15 нм ($\varepsilon_{l_{nep}} \cong 0,22\%$). Як приклад у таблиці 1.2 наведені типові механічні характеристики одно- та двокомпонентних плівок субмікронної та мікронної товщини.

Дослідження [55] показали, що для мультишарів Ag/Cu проявляється класичний розмірний ефект Холла-Петча, проте з тією особливістю, що показник степені у рівнянні $\sigma_y = \sigma_0 + k \cdot L^n$ (σ_y – межа текучості, L – середній розмір зерен, σ_0 , k – константи) змінює своє значення з $n = -0,50$ (відповідає масивним зразкам) на $n = -0,34$. Відмітимо також, що пластична деформація, при якій починається руйнування зразків, зменшується від 0,6 та 1,3% для масивних зразків Ag та Cu до 0,16% для мультишарових систем Ag/Cu.

Слід відмітити, що у аморфних сплавах на основі d-металів пружна деформація достатньо велика – близько до 2-3%, а пластична деформація становить не більше 0,1%. Дослідження [56] показали, що у масивних дротах аморфних сплавів Fe₈₀B₂₀ та Ni₇₈Si₁₀B₁₂ межа міцності складає 3,5 та 2,5 ГПа, а перехід пружна/пластична деформація фіксується при 2,0 та 3,4% відповідно.

Аналіз процитованих робіт вказує на те, що основна увага авторів приділяється дослідженню взаємозв'язку між механічними властивостями і структурним станом зразка, при цьому, як відзначається в роботах [57-59], практично відсутні дослідження тензорезистивного ефекту в металевих плівках в області великих (пружних, квазіпружних і пластичних) деформацій (до 2%).

1.3. Теоретичні моделі тензорезистивних властивостей

Унаслідок прояву розмірних ефектів в тензочутливості (див., наприклад, [41] та цитовану в них літературу), нанокристалічні і нанорозмірні плівки мають більшу величину КТ в порівнянні з масивними зразками. Додаткове збільшення можна отримати в багатошарових системах за рахунок розсіяння електронів на межах розділу шарів (інтерфейсах), а збільшення інтервалу робочих температур – за рахунок застосування компонент з тугоплавких металів. Для прогнозу величини КТ плівок у рамках класичних теорій електропровідності плівок Фукса-Зондгеймера (ФЗ) та Маядаса-Шатцкеса (МШ) розроблено напівкласичні, феноменологічні та напівфеноменологічні теоретичні моделі тензочутливості.

1.3.1. Однокомпонентні плівки

Першою, для пояснення тензорезистивних властивостей однорідних суцільних плівок, автором [60] була застосована теорія ФЗ, а основне співвідношення для КТ отримало вигляд:

$$\gamma_l = \gamma_{0l} - \frac{Y(k)}{Z(k)} (\eta_{\lambda_{0l}} - \mu), \quad (1.2)$$

де $Y(k)/Z(k)$ – відношення відомих функцій ($k = d/\lambda_0$ – зведена товщина);

$\eta_{\lambda_{0l}}$ – деформаційний коефіцієнт середньої довжини вільного пробігу (СДВП) електронів провідності в об'ємі кристалітів [60].

На основі експериментальних даних [61], авторами [60] зроблено висновок про те, що для металевих плівок величина γ_l завжди менша ніж для масивних зразків, оскільки $\mu < \eta_{\lambda_{0l}}$. Подальший розвиток теоретичних моделей пов'язується з роботами Варкуша [62] та Тельє, Тоссе і Пішар (ТПП) [63], якими було застосовано теорію МШ [64] для полікристалічних плівок.

Особливістю отриманих Варкушем результатів було те, що величина γ_l монотонно збільшується при збільшенні товщини плівки, виходячи на асимптотичне значення для масивних зразків. У рамках моделі ефективної СДВП ТТП було показано, що в залежності від співвідношення між поверхневим і зерномежовим розсіюваннями електронів, може спостерігатися різна тенденція розмірної залежності. При врахуванні залежності від товщини параметра $\eta_{\lambda_{0l}}$ [65] вдалось досягти найбільш точного узгодження з експериментом в тривимірній моделі ТТП для полікристалічних плівок.

Роль різних механізмів розсіювання електронів (об'ємного, поверхневого або зерномежевого) в тензорезистивних властивостях може бути проаналізована в рамках моделі, яка отримала назву лінеаризованого співвідношення ТТП [66]:

$$\gamma_l d \cong (\eta_{\lambda_{gl}} + 1)f(\alpha)d - \lambda_0(1-p)[(\eta_{\lambda_{gl}} + 1)f(\alpha)H(\alpha) - (1-\mu)U(\alpha)], \quad (1.3)$$

де λ_0 – СДВП електронів провідності в об'ємі кристалітів;

$$\lambda_g = \lambda_0 f(\alpha) - \text{лімітована межами зерен СДВП,}$$

$$f(\alpha) = \frac{\rho_0}{\rho_g} - \text{функція зерномежевого розсіювання електронів,}$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g}{L} \cdot \frac{R}{1-R} - \text{параметр зерномежевого розсіювання, де } R - \text{коєфіцієнт}$$

розсіювання електронів на межах кристалітів;

p – коєфіцієнт дзеркальності зовнішньої поверхні плівки;

$$\eta_{\lambda_{gl}} = -\frac{1}{\lambda_g} \cdot \frac{\Delta\lambda_g}{\Delta\varepsilon_l} - \text{деформаційний коєфіцієнт СДВП електронів провідності,}$$

яка лімітується межами зерен;

$$H(\alpha) \text{ та } U(\alpha) - \text{відомі протабульовані функції [66].}$$

Поряд з цим, для більш точного визначення параметрів електропереносу використовують лінеаризовану та ізотропну моделі ТТП для ТКО, хоча, в такому випадку, виникає необхідність у додаткових експериментальних даних

$\beta(d)$. При виконанні умови $L > d$ можна застосовувати лінеаризоване співвідношення ТПП для ТКО [66]:

$$\beta \cdot d \cong \beta_g \cdot d - \beta_g \cdot \lambda_0 (1-p) H(\alpha), \quad (1.4)$$

де β_g – ТКО плівки при $d \rightarrow \infty$.

В рамках ізотропної моделі [66], яка може бути застосована і за умови $L < d$, основні співвідношення мають вигляд:

$$\beta^{-1} \cdot d \cong \beta_g^{-1} \cdot d + \frac{3}{8} \beta_0^{-1} \lambda_0 \ln(p^{-1}), \quad (1.5)$$

$$\beta_g \cdot \beta_0^{-1} \cong [1 + 1,45 \cdot L^{-1} \lambda_0 \ln(r^{-1})]^{-1}, \quad (1.6)$$

$$R(1-R)^{-1} = 2(1-r)(1+r)^{-1}, \text{ або при } r > 0,3 \ R(1-R)^{-1} \cong 0,97 \ln(r^{-1}). \quad (1.7)$$

Проведена в багатьох попередніх роботах експериментальна перевірка співвідношень (1.4-1.7) показала, що лінеаризована і ізотропна моделі для ТКО однаково описують вплив на електрофізичні властивості розсіювання носіїв заряду на межах кристалітів, але по різному враховують вплив розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях плівки. Більш ефективною в цьому плані виявляється ізотропна модель.

Авторами [67,68] був запропонований підхід, що базується на представленні величини КТ у вигляді трьох доданків з різною статистичною вагою, які пов'язані із об'ємним, зерномежевим та поверхневим розсіюванням електронів провідності. Отримані ними результати показали, що абсолютна величина γ_l визначається в основному додатним внеском доданка пов'язаного з зерномежевим розсіюванням та, починаючи із відносно великих товщин – від'ємним внеском доданка пов'язаного з поверхневим розсіюванням, що і спричиняє монотонне зменшення КТ при збільшенні товщини.

У роботах [68-70] було вперше показано, що, поряд з внесками у величину γ_l згаданих вище механізмів розсіювань електронів, велику роль також

відіграють так звані деформаційні ефекти. Суть зазначених ефектів полягає в тому, що λ_0 , коефіцієнти дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки (p), проходження межі зерна (r) залежать від деформації. Кількісними характеристиками цих ефектів виступають деформаційні коефіцієнти:

$$\eta_{\lambda_0 l} = -\frac{d \ln \lambda_0}{d \varepsilon_l}, \quad \eta_{pl} = -\frac{d \ln p}{d \varepsilon_l}, \quad \eta_{rl} = -\frac{d \ln r}{d \varepsilon_l}$$

та похідні

(1.8)

$$\frac{d \ln k}{d \ln p} = \frac{p}{k} \frac{dk}{dp}, \quad \frac{d \ln m}{d \ln r} = \frac{r}{m} \frac{dm}{dr},$$

де $m = L/\lambda_0$ – зведена величина середнього розміру кристалітів.

Поряд з цим в роботі [71] були отримані асимптотичні співвідношення для коефіцієнтів поздовжньої та поперечної тензочутливості полікристалічних плівок у рамках теорії МШ (напівкласичні моделі), які давали добре узгодження розрахункових та експериментальних даних для γ_i плівок на основі Cu, Cr та Sc при товщинах $d > 70$ нм. Відмітимо, що в рамках цих моделей залишається можливим проведення оцінку впливу параметра зерномежового розсіювання на величину КТ.

Слід відмітити, що залишається маловивченою тензочутливість плівкових матеріалів на основі d-металів у вигляді плівкових сплавів, плівок гетерогенного складу та аморфних плівок.

1.3.2. Двокомпонентні плівки: двошарові системи і плівкові сплави

Починаючи з кінця 1980-х рр. інтенсивно проводяться дослідження електрофізичних властивостей двох- та багатошарових металевих плівкових структур загального та періодичного типу (див., наприклад, [72-79]). Це обумовлено, перш за все, тією обставиною, що в таких зразках, на відміну від одношарових плівок, мають місце певні особливості в розмірних явищах,

оскільки, поряд з традиційними механізмами розсіювання носіїв електричного струму на фонах, дефектах кристалічної решітки, межах зерен та зовнішніх поверхнях з'являється інтерфейсне розсіювання [80] на межах розділу між окремими шарами. Вивчення тензоефекту в багатошарових системах було започатковане в роботах [72-74] на прикладі двошарових монокристалічних плівок. Як результат, було отримано подібні для одношарових монокристалічних плівок розмірні залежності КТ одного з шарів при фіксованому значенні іншого і навпаки [66]. Напівкласична модель, отримана в рамках теорії МШ, для КТ багатошарових систем запропонована в роботі [77]. Згідно [79], апробація асимптотичних співвідношень [77] для модельних двошарових плівок показала, що характер розмірних залежностей КТ узгоджується з експериментальними результатами, за виключенням плівкових систем, в яких інтенсивно протікає дифузія.

У роботах [68-70] було також відмічено деформаційну залежність коефіцієнта проходження межі поділу шарів (Q), що визначається відповідними деформаційним коефіцієнтом та похідною:

$$\eta_{Ql} = -\frac{d \ln Q}{d \varepsilon_l} \quad \text{та} \quad \frac{d \ln k}{d \ln Q} = \frac{Q}{k} \frac{dk}{dQ}. \quad (1.9)$$

Результати розрахунків окремих параметрів електроперенесення і тензорезистивних характеристик плівок на основі Cu, Cr, Sc, Fe, Ni, V та Ti узагальнені в роботах [41,42]. Авторами напівфеноменологічної моделі тензочутливості було враховувано в ній залежність функції Фукса (F) не тільки від k , p^* і r , а й від m і Q . Розрахункове співвідношення для двошарової плівки має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \gamma_l = A_1 \left\{ \left(\gamma_{i01}^p + \mu_1^* \right) - \left(1 - \frac{\beta_1}{\beta_{01}} \right) \right\} & \left[\left(2\gamma_{i01}^p - 1 - \mu_1^* - \eta_{p1l} \frac{d \ln k_1}{d \ln p_1} - \eta_{Q1l} \frac{d \ln k_1}{d \ln Q_1} - \eta_{r1l} \frac{d \ln m_1}{d \ln r_1} \right) + \right. \\ & \left. + \left(\gamma_{i02}^p - 1 - \mu_2^* - \eta_{p2l} \frac{d \ln k_2}{d \ln p_2} - \eta_{Q2l} \frac{d \ln k_2}{d \ln Q_2} - \eta_{r2l} \frac{d \ln m_2}{d \ln r_2} \right) \frac{\beta_{01}}{\beta_{02}} \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + A_2 \left\{ \left(\gamma_{i02}^p + \mu_1^* \right) - \left(1 - \frac{\beta_2}{\beta_{02}} \right) \left[\left(2\gamma_{i02}^p - 1 - \mu_2^* - \eta_{p2l} \frac{d \ln k_2}{d \ln p_2} - \eta_{Q2l} \frac{d \ln k_2}{d \ln Q_2} - \eta_{r2l} \frac{d \ln m_2}{d \ln r_2} \right) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \left(\gamma_{i01}^p - 1 - \mu_1^* - \eta_{p1l} \frac{d \ln k_1}{d \ln p_1} - \eta_{Q1l} \frac{d \ln k_1}{d \ln Q_1} - \eta_{r1l} \frac{d \ln m_1}{d \ln r_1} \right) \frac{\beta_{02}}{\beta_{01}} \right] \right\} + 1 + \mu_3. \quad (1.10)
\end{aligned}$$

де $A_i = \frac{\sigma_{oi} d_i F_i}{\sum_{i=1}^n \sigma_{oi} d_i F_i}$; σ_0 – провідність масивного зразка ($i = 1, 2$);

μ_i^* – зведений коефіцієнт Пуассона.

Згідно висновків авторів [41,42,68-70] розрахунки на основі співвідношення (1.10) будуть мати найкраще узгодження з експериментом якщо параметри r , η_{rl} , $\frac{d \ln m}{d \ln r}$ будуть розмірно залежними. Крім того, слід зазначити, що одним з головних положень напівфеноменологічної моделі залишається збереження індивідуальності окремих шарів та їх крупнокристалічна структура (це має місце в плівкових системах на основі Cr, Cu і Sc [68]). У такому разі вона є найбільш послідовною та має добру узгоджуваність з експериментом (відповідність - 13 %). Якщо між плівковими шарами інтенсивно протікають дифузійні процеси або плівки є нанокристалічними, тоді напівфеноменологічна модель дає лише якісне узгодження з експериментом. Для систем на основі Ni і V, Co і V, Cu та Cr відповідність розрахунку та експерименту погіршується і складає 20-40% [41,42].

Однак після проведення досліджень дифузійних процесів в нанорозмірних плівкових системах Cu/Cr, Fe/Cr та інших, неруйнівним методом оже-електронної спектроскопії (див., наприклад, [81]), було встановлено, що конденсаційно-стимульована і термодифузія мають більш обмежений характер, ніж згідно даних, отриманих методом вторинно-іонної мас-спектрометрії. Останній метод давав значно більші величини ефективних коефіцієнтів дифузії і дифузійних пробігів атомів внаслідок додаткового впливу конденсаційно-стимульованої дифузії за рахунок первинних іонів приладу.

В роботі [41] було зроблено висновок про те, що напівфеноменологічна і напівкласичні моделі потребують своєї екстраполяції в область нанокристалічних розмірів, або принципової переробки. Таким чином, складність апробації та досить жорсткі умови застосування напівкласичних моделей не дають суттєвих переваг перед феноменологічними моделями для КТ тонких металічних плівок.

В рамках макроскопічного підходу в роботі [78] приведені моделі, які можуть бути адаптовані для випадку багатошарових структур різного типу. Для двошарової плівкової системи, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів (модель “біпластина”), величина γ_i^p визначатиметься як:

$$\gamma_i^p \cong \gamma_{i1}^p + \gamma_{i2}^p - \frac{\gamma_{i1}^p \rho_1 d_2 + \gamma_{i2}^p \rho_2 d_1}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1}, \quad (1.11)$$

де ρ_1, ρ_2 та d_1, d_2 – питомі опори та товщини першого та другого шарів.

Якщо зразок представляє собою гомогенну систему у вигляді плівкового сплаву по всій товщині вихідної двошарової системи, враховуючи, що питомий опір сплаву $\rho = \rho_{c_1} + \rho_{c_2}$, де c – концентрація, в роботі [78] пропонується наступне співвідношення для γ_i^p :

$$\gamma_i^p \cong \frac{\gamma_{i1}^p}{1 + \frac{c_2 \rho_2}{c_1 \rho_1}} + \frac{\gamma_{i2}^p}{1 + \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}}. \quad (1.12)$$

У випадку двошарової системи з проміжним біля інтерфейсу шаром у вигляді плівкового сплаву, коефіцієнт поздовжньої тензочутливості якого позначено γ_{ic}^p , співвідношення для γ_i^p перетворюється до вигляду [78]:

$$\gamma_i^p \cong \gamma_{i1}^p + \gamma_{ic}^p + \gamma_{i2}^p - \frac{A_1(\gamma_{ic}^p + \gamma_{i2}^p) + A_2(\gamma_{ic}^p + \gamma_{i1}^p) + A_3(\gamma_{i1}^p + \gamma_{i2}^p)}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad (1.13)$$

де $A_1 = (d_1 - d_1'') \rho_c \rho_2$, $A_2 = (d_2 - d_2'') \rho_c \rho_1$ та $A_3 = (d_1'' + d_2'') \rho_1 \rho_2$, d_1'', d_2'' - відповідні товщини плівкових сплавів, які утворилися у верхньому та нижньому шарі.

Розвинуті в ряді робіт (див. огляди [41, 42, 78, 81]) теоретичні моделі для КТ та ТКО дозволяють проведення лише якісного прогнозу. Поряд з цим, актуальним залишається питання стосовно встановлення кореляції між коефіцієнтами γ_{gl} та β_g і числом $(s+d)$ електронів [82]. В роботі [83] приведені результати досліджень структурних і магнітних властивостей нанокристалічних плівок Co-Ni-Fe. Для вивчення ефектів, пов'язаних з складом потрійного сплаву запропоновано замінити комбінацію двох незалежних параметрів складу потрійного сплаву на один – середнє число електронів на один атом сплаву: $n = 27 \cdot x + 28 \cdot y + 26 \cdot z$, де x , y і z – концентрації Co, Ni і Fe в сплавi відповідно, та $x + y + z = 1$. Використовуючи таке представлення, вперше виявлені [83] нелінійні залежності відношення концентрацій ГЦК і ОЦК фаз у сплавi, параметрів ґраток ГЦК та ОЦК фаз та інше.

1.4. Формування кристалічної структури металевих плівок в умовах взаємодії з атомами залишкових газів

При конденсації в умовах технологічного вакууму відбувається проникнення газів залишкової атмосфери у кристалічну решітку металевих плівок. У роботах [66, 84-86] авторами узагальнені літературні та власні експериментальні та розрахункові дані та зроблено висновок про те, що аномальні фази (поліморфні модифікації), які не спостерігаються в масивних зразках, стабілізуються в плівках в результаті активної взаємодії з атомами залишкових газів робочої камери.

Як приклад розглянемо особливості фазового складу плівок Mo [84-93], конденсованих в умовах технологічного вакууму. Згідно з авторами [84-90] в процесі конденсації можлива стабілізація оксидів Mo_3O ($a \cong 0,499$ нм) з простою кубічною решіткою або карбонітриду $Mo(C,N)_x$ з ГЦК структурою. При подальшому відпалюванні таких плівок до температури 1000 К поряд з ОЦК-фазою Mo фіксуються оксид Mo_2O_3 і карбід Mo_2C .

В своїй роботі [91] авторами встановлена залежність елементного складу плівок Мо від швидкості конденсації (\bar{w}), отриманих на вакуумних установках з дифузійним відкачуванням. Згідно наведених ними даних відсотковий вміст атомів Мо, С, N, О відповідно може складати: 53, 42, 1 та 4 ат.%, при $\bar{w} \cong 0,2 \text{ нм/с}$; 71, 18, 1 та 7 ат.%, при $\bar{w} \cong 1,2 \text{ нм/с}$; 96, 2, 1 та 1 ат.%, при $\bar{w} \cong 1,2 \text{ нм/с}$. Проведені цими авторами в роботі [92] електроннографічні та оже-спектрометричні дослідження показали, що карбід МоС з ГЦК структурою ($a \cong 0,422 \text{ нм}$) метастабільний. При подальшому відпалюванні в інтервалі температур 870-1070 К у вакуумі $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ відбувається перехід у фазу Мо₂С з гексагональною решіткою ($a \cong 0,302 \text{ нм}$, $c \cong 0,474 \text{ нм}$) типу L_3^1 , причому розмір зерен може збільшитися від 10 нм до 30 нм. При більш високій температурі відпалювання, близькій до 1300 К, утворюється ромбічна решітка ($a_{\text{ромб}} = 2a_{\text{гек}}$, $b_{\text{ромб}} = c_{\text{гек}} \sqrt{3}$, $c_{\text{ромб}} = c_{\text{гек}}$) типу $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$.

У випадку плівок Re, який практично не взаємодіє з вуглецем [94], а вступає в реакцію з киснем [95], в умовах технологічного вакууму утворюються оксиди з гексагональною (Re₃O), простою кубічною (ReO₃) або ромбоедричною (Re₂O₇) решітками [96]. Згідно [4], при отриманні плівок Re методом катодного розпилення утворюється аномальна ГЦК фаза із параметром ґратки $a \cong 0,404 \text{ нм}$, хімічний склад якої, скоріше за все, відповідає оксиду та нітриду. Підставою для такого висновку може служити той факт, що у масивних зразках нітрид Re_xN ($x=2-3$) має зменшений параметр ґратки $a_0 = 0,393 \text{ нм}$ [94].

Для порівняння розглянемо вплив технологічних умов конденсації на формування структурно-фазового складу тонкоплівкових матеріалів на основі d-металів (Cr, Ni та Fe) з більш низькими температурами плавлення. Так у роботах [98-100] відмічено, що свіжосконденсовані плівки Cr містять ОЦК-фазу ($a \cong 0,289 \text{ нм}$) і деяку кількість Cr₃O з простою кубічною решіткою ($a \cong 0,458 \text{ нм}$). Відпалювання цих плівок у вакуумі $p \sim 10^{-3} \text{ Па}$ до температури 673 К приводить до розпаду Cr₃O і утворення Cr₂O₃. При цьому в плівках також присутні домішки Cr₃C₂, Cr₂O, CrN, Cr₅Si₃ та інші. Період решітки у плівок Cr

у процесі відпалювання міг змінюватися від 0,289 до 0,294 нм, що пов'язано з утворенням перенасичених твердих розчинів атомів домішок у кристалітах.

В роботах [7,8,101,102] було досліджено особливості структури плівок Ni, отриманих при лазерному розпиленні Ni на підкладки (001)KCl або a-C/(001)KCl, показано вплив температури підкладки та тиску залишкових газів у робочій камері на формування фазового складу зразків. Авторами відмічено, що при температурі підкладки 290-420 К у низькому вакуумі формуються полікристалічні плівки NiO з ГЦК фазою. В роботі [103] встановлено, що при відпалюванні плівок Ni до 520-570 К, осаджених термічним випаруванням на підкладки (001) NaCl у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па при $\bar{\omega} \cong 1,0$ нм/с та температурі підкладки 300 К, в електроннографі поряд з лініями ГЦК фази з параметром ґратки $a \cong 0,351 \pm 0,001$ нм з'являються додаткові, які належать гексагональній фазі нітриду Ni₃N з параметрами $a \cong 0,264$ і $c \cong 0,433 \pm 0,001$ нм. Нагрівання до температури вище 570 К приводить до зникнення на електроннограмах ліній даної фази. У чистому вигляді гексагональна фаза не спостерігається незалежно від товщини плівки.

Електроннографічні та електронно-мікроскопічні дослідження [104] показали, що при термовакуумній обробці плівок Fe в інтервалі температур 300-1500К поряд з дифракційними лініями від кристалографічних площин ОЦК-фази ($a \cong 0,288 \pm 0,001$ нм) можуть бути зафіксовані лінії, які відповідають оксидам Fe₂O₃ та Fe₃O₄. Також відмічено, що ГЦК-фаза FeO не може бути отримана, оскільки вона стабілізується при більш високих температурах (1703-1708 К). У роботі [105] повідомляється про утворення нестехіометричного з'єднання Fe_xO_y у відпалених плівках. Методом рентгенівського аналізу в роботі [106] було зафіксовано слабкі лінії, які належать оксиду Fe₂O₃. Аналіз робіт [104-106] показав, що в залежності від умов конденсації та відпалювання плівок Fe можуть спостерігатися різні фази його оксидних з'єднань, завдяки кисню розчиненому у масивному зразку, з якого отримується плівка, та із залишкової атмосфери.

Наведені експериментальні результати дають деякі уявлення про умови утворення домішкових фаз у плівках Mo, Ni, Fe, Cr, W і Re та можуть бути використані при формуванні плівок гетерогенного складу.

Таким чином, мета даної роботи полягала у отриманні плівкових систем, плівкових сплавів та гетерогенних плівок d-металів, дослідженні їх структурно-фазового складу та електрофізичних властивостей.

Висновки до розділу 1

1. Тонкі плівки d-металів із великою температурою плавлення можуть бути ефективно використані як чутливі елементи тензо- і терморезисторів, датчиків деформації і тиску з високостабільними робочими характеристиками в області пластичної деформації та підвищених температур.

2. Для коректного обговорення і узагальнення результатів досліджень розмірних ефектів у тензо- і терморезистивних властивостях двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі d-металів необхідно вивчити їх структурні характеристики, процеси фазоутворення і взаємної дифузії, встановити відповідну кореляцію між ними; як об'єкти досліджень можна розглядати двокомпонентні плівкові матеріали на основі Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re у вигляді дво- та тришарових систем, плівкових сплавів або гетерогенного складу плівок.

3. На прикладі двокомпонентних систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/Ni та Fe/Mo і Mo/Fe провести апробацію феноменологічних теоретичних моделей для КТ та ТКО, напівфеноменологічної моделі для КТ з урахуванням деформаційних ефектів у параметрах електроперенесення для встановлення показника відповідності між розрахунковими та експериментальними даними та якісного аналізу кінетичних явищ, пов'язаних із розсіюванням носіїв електричного струму на поверхні плівки та на межах зерен.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Узагальнюючи результати, представлені в літературному огляді, можна сформулювати мету дисертаційної роботи, яка полягала в систематичному дослідженні електрофізичних властивостей та процесів фазоутворення у двокомпонентних плівкових матеріалах на основі d-металів (Cr, Mo, W, Fe, Ni та Re) у вигляді дво- та тришарових плівкових систем, плівкових сплавів та плівок гетерогенного складу; отриманні нових експериментальних результатів стосовно розмірних ефектів у параметрах електроперенесення; кількісній оцінці внеску об'ємного, поверхневого та зерномежевого розсіювання електронів провідності у величину питомого опору, КТ та чутливості питомого опору до деформації; апробації феноменологічних моделей для КТ і ТКО; напівфеноменологічної моделі для КТ з урахуванням деформаційних ефектів та узагальненню експериментальних результатів про особливості електрофізичних властивостей плівок d-металів.

При вивченні тензо- та терморезистивних властивостей двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі d-металів необхідно враховувати їх високу хімічну активність і термодинамічну нестійкість, що вимагає отримання масиву експериментальних результатів і використання високоточної резистометрії та дослідження структурно-фазового стану і протікання дифузійних процесів.

У експериментальній частині роботи було використано наступні методи:

- вакуумна конденсація як чистих плівок Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re так і гетерогенного складу плівок $Re + Re(N,O)_x$, $Mo + Mo(C,N)_x$; пошарова конденсація двокомпонентних плівкових матеріалів на основі Mo, a-Mo, Ni, Fe та Cr у вигляді дво- та тришарових систем; сумісна конденсація плівкових сплавів Ni_xMo_{1-x} та Fe_xMo_{1-x} ;
- метод кварцового резонатора для контролю в широкому інтервалі товщин плівок в процесі їх осадження;

- вимірювання коефіцієнта поздовжньої тензочутливості при пружній та пластичній деформації;
- вакуумна термообробка в області проміжних температур з вивченням терморезистивних властивостей плівок;
- просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) та електроннографія (ЕГ) для вивчення фазових перетворень та еволюції кристалічної структури в плівках;
- вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС) для дослідження дифузійних процесів в плівкових системах.

Частина теоретичних та розрахункових досліджень включає:

- аналіз отриманих деформаційних та температурних залежностей для одно-, двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів;
- встановлення розмірних залежностей для КТ, ТКО та питомого опору одношарових плівок Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re;
- апробацію феноменологічних моделей для КТ та ТКО, напівфеноменологічної моделі для КТ з урахуванням деформаційних ефектів у параметрах електроперенесення у випадку двокомпонентних систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/Ni та Fe/Mo і Mo/Fe;
- у рамках феноменологічної теорії отримання розрахункових співвідношень для чутливості питомого опору до деформації двокомпонентних плівок;
- встановлення кореляції між КТ та ТКО і числом (s+d) електронів;

Розглянемо більш детально методики і обладнання, які були нами застосовані при проведенні експериментальних досліджень.

2.1. Обладнання для отримання та дослідження плівкових матеріалів

Для отримання плівкових зразків двох типів: на основі чистих металів (одношарові плівки Mo, Cr, Fe, Ni та Re, дво- та тришарові системи на основі Mo, a-Mo і Ni або Fe та Cr і Ni, плівкові сплави Ni_xMo_{1-x} та Fe_xMo_{1-x}) та гетерогенного складу (Re і $Re(N,O)_x$, Mo і $Mo(C,N)_x$, Fe_3O_4 і Mo) використовувалася вакуумна установка типу ВУП-5М (вакуум $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па),

яка задовольняє основним вимогам вакуумної техніки [107,108]. Плівкові структури формувалися шляхом варіювання швидкості конденсації (\overline{w}), температури підкладки (T_n) і температури відпалювання (T_s). Випарування проводилося електронно-променевим та терморезистивним методами, а товщина окремих шарів (d) змінювалась від 20 до 50 нм, в деяких випадках, від 5 до 150 нм. Температура підкладки змінювалась в інтервалі від 300 до 500 К, температура відпалювання мала величину 300 - 800 К, а $\overline{w} \cong 1,0$ нм/с. Час відпалювання при максимальній температурі складав 15 хвилин.

Пристрої для отримання плівкових зразків та подальшого їх дослідження розміщувались в корпусі робочої камери. За допомогою цифрових мультиметрів типу UT70D та UT70B контролювалися відповідно електричний опір (точність $\pm 0,05\%$) плівок та температура (точність $\pm 1\text{K}$) підкладки, при використанні хромель – алюмелевої термопари. Експериментальні дані з мультиметрів через інтерфейс RS232 (RS485) передавалися на комп'ютер. Товщини плівок контролювалися *in situ* методом кварцового резонатора [66] (точність 10 %). Для технічного забезпечення цього методу використовувалися промисловий кварцовий резонатор типу РГ-08 з частотою 10 МГц, генератор електричних коливань, електричну схему якого було запропоновано у роботі [109], та частотомір ЧЗ-54. Цей метод дає достовірні результати в робочому інтервалі температур 230-310 К, у випадку коли маса осадженої плівки не перевищує 1% від маси пластини резонатора. Максимальна температура при якій можливо здійснювати контроль товщини плівок за даним методом становить близько 450 К.

Робоча камера (див. рис.2.1а) має вигляд ковпака, виготовленого із нержавіючої сталі, який разом з гумовими ущільнювачами забезпечує вакуумну герметизацію, тиск залишкових газів $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Па. Необхідне для проведення експериментів улаштування розміщується на спеціальних штативах. Під випаровувачами розміщувалися пристрої для деформування та відпалювання зразків, кварцові резонатори, термопари, монокристали NaCl, на які осаджено плівки вуглецю та інші. Випарники розташовувалися на відстані близько до

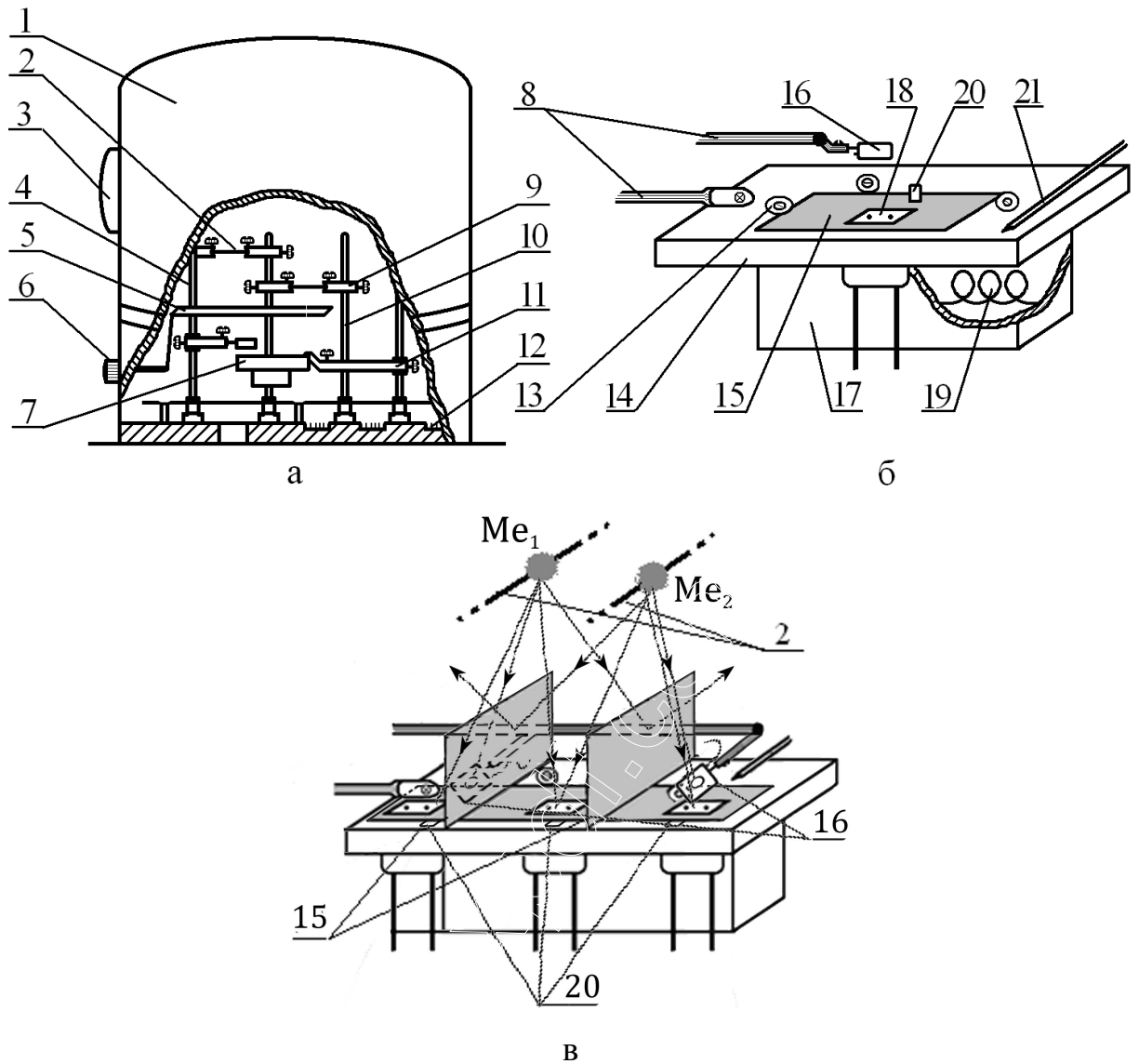


Рис.2.1. Схема робочої камери ВУП-5М (а), пристрій для термовідпалювання плівок у вакуумі (б) та порядок розміщення випарників, підкладок та датчиків товщини для сумісної конденсації (в): 1 – корпус робочої камери; 2 – терморезистивні випаровувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4, 10 – стійки; 5 – захисна маска; 6 – обертова ручка маски; 7 – столик для відпалювання зразків; 8, 9, 11 – тримачі; 12 – роз’єм; 13 – підкладкотримач; 14 – мідний столик; 15 – маска; 16 – п’єзореzonатор для контролю товщини плівки; 17 – піч для відпалювання; 18 – підкладка з молібденовими електродами; 19 – вольфрамова спіраль; 20 – підкладки для досліджень структури плівок; 21 – термопара

70 мм над підкладками. Для запобігання забруднення зразків домішками, які утворюються на початку конденсації, використовували захисні маски. Положення останніх контролювали через спостережувальне віконце.

Термічну обробку плівок у вакуумі в інтервалі температур 300 - 850 К проводили за допомогою пристрою для відпалювання (див. рис. 2.1б). При $T_g < 750$ К як підкладки (П) використовували відполіровані скляні пластини з вплавленими молібденовими електродами, а при $T_g > 750$ К - ситалові (СТ-3) пластини, з попередньо нанесеними та термостабілізованими плівковими контактами Cu. Відстань між контактами приймали за довжину плівкового зразка, а ширина визначалася маскою. На основі даних про геометричні розміри та електричний опір зразка розраховувався його питомий опір.

Сумісна конденсація двох металів проводилась при окремому розташуванні випарників, підкладок та датчиків товщини (див. рис.2.1в). Варіювання величини швидкості конденсації металів дає можливість змінювати концентрацію компонентів, яка у двокомпонентній системі визначається за співвідношенням [78]:

$$c_1 = \frac{D_1 d_1 M_1^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}} \quad \text{та} \quad c_2 = \frac{D_2 d_2 M_2^{-1}}{D_1 d_1 M_1^{-1} + D_2 d_2 M_2^{-1}}, \quad (2.1)$$

де D і M – густина і молярна маса.

Для конденсації металів з більш низькою температурою плавлення (Ni, Fe та Cr), у порівнянні з тугоплавкими металами, використовували терморезистивні випаровувачі. Вони представляли собою дві близько розташовані вольфрамові дротини діаметром 0,8 мм, між якими закріплювалась металева наважка. За рахунок регулювання струму в нагрівачі вдавалося отримувати $\overline{\omega} \cong 1,0$ нм/с, хоча завжди існувала можливість як збільшення так і зменшення даної величини в межах від 0,1 до 3,0 нм/с.

Відомо (див., наприклад,[2]), що для отримання плівкових матеріалів з розвинутою полікристалічною структурою, необхідно температуру підкладки

підтримувати на рівні $T_n \cong \frac{1}{3}T_s$ (T_s – температура плавлення масивних зразків), яка з великою точністю відповідає т.зв. температурі Бочвара або температурі рекристалізації плівки. Але при осадженні на підкладки, наприклад, із тефлону або фторопласту величина T_n буде обмежена термостійкістю до 550 К [110].

Для отримання металевих плівок у вакуумі широко застосовуються електронно-променеві гармати (ЕПГ) різних конструкцій (див., наприклад, [66,111]). Найбільш просту має ЕПГ діодного типу (рис.2.2). Поряд з цим, постійно проводяться спроби їх удосконалення [112]. Для зменшення тепловідводу нами було виготовлено та використано вольфрамовий анод спеціальної форми (рис.2.3). Швидкість конденсації тугоплавких металів (Mo, W, Re) знаходилась в межах від 0,1 до 1,6 нм/с.

Тензорезистивні властивості металевих плівок на тефлонових підкладках в області пружної і пластичної деформації досліджували за допомогою деформаційного пристрою, сконструйованого на базі мікрометра (див. рис.2.4а).

При дослідженні поздовжньої тензочутливості необхідно мати на увазі, що у процесі деформації (до $\varepsilon_l \cong 2\%$) відносна зміна опору плівкових зразків складає величину $\sim 1-10\%$. У зв'язку з цим важливим питанням у методиці вимірюванні КТ має бути формування плівкових контактів та визначення величини деформації.

Суть методики, запропонованої нами, полягає в наступному. Спочатку виготовляли тефлонові підкладки спеціальної форми (див. рис. 2.4б). Далі проводили ретельне полірування їх робочих поверхонь, на які вподальшому осаджували контакти та самі зразки. Після очищення підкладки поміщали у робочу камеру. У вакуумі за допомогою галогенної лампи потужністю 100 Вт їх нагрівали до температури близько 450 К. В таких умовах, при використанні спеціальних масок, формувалася сходинкоподібна (2-3 ступені) геометрія контактів (плівок Cu загальною товщиною близько 50 нм). Після тимчасової термостабілізації при температурі 450 К та подальшого охолодження до кімнатної температури до плівкових контактів гвинтом притискалися пластини

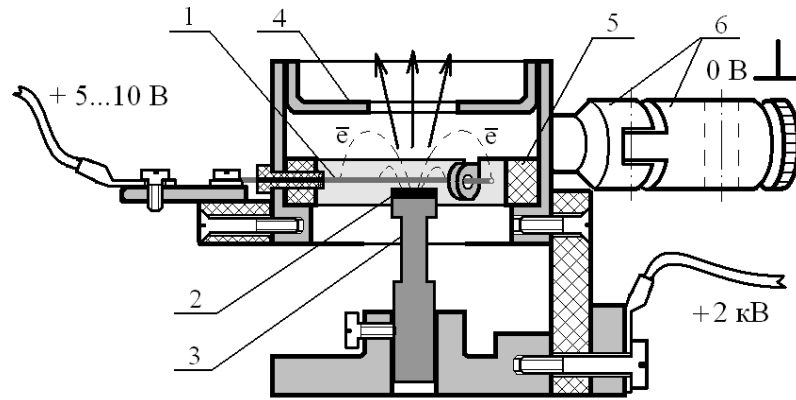


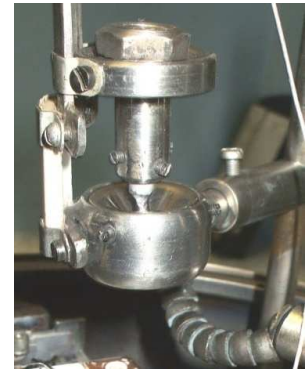
Рис.2.2. Схема електронно-променевої гармати діодного типу: 1 – вольфрамовий катод; 2 – металева наважка; 3 – анод; 4 – фокусуєчий електрод; 5 – діелектричне кільце; 6 – кронштейн для кріплення



а

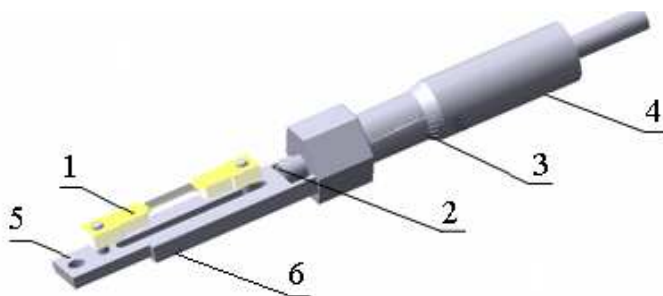


б

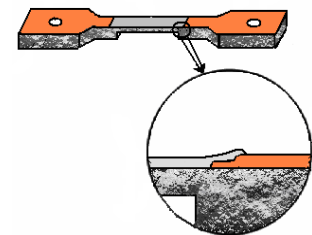


в

Рис.2.3. Зовнішній вигляд вольфрамового анода (а) та електронно-променевих гармат (б,в)



а



б

Рис.2.4. Схема деформаційного пристрою (а) та підкладки (б): 1 – закріплена підкладка; 2 – рухомий шток; 3 – мікрометрична шкала; 4 – мікрогвинт; 5 – повзун; 6 – поздовжня напрямна повзуна

(виготовлені з фольгованого міддю текстоліту) з припаяними з'єднувальними дротами із тефлоновою ізоляцією. Вимірювання загального електроопору контактів показало, що він складав величину $\sim 0,1$ Ом.

При дослідженні тензорезистивних властивостей металевих плівок в широкому інтервалі деформацій доцільніше користуватись поздовжнім КТ, а при його визначенні - інженерною поздовжньою e_l деформацією, прирощення якої визначається за співвідношенням:

$$de_l = \frac{dl}{l} = \ln(1 + \varepsilon_l). \quad (2.2)$$

У випадку деформацій до 1% $e_l \approx \varepsilon_l = \Delta l / l_n$. Абсолютне видовження Δl визначали за показниками мікрогвинта, а величину l_n – за довжиною стоншеної ділянки підкладки, яка становила 15 мм. Ширина плівки складала 5мм. Розміри підкладки та плівки витримувались постійними.

Відмітимо, що характерне розтріскування плівок Fe та Cr, внаслідок дії макронапружень структурного та термічного походження, певною мірою ускладнює отримання достовірних результатів. Позбутися цього негативного явища можна за рахунок нагрівання підкладки до температур $T_n = 400 - 450$ К перед осадженням плівок.

2.2. Методика проведення досліджень тензо- та терморезистивних властивостей

2.2.1. Тензоефект в області пружної і пластичної деформації

При дослідженні тензорезистивних властивостей в області пружної і пластичної деформації в інтервалі $\Delta \varepsilon_l = (0 - 1)\%$ будувалися стандартні залежності $\Delta R / R_n$ від поздовжньої деформації ε_l , де $\Delta R = R(\varepsilon_l) - R_n$ (R_n - початкове значення електроопору) для перших чотирьох або п'яти деформаційних циклів "навантаження-зняття навантаження". Розрахунок величини γ_l здійснювався за тангенсом кута нахилу деформаційних

залежностей. Встановлено [109], що межа пружності $\varepsilon_{l_{пер}}$ для тефлону більше 2%, а коефіцієнт Пуассона як і для більшості металів приймає значення близьке до 0,3. Огляд літературних джерел (див., наприклад, [49-53]) показав, що в металевих плівках зміна типу деформації відбувається набагато раніше. Отже, всі вимірювання були проведені в умовах пружно- або пластичнодеформованої плівки та пружнодеформованої підкладки, а величина $\varepsilon_{l_{пер}}$ визначалася за зміною кута нахилу деформаційних залежностей, що найбільш виражено на I деформаційному циклі.

Виходячи із залежності $\Delta R/\Delta \varepsilon_l$ від ε_l , можна розрахувати залежності для миттєвого коефіцієнту тензочутливості (γ_{lm}) та середнього коефіцієнту тензочутливості (γ_l) від ε_l , які визначаються за співвідношеннями:

$$\gamma_{lm} = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{\Delta R_i}{\Delta \varepsilon_l} \quad \text{та} \quad \gamma_l = \frac{1}{R_{II}} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta \varepsilon_l}, \quad (2.3)$$

де R_i – початковий опір і-го кроку деформації, R_{II} – початковий опір (при $\varepsilon_l=0$).

Дослідження тензорезистивних властивостей плівок в інтервалі деформацій $\Delta \varepsilon_l = (0 - 2)\%$ (див. рис.2.5а,б) проводилося за допомогою розробленої [59] автоматизованої системи, що дало можливість здійснити велику кількість деформаційних циклів у статичному і динамічному режимах роботи при швидкості деформації від 0 до 0,1%/с. Апаратну основу цієї системи становлять частотомір, 8-канальний 16-бітний сигма-дельта АЦП ADAM-4018, за допомогою якого проводиться вимірювання опору зразка; релейний модуль ADAM-4068 – джерело керуючої напруги електродвигуна; перетворювач інтерфейсів USB→RS232/422/485 ADAM-4561; асинхронний конденсаторний електродвигун і веб-камера Creative Labs. Управління експериментом і обробка результатів здійснювалася на основі програмного забезпечення, розробленого в середовищі LabVIEW 8.50 з використанням модуля машинного зору LabVIEW Vision Development Module 8.2. В цьому випадку одно- та двошарові плівки

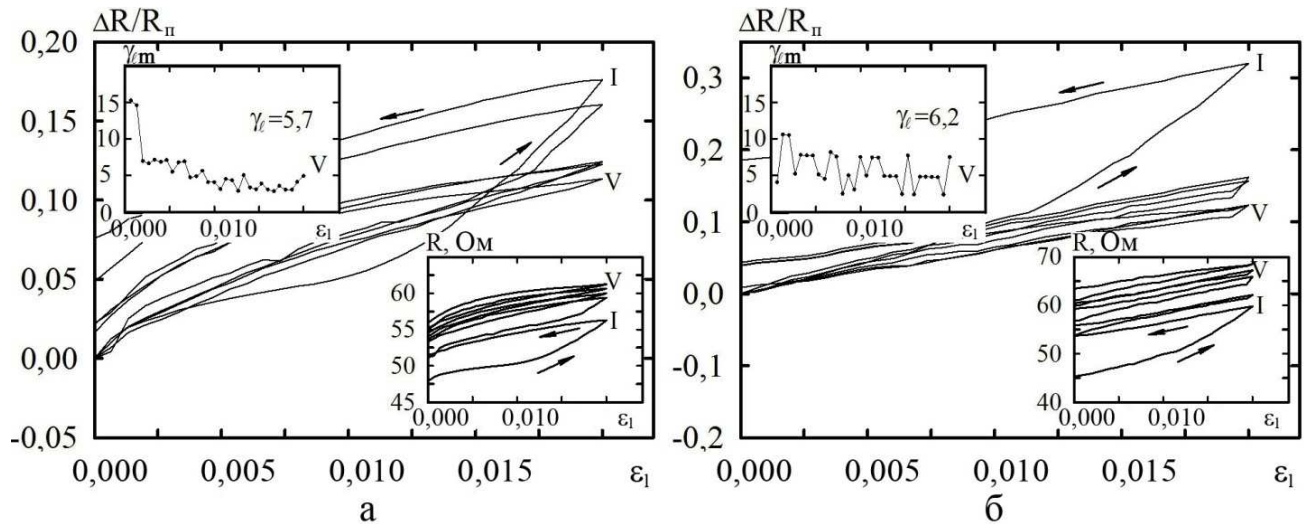


Рис. 2.5. Залежності $\Delta R/R_\pi$, R і γ_m (індекс "m" означає миттєве значення КТ) від ϵ_l для плівок Ni(40)/П (а) та Cr(40)/Ni(40)/П (б)

були осаджені на підкладку з полістиролу [59] і підготовленими контактними майданчиками. Висока адгезія металевих плівок до полістиролу призводить до того, що вимірювання тензорезистивних властивостей здійснювалось на системі плівка/підкладка. Відмітимо, що на основі залежності $\gamma_m(\epsilon_l)$ для I деформаційного циклу також можна визначити межу переходу пружна/пластична деформація.

Поряд з цим, при високих поздовжніх деформаціях внаслідок розтріскування плівкового зразка було отримано великі значення КТ. Проте, плівка залишається струмопровідною навіть до деформацій $\epsilon_l \cong 10\%$. Як приклад на мікроснімках (рис. 2.6), отриманих за допомогою приладу РЕММА-102, можна бачити ступінь розтріскування плівки Cr при $\epsilon_l \cong 12\%$.

Вивчення механізму розтріскування плівок представляє собою окрему задачу (див., наприклад, [56]). Згідно цих авторів момент зміни характеру деформації можна визначати за залежністю електроопору від часу деформації одношарових плівок Cu, Cr та Co та двошарових плівок Cu і Cr або Co. Було встановлено, що перехід від пружної до пластичної деформації супроводжується появою експоненціальної залежності. Це обумовлено

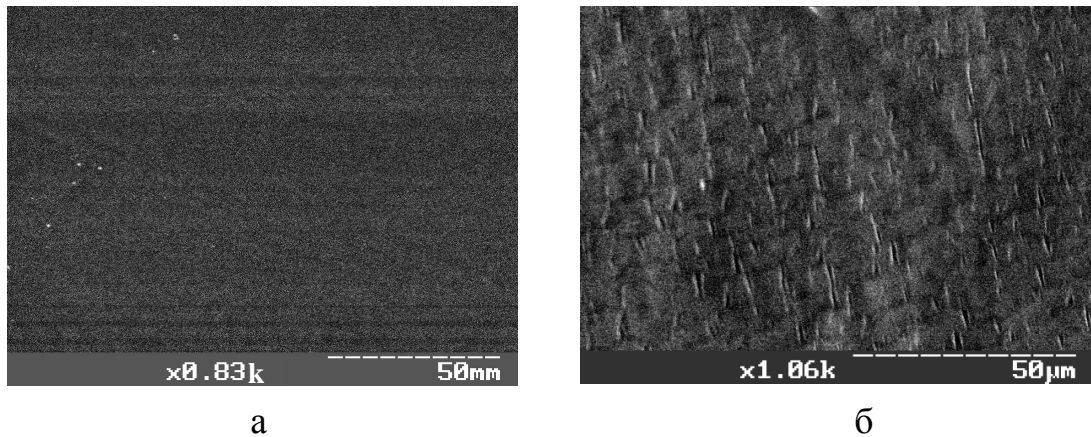


Рис.2.6. РЕМ знімок поверхні плівки Cr(35)/П до (а) та після (б) деформації ($\varepsilon_t = 12\%$). Деформація перпендикулярна напрямку розтріскування плівки

появою непружної повзучості зразків при випробуваннях на релаксацію напружень. Як приклад відмічається, що для дисперсних плівок Cr $\varepsilon_{l_{пер}} \cong 0,40\%$. Розтріскування плівок в області високих поздовжніх деформацій характеризується різкими стрипкоподібними коливаннями опору при збереженні тенденції щодо його зростання.

Також нами досліджувався ефект тензочутливості в масивних зразках на прикладі дротів Ni (діаметр $D = 44 \cdot 10^{-2}$ мм і $l = 0,07$ м) та Mo ($D = 21 \cdot 10^{-2}$ мм і $l = 0,165$ м). Деформаційний пристрій був змонтований на основі деяких вузлів токарного верстату, абсолютне видовження Δl вимірювалося індикатором довжини з ціною поділки 0,01 мм. Опір вимірювався за чотириточковою схемою за допомогою моста Р-334 (діапазон вимірювання опорів $10^{-4} \div 1$ Ом). Кожний зразок деформувалася до руйнування (розриву).

Питомий опір розраховувався за співвідношенням

$$\rho = \frac{\pi R}{4l_{II}} (D_{II} - \Delta D)^2, \quad (2.4)$$

де $|\Delta D| = \mu \frac{D^n}{l_n} \Delta l$, (D_{II}, l_{II} - початковий діаметр і довжина зразка).

При розрахунках використовувались такі величини коефіцієнта Пуассона: 0,31 (Ni) та 0,32 (Mo) [61].

2.2.2. Терморезистивні властивості

При вивченні робочих характеристик плівкових тензорезисторів, поряд з іншими, проводять дослідження і їх терморезистивних властивостей (див., наприклад, [68]). Як приклад на рисунку 2.7 приведено експериментальні залежності отримані для двошарових плівок Ni/Mo, Ni/Cr та Mo/Fe при загальній товщині 70, 60 та 55 нм відповідно. Відмітимо, що вони мають типовий для металевих плівок вигляд, оскільки для них фіксується збільшення питомого опору та зменшення ТКО при зростанні температури, а також термостабілізація після другого або третього циклу термообробки. Відмітимо, що залежності для I термостабілізаційного циклу при нагріванні мають різний вигляд. Дослідження терморезистивних властивостей плівок показують, що дисперсність структури, домішкові фази і твердофазні реакції впливають на характер температурної залежності питомого опору та ТКО.

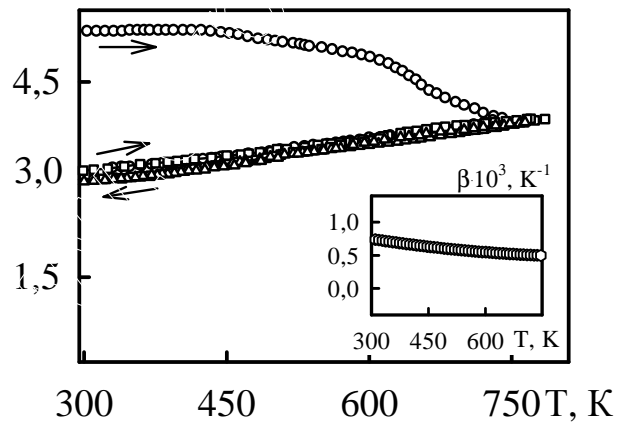
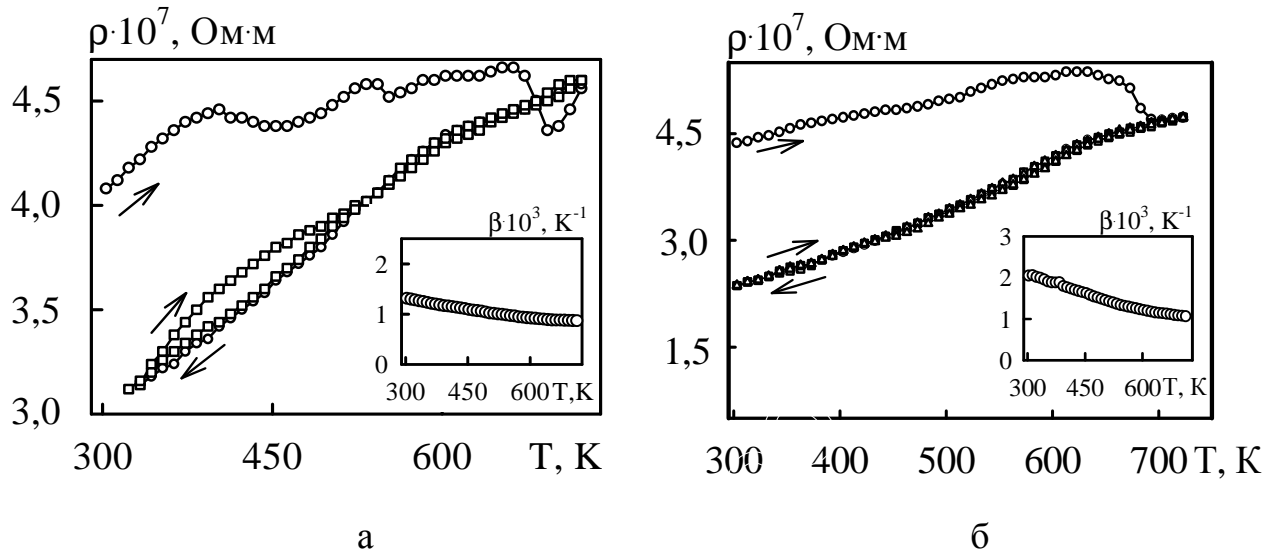
Розрахунок термічного коефіцієнту опору β здійснювався на основі відповідних експериментальних залежностей електроопору або питомого опору від температури відповідно за співвідношеннями:

$$\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{1}{\rho} \frac{\Delta \rho}{\Delta T}, \quad (2.5)$$

де інтервал $\Delta T \cong 10 \text{ K}$ витримувався постійним.

Величину ТКО розраховували за кривою охолодження другого або третього циклу термостабілізації.

Для апробації співвідношення (1.10) нами було застосовано методику, запропоновану у роботі [68]. Суть її полягає у тому, що для одношарових плівок – складових двошарової плівкової структури – будували експериментальну залежність ТКО від товщини для недеформованих ($\varepsilon_l = 0$) та статично здеформованих ($\varepsilon_l = 1\%$) плівок. Відпалювання плівок у вакуумі проводили за допомогою галогенної лампи в інтервалі температур 300÷550 К.



в

Рис.2.7. Температурні залежності питомого опору і ТКО (вставка) плівкових систем Ni(50)/Mo(20)/П (а) Ni(40)/Cr(20)/П (б) та Mo(25)/Fe(30)/П (в)

Як приклад на рисунку 2.8 приведено залежності $\beta(d)$, $\beta \cdot d(d)$ та $\beta^{-1} \cdot d(d)$ для недеформованих та статично здеформованих плівок Мо. Такі дані у сукупності з експериментальною залежністю середнього розміру кристалітів від товщини $L(d)$ дозволяють провести розрахунок деформаційних коефіцієнтів.

Формули для розрахунку деформаційного коефіцієнта p та відповідної похідної (1.8) мають вигляд:

$$\eta_{pt} = -\frac{1}{p(0)} \frac{p(\varepsilon) - p(0)}{\varepsilon_l} \quad \text{та} \quad \frac{d \ln k}{d \ln p} = \frac{p(0)}{k(0)} \cdot \frac{(k(\varepsilon_l) - k(0))}{p(\varepsilon_l) - p(0)}, \quad (2.6)$$

Формули для розрахунку деформаційного коефіцієнта r та відповідної похідної (1.8) можна записати:

$$\eta_{rt} = -\frac{1}{r(0)} \frac{r(\varepsilon) - r(0)}{\varepsilon_l} \quad \text{та} \quad \frac{d \ln m}{d \ln r} = \frac{r(0)}{m(0)} \cdot \frac{(m(\varepsilon_l) - m(0))}{r(\varepsilon_l) - r(0)}. \quad (2.7)$$

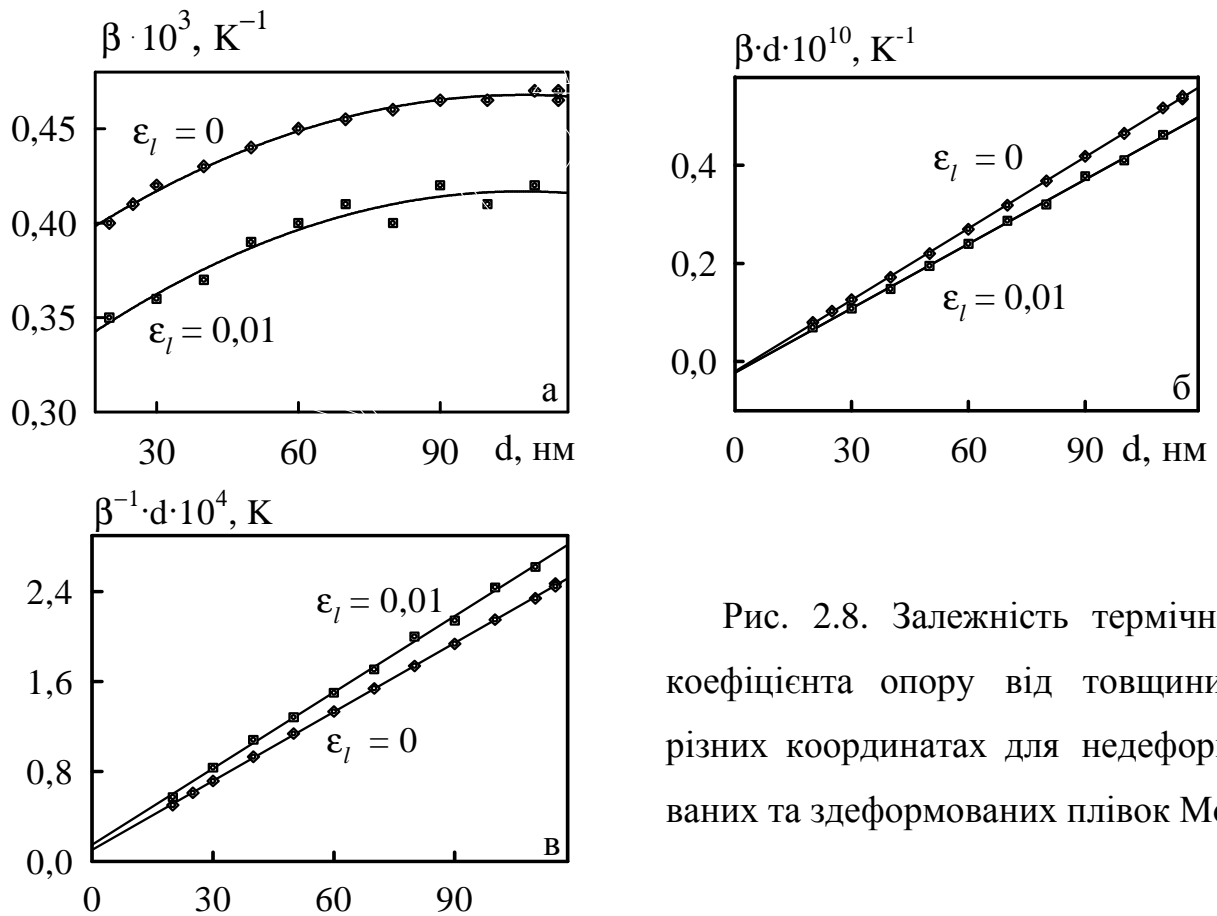


Рис. 2.8. Залежність термічного коефіцієнта опору від товщини у різних координатах для недеформованих та здеформованих плівок Мо

Систематичне вивчення особливостей тензо- та терморезистивних властивостей плівкових матеріалів перехідних d-металів не можливе при відсутності результатів досліджень їх мікроструктури.

2.3. Дослідження кристалічної структури, фазового і елементного складу

2.3.1. Застосування методу електронно-мікроскопічного аналізу

Дослідження фазового складу здійснювалося методом електроннографії та просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

Методика розшифровки електроннограм детально описана в роботі [113]. Квадратичні формули для кристалітів кубічної та гексагональної сингонії мають такий вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}, \quad a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + kh + k^2}{a_{hkl}^2} + \frac{l^2}{c_{hkl}^2}, \quad a_{hko} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{hko} \sqrt{h^2 + kh + k^2}, \quad c_{00l} = l d_{00l}, \quad (2.9)$$

де d_{hkl} – міжплощинна відстань [97]; h, k, l – індекси Міллера; a_{hkl} і c_{hkl} – параметри кристалічних ґраток в межах відповідних сингоній.

Як еталон використовували відпалену плівку Al товщиною $d=30-40$ нм, що забезпечувало точність вимірювання міжплощинних відстаней $\Delta d_{hkl} = \pm 0,003$ нм та відповідних параметрів решіток $\Delta a_{hkl} = \pm 0,002$ нм і $\Delta c_{hkl} = \pm 0,002$ нм [113].

Як приклад плівки Mo товщиною $d \cong 20$ нм отримані у вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па при температурах підкладки $T_n \cong 300 - 370$ К зі швидкостями конденсації $\overline{w} < 0,2$ нм/с мають аморфну (а) будову (див. рис.2.9а,б, табл. 2.1). Якщо $\overline{w} \cong 0,2 - 0,8$ нм/с, тоді в ультратонких плівках при температурах підкладки $T_n \cong 380 - 500$ К формується дрібнодисперсна кристалічна (к) структура ГЦК фази (див. рис.2.9б,в). Параметр ГЦК ґратки (табл.2.1) добре відповідає значенням $0,414 - 0,428$ нм параметра твердого розчину Mo-C (концентрація вуглецю від 10 до 43 ат.%), що спостерігається у масивних зразках [94].

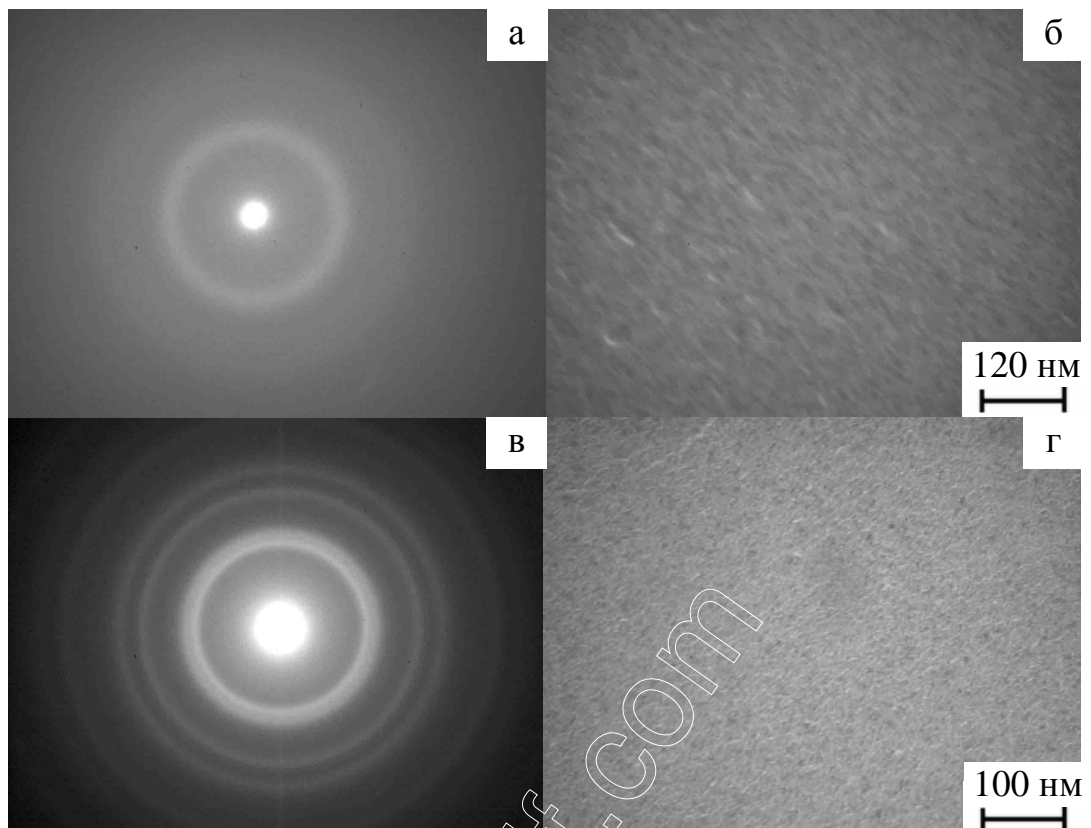


Рис.2.9. Електронограма і мікроструктура невідпалених аморфної (а,б) і гетерогенної плівки ГЦК-Мо(C,N)_x + ОЦК-Мо (в,г)

Таблиця 2.1

Розшифрування електронограм від невідпалених плівок Мо(C,N)_x + Мо

№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
аморфний стан						
1	гало	0,231	-	-	а-Мо(C,N) _x	-
2	гало	0,135				
кристалічний стан						
1	с	0,241	111	0,417	ГЦК - Мо(C,N) _x	Фазовий склад: ГЦК-Мо(C,N) _x + ОЦК-Мо, $\bar{a}(\text{Mo(C,N)}_x) =$ $= 0,419 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Mo}) = 0,314 \pm 0,002$ нм
1'	ср	0,223	110	0,316	ОЦК - Мо	
2	ср	0,209	200	0,418	ГЦК - Мо(C,N) _x	
3	ср	0,148	220	0,418	ГЦК - Мо(C,N) _x	
4	ср	0,127	311 211	0,421 0,312	ГЦК - Мо(C,N) _x ОЦК - Мо	
5	сл	0,121	222	0,419	ГЦК - Мо(C,N) _x	
с – сильна, ср – середня, сл – слабка						

Дослідження [90] показали, що в плівках товщиною $d \leq 3,5$ нм, отриманих при швидкостях конденсації $\bar{\omega} \leq 0,45$ нм/с, спостерігається домішкова ГЦК фаза з параметром решітки $a \cong 0,417 \pm 0,001$ нм, а у структурно несучільних плівках вона стійка до $d_{ef} \leq 0,4$ нм. В цьому випадку дану фазу було ідентифіковано як карбід MoC_x , який формується при взаємодії в процесі конденсації із залишковими газами чи з вуглецевою підкладкою при нагріванні електронним пучком. Поряд з цим, відмітимо добре узгодження наших даних з параметром кристалічних ґраток ГЦК-фази нітриду Mo_2N ($a_0 = 0,417$ нм), розрахованого на основі даних [97]. Отже, враховуючи дані попередніх робіт (див., наприклад, [66,87-89]), отриману нами фазу було ідентифіковано як карбонітрид $Mo(C,N)_x$, де $x \approx 0,1 \div 0,4$. Особливості фазового переходу аморфних плівок в кристалічну фазу встановлені в роботах [87-89] на основі електроннографічних досліджень (на рисунку 2.10 наведені результати для плівок Мо, хоча аналогічні залежності автори отримали і на прикладі плівок W, Ta, V та ін.). Аналогічні температурні залежності для плівок інших металів дозволяють досить точно встановити температуру $a \rightarrow k$ переходу.

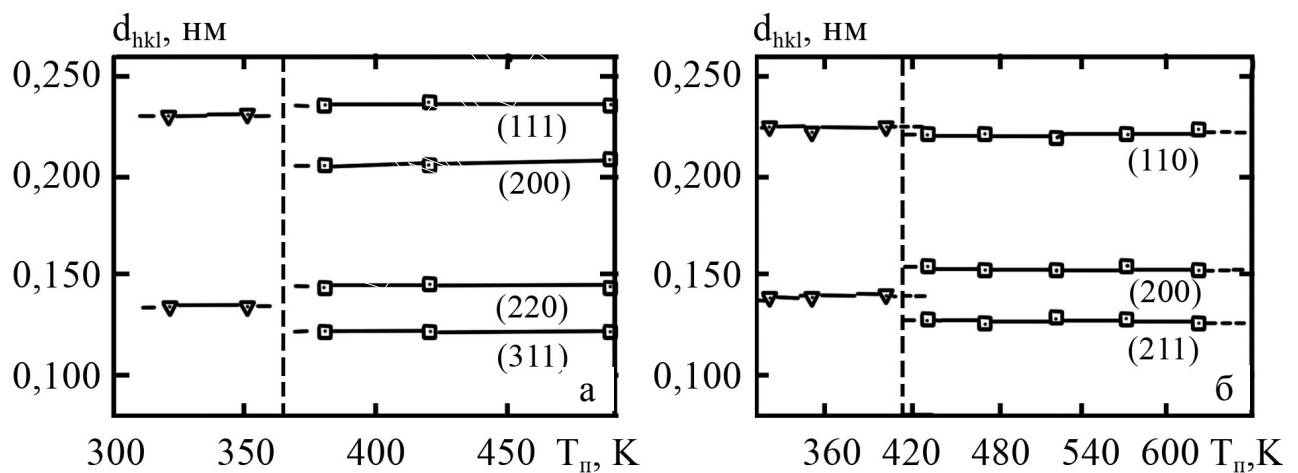


Рис.2.10. Залежність міжплощинних відстаней від температури підкладки при переході $a \rightarrow k$ для ГЦК-фази $Mo(C,N)_x$ (а) та ОЦК-фази Мо (б) [89]

Розглянемо умови конденсації при яких формуються чисті плівки Мо. При $\bar{\omega} \cong 0,8$ нм/с та $T_n \cong 350$ К спостерігається утворення аморфних плівок Мо (див. рис.2.11а,б, табл. 2.2), а при $\bar{\omega} \cong 1,6$ нм/с та $T_n \cong 430$ К – полікристалічних плівок

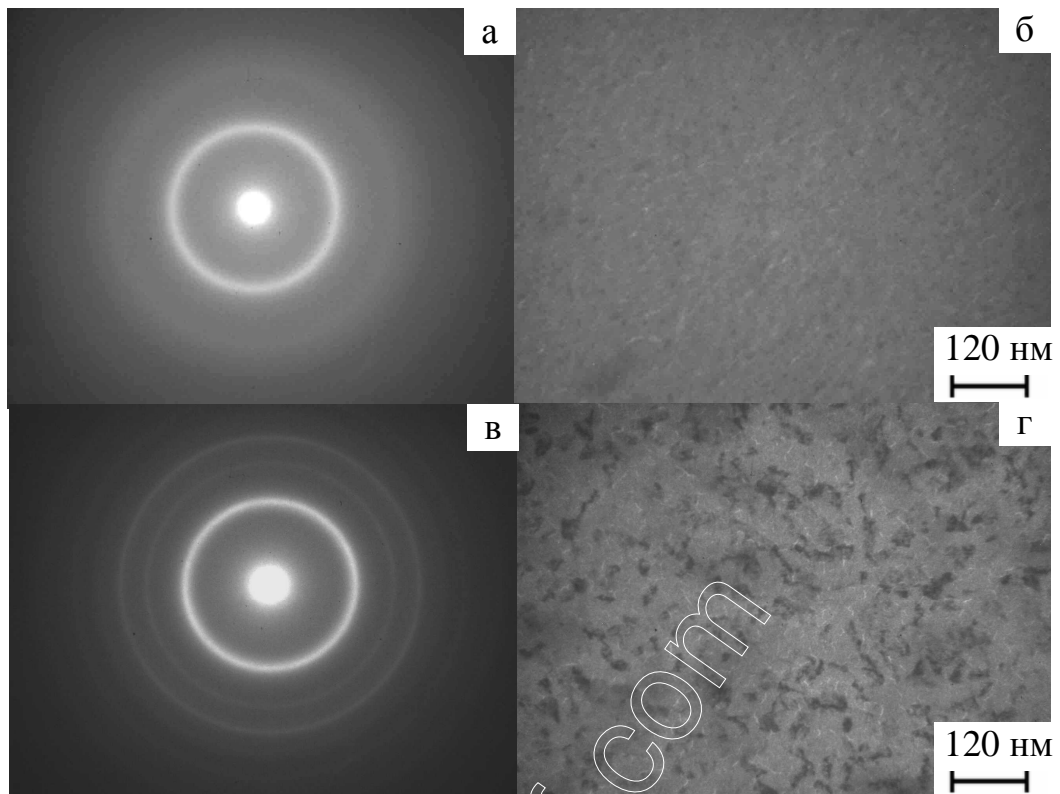


Рис.2.11. Електронограма і мікроструктура невідпалених аморфної (а,б) і нанокристалічної (в,г) плівки Мо

Таблиця 2.2

Розшифрування електронограм від невідпалених плівок Мо

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
аморфний стан						
1	гало	0,226	-	-	а-Мо	-
2	гало	0,142				
кристалічний стан						
1	Д.С	0,222	110	0,314	ОЦК-Мо	Фазовий склад: ОЦК-Мо, \bar{a} (Мо)=0,314 ± 0,001 нм, a_0 = 0,315 нм [97]
2	сл	0,157	200	0,313	ОЦК-Мо	
3	ср	0,128	211	0,313	ОЦК-Мо	
4	сл	0,111	220	0,314	ОЦК-Мо	
5	сл	0,099	310	0,313	ОЦК-Мо	
Д.С – дуже сильна, ср – середня, сл – слабка						

з ОЦК-фазою (див. рис.2.11в,г, табл. 2.2), при $d \cong 20$ нм. Утворення темних кристалітів пов'язано із заростанням плівкового зразка в колоні мікроскопа внаслідок взаємодії з залишковими атомами вуглецю під час проведення досліджень, що також відмічалось в попередніх роботах (див., наприклад, [90]).

Дослідження [93] показали, що плівки Мо з середнім розміром $\sim 7,0$ нм мають чітку дифракційну картину, що відповідає дифракції масивного Мо. Легування Мо вуглецем по мірі збільшення його вмісту призводило до поступового розширення дифракційних максимумів та збільшення параметра решітки. При концентрації вуглецю до 20 ат.% зразки легованого Мо мали $L \cong 7,0$ нм. Збільшення концентрації вуглецю вище 30 ат.% призводило до зменшення зерна до $L \cong 1,0$ нм. Структура зразків, отриманих методом пошарового напилення Мо та С, мала відповідність до структури зразків, отриманих методом одночасної конденсації Мо та С.

Аналогічно до плівок Мо осадження плівок W при низьких швидкостях конденсації ($\overline{\omega} \cong 0,1$ нм/с) сприяє формуванню аморфної фази, яка переходить у ГЦК (домішкову) або ОЦК фази, при збільшенні товщини плівки або температури підкладки. Фазові діаграми складу та залежності міжплощинних відстаней від температури підкладки для плівок W при $\overline{\omega} \cong 0,1$ нм/с приведені в роботі [84,85]. Автором було відмічено, що для плівок перехідних d-металів, товщина плівки, до якої залишається стійкими домішкова або аморфна фази, тим менша, чим більша температура підкладки в процесі конденсації, при інших однакових умовах конденсації. Нами було встановлено, що збільшення швидкості конденсації до $\overline{\omega} \cong 1,6$ нм/с та нагрівання підкладки до температури $T_n \cong 450$ К призводить до формування нанодисперсних плівок ОЦК- W (див. рис.2.12а,б, табл.2.3), що узгоджується з даними робіт [84,85]. Термовідпалювання цих плівок в вакуумних умовах до температур $T_e \cong 750$ К не призводить до суттєвих змін їх мікроструктури та фазового складу.

За аналогічних умов було отримано плівки Re ГЦП-фази (див. рис.2.12в,г, табл.2.3). При швидкостях конденсації $\overline{\omega} \cong 1,0$ нм/с та температурах підкладки

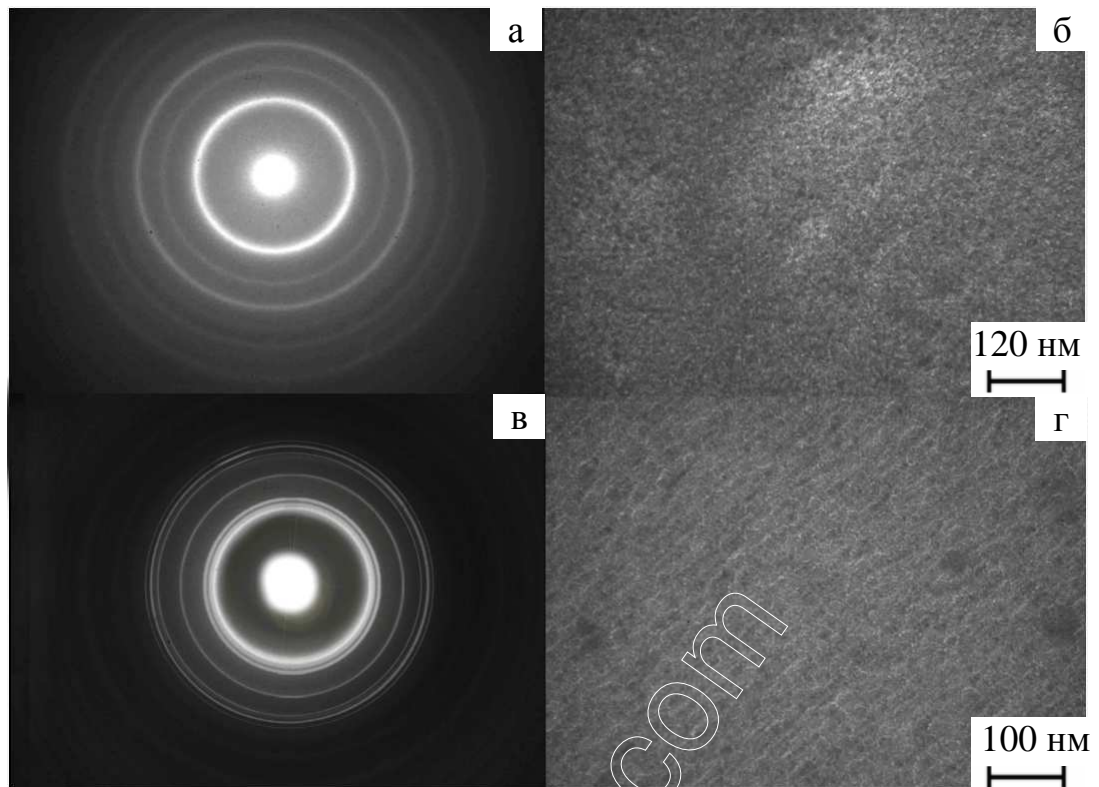


Рис.2.12. Електронограма і мікроструктура невідпалених нанокристалічних плівок W (а,б) та Re (в,г)

Таблиця 2.3

Розшифрування електронограм від невідпалених плівок W та Re

ОЦК-W					ГЦП-Re				
№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	c , нм
1	Д.С	0,223	110	0,315	ср	0,240	100	0,277	-
2	сл	0,157	200	0,314	сл	0,224	002	-	0,448
3	С	0,129	211	0,316	Д.С	0,210	101	-	-
4	сл	0,111	220	0,314	сл	0,162	102	-	-
5	ср	0,100	310	0,316	ср	0,139	110	0,278	-
6	Д.сл	0,091	222	0,315	ср	0,126	103	-	-
$\bar{a} = 0,315 \pm 0,001$ нм, $a_0 = 0,316$ нм [97]					$\bar{a} = 0,277 \pm 0,001$ нм, $\bar{c} = 0,448 \pm 0,002$ нм, $a_0 = 0,276$ нм, $c_0 = 0,446$ нм [97]				

$T_n \cong 400\text{K}$ формувалися гетерогенні плівки ГЦП-Re+ГЦК-Re(N,O)_x, при $d \cong 20$ нм. Зменшення швидкості конденсації до $\varpi \cong 0,1$ нм/с та температури підкладки до $T_n \cong 300\text{-}350$ К призводить до утворення аморфних плівок.

Для порівняння розглянемо вплив умов осадження на фазовий склад плівок Re інших авторів. Наприклад, це детально було розглянуто в роботі [96]. При швидкості $\varpi \cong 0,01\text{-}0,05$ нм/с при температурі підкладки $T_n \cong 300\text{-}375$ К утворювались аморфні плівки, або домішкова фаза ReO₃ (структура W₃O) з параметром простої кубічної ґратки $a \cong 0,327\text{-}0,330$ нм, хоча в масивних зразках параметр решітки $a_0 = 0,373$ нм [95]. Зідно [96], цього розходження можна уникнути, якщо поміняти місцями розташування домішкових та вузлових атомів комірки. Відпалювання аморфних плівок Re, отриманих при $\varpi \cong 0,05 - 0,15$ нм/с, в електронному мікроскопі дозволило цим авторам простежити за процесом появи гексагональної фази. В початковий момент з'являлися зародки шестикутної або прямокутної форми, які відповідали площинам (0001) і (1010) Re₃O з параметрами $a \cong 0,323$ і $c \cong 0,508$ нм. В разі подальшого збільшення температури відбувалося інтенсивне зростання цих кристалів, що призводило до їх зіткнення та до зникнення огранки, однак, провести повну кристалізацію аморфної фази при низько-температурному відпалюванні авторам не вдалося. При $\varpi \cong 0,15 - 1,6$ нм/с в плівках Re спостерігалась тільки аморфна або кристалічна ГЦП-фаза. Отже, наші дані мали добре узгодження з результатами роботи [96], за винятком випадку спостереження домішкової ГЦК-фази Re(N,O)_x.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що у невідпалених плівках Mo, W, Re і Cr середній розмір зерен $L \cong 10$ нм, тоді як у плівках Ni та Fe – $L \cong d$. При відпалюванні до температури $T_g \cong 750\text{-}800$ К в плівках Mo, W і Re практично не змінювався, в той час, як в плівках Cr, Ni та Fe – збільшувався в 1,5 - 2 рази. Отримані нами результати досліджень структурно-фазового складу плівок Ni, Fe та Cr (рис.2.13, табл.2.3), при $d \cong 20$ нм, мали добре узгодження з результатами попередніх робіт (див., наприклад, [98-106]). При

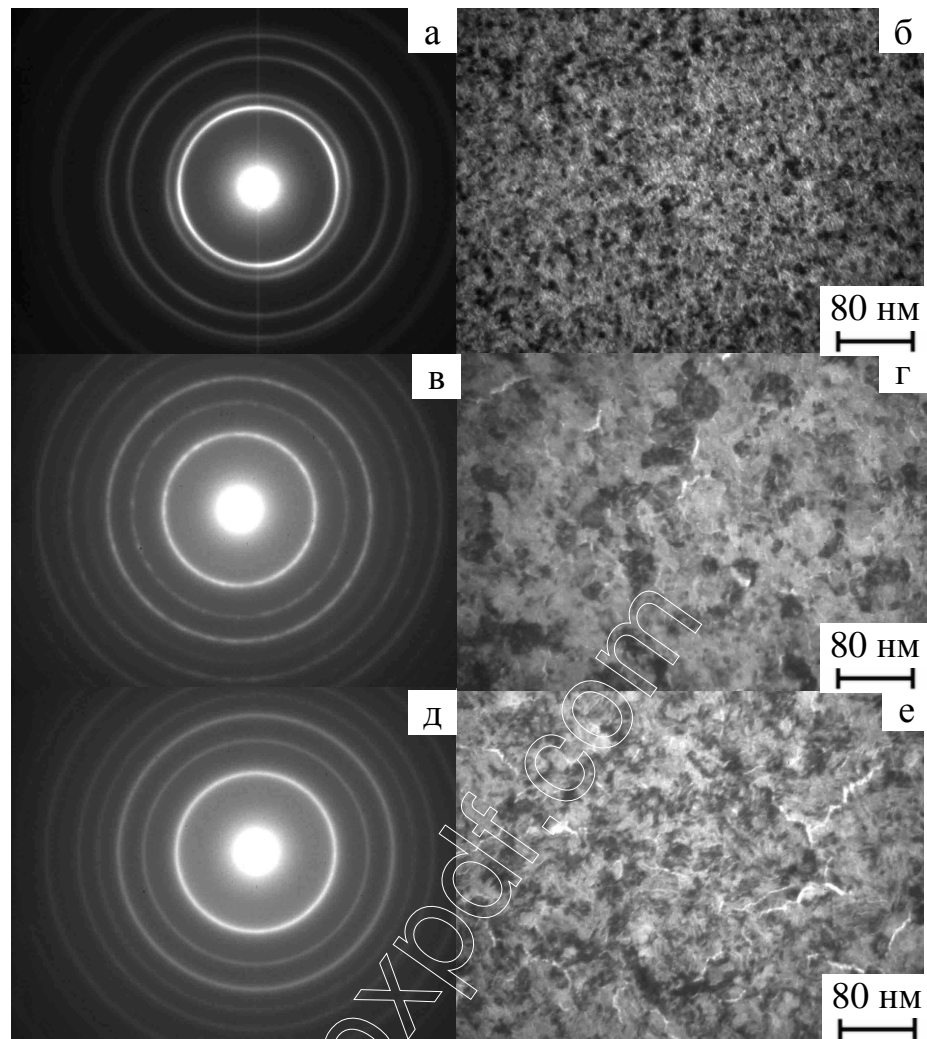


Рис.2.13. Електронограми і мікроструктура невідпалених нанокристалічних плівок Ni (а,б), Fe (в,г) та Cr (д,е) товщиною $d \cong 20$ нм

Таблиця 2.4

Розшифрування електронограм від невідпалених плівок Ni, Cr та Fe

ГЦК-Ni				ОЦК-Cr			ОЦК-Fe		
№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl
1	Д.С	0,204	111	Д.С	0,205	110	Д.С	0,202	110
2	сп	0,175	200	сп	0,145	200	сл	0,143	200
3	сп	0,125	220	сп	0,118	211	сп	0,117	211
4	сп	0,106	311	сл	0,102	220	сл	0,101	220
5	сл	0,102	222	сп	0,091	310	сл	0,091	310
6	Д.сл	0,088	400	сл	0,083	222	Д.сл	0,083	222
$\bar{a} = 0,352 \pm 0,002$ нм, $a_0 = 0,352$ нм [97]				$\bar{a} = 0,288 \pm 0,002$ нм $a_0 = 0,288$ нм [97]			$\bar{a} = 0,287 \pm 0,002$ нм, $a_0 = 0,287$ нм [97]		

конденсації з середньою швидкістю близькій до 1 нм/с та $T_n \cong 400$ К формувалися полікристалічні плівки ГЦК-фази Ni, ОЦК-фаз Fe та Cr. Внаслідок активної взаємодії з атомами кисню при відпалюванні до $T_e \cong 750$ -800 К головним чином спостерігалось утворення оксидів Fe_3O_4 та Cr_2O_3 , причому температура їх формування знижувалась при зменшенні товщини плівок Fe та Cr відповідно. Домішкових фаз NiO або Ni_3N , які спостерігаються в плівках Ni (див., наприклад, [101-103]), електронографічно зафіксовано не було. Слід відмітити, що на мікрознімках (див. рис.2.13б,г,д) можна бачити темні (карбіди, нітриди) та світлі (оксиди) ділянки, що пояснюється можливою присутністю незначної кількості домішкових фаз у цих зразках.

Таким чином, шляхом варіювання швидкості конденсації та температури підкладки, при постійному тиску залишкових газів, було сформовано плівкові зразки, які мали прогнозований фазовий склад, мікроструктуру та інше. Це було використано для отримання двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі Mo, W, Cr, Fe, Ni та Re.

2.3.2. Застосування методу вторинно-іонної мас-спектрометрії

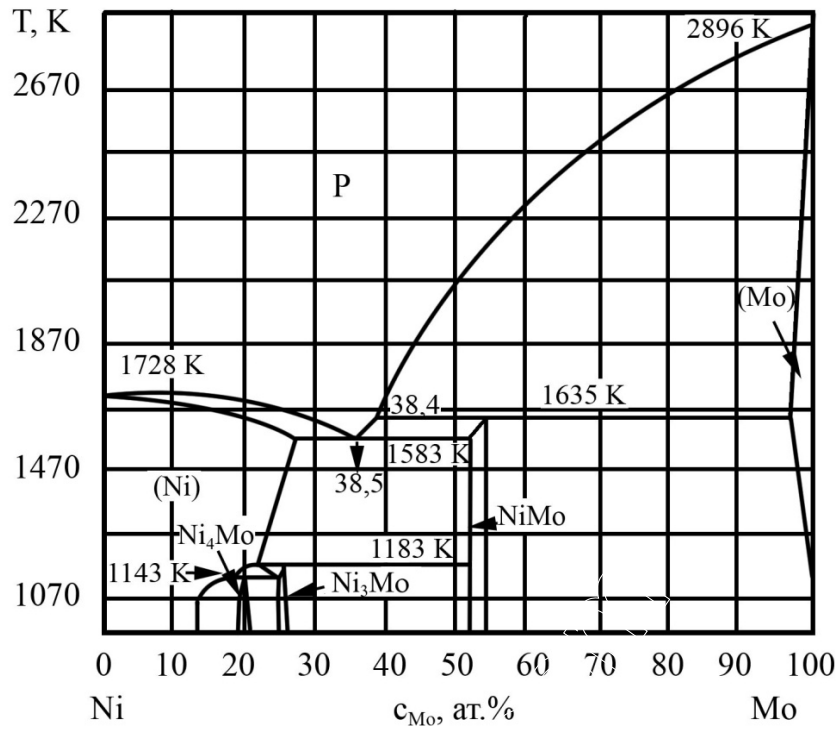
Особливості дифузійних процесів двошарових плівок на ситалі вивчали методом вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) [114] на приладі MS-7201M. За мас-спектрами, отриманими на різних стадіях травлення плівкових зразків пучком первинних іонів N^+ , будували дифузійні профілі, за якими визначали коефіцієнти дифузії. Поряд з цим, точне визначення коефіцієнтів дифузії на основі експериментальних результатів, є досить складною задачею. Причиною цього є складність розділення внеску об'ємної, зерномежевої, дислокаційної та поверхневої дифузії. Тому використовують означення «ефективний» коефіцієнт взаємної дифузії (D) (див., наприклад, [115,116]), який розраховували на основі співвідношення Уіппла ($c \cdot c_0^{-1} = \text{erfc}[z \cdot (4 \cdot D \cdot t)^{-1/2}]$), де D – ефективний коефіцієнт дифузії, z – глибина проникнення атомів на

домішки, c_0 – середня концентрація при $z=0$, c – середня концентрація глибині z , t – час дифузії, erfc – інтеграл помилок).

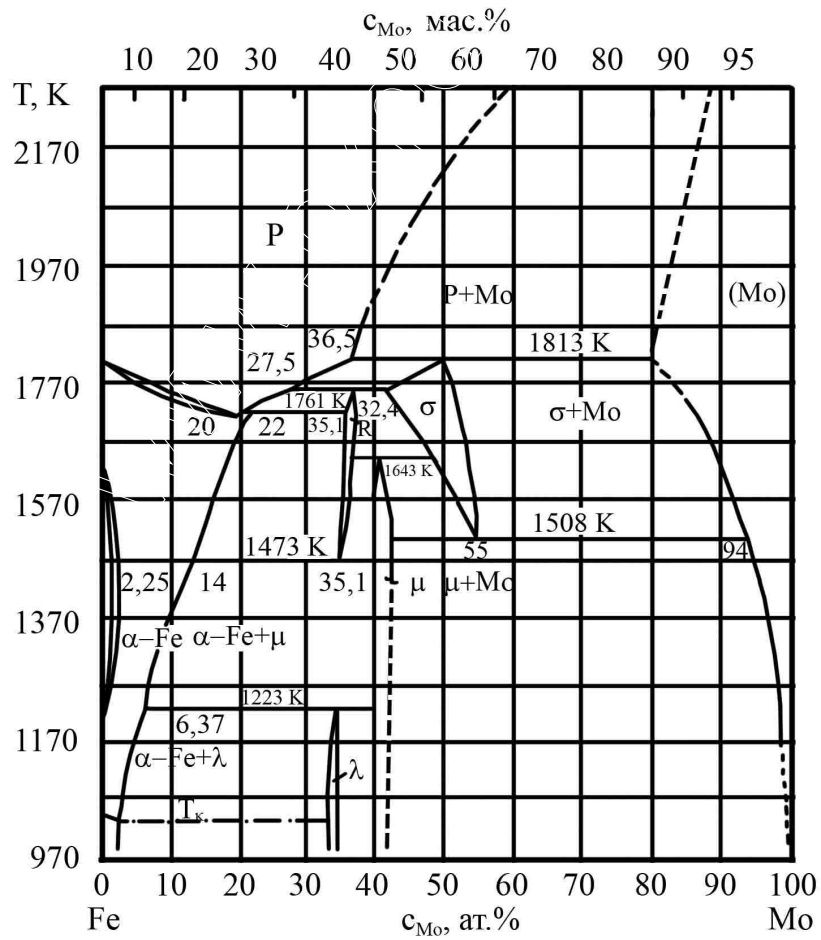
Методика розрахунку величини D полягає в наступному. Спочатку із дифузійних профілів для кожного металу знаходять відношення $\frac{c}{c_0}$ при фіксованих значеннях z (відмітимо, що c_0 визначається за сигналом, який відповідає максимальному виходу вторинних іонів). Це дає можливість в кожному конкретному випадку знайти величину функції $\operatorname{erfc}\left[\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right]$, а потім, користуючись табличними даними визначити аргумент $\frac{z}{2\sqrt{Dt}}$. Знаючи глибину проникнення домішки та час дифузійного відпалювання t можна знайти величину D . У процесі розрахунку коефіцієнтів дифузії у невідпалених зразках як час дифузії використовували час конденсації верхнього шару. Для відпалених плівок час дифузії складався з часу конденсації верхнього шару та часу термообробки. Час термообробки зразків складав величину 15 хв. Час конденсації верхнього шару складав 20 с.

Відмітимо, що при подібних умовах методом ВІМС було досліджено дифузійні процеси у двошарових плівках Ni/Fe [117], Ni/V [118,119], Ni/Cr [119], Cu/Fe і Fe/Cr [78] та інших. При цьому велика увага приділялась питанню стабільності інтерфейсу після конденсації та термообробки. Як приклад розглянемо результати досліджень [78,104] системи α -Fe/Cr, яка складається з однотипних шарів ОЦК і ОЦК, та має близькі атомні радіуси компонентів. Згідно [78], осадження верхнього шару призводить до перегрівання системи вцілому, внаслідок чого відбувається утворення твердих розчинів (α -Fe, Cr) в об'ємі вже на стадії конденсації при кімнатних температурах. Хоча, в роботі [104] утворення (α -Fe, Cr) пов'язують насамперед з термодинамічними факторами (фазовий розмірний ефект).

Згідно [120-122], в системі Ni-Mo (див. рис.2.14а) можливе утворення трьох рівноважних впорядкованих інтерметалідних фаз (β -Ni₄Mo, γ -Ni₃Mo



a



б

Рис. 2.14. Діаграма стану двокомпонентних систем Ni-Mo (а) та Fe-Mo (б)

та δ -NiMo). При підвищених температурах сплав Ni₃Mo розпадається на фазу суміш двох когерентних фаз: метастабільної Ni₂Mo та Ni₄Mo. В роботах [123, 124] розглядається можливість утворення метастабільної фази Ni₈Mo. Температура при яких стабілізуються фази Ni₈Mo, Ni₄Mo, Ni₃Mo, Ni₂Mo та NiMo відповідно становить 555, 1148-1150, 1200, 1033-1073 та 1619 К [124]. Для NiMo (δ) характерна орторобмічна структура з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,910$, $b = 0,911$ та $c = 0,890$ нм [123], у той час коли для інших фаз вони обговорюються в роботі [124].

У системі Fe-Mo (див. рис. 2.14б) утворюються чотири проміжні фази (δ -MoFe, μ -Mo₆Fe₇, R-Mo₃₈Fe₆₂, λ -MoFe₂) і тверді розчини на основі α -Fe та γ -Fe [125]. Гранична розчинність Fe у Mo при температурах 1813 К та 1508 К складає близько 22 та 6 %. Максимальна розчинність Fe у Mo має місце при температурі 1884 К і складає 31,3 %, а при 1508 К - 6,2 %. Параметр ОЦК решітки Mo змінюється від 0,315 нм для чистого Mo до 0,312 нм для сплаву з 20% Fe. Параметр ґратки ОЦК-фази твердого розчину α -Fe для 100% Fe та сплавів з 2,4, 4,2, 11,0, та 12,55 % та Mo складає 0,287, 0,288, 0,282, 0,290 та 0,291 нм відповідно. Для MoFe₂ (λ -фаза) характерна гексагональна структура з параметрами ґратки $a = 0,474$ нм та $c = 0,773$ нм [125].

Отже, аналіз попередніх робіт [120-125] показав, що маловиченими залишаються діаграми стану систем Ni-Mo та Fe-Mo в області низьких та проміжних температур, хоча для Ni-Mo можна скористатися даними [124].

Таким чином, враховуючи підвищення інтересу (див., наприклад, [14-20]) до термічно стійких плівкових матеріалів на основі d-металів з великою температурою плавлення, як компоненти плівкових структур було вибрано ОЦК-Mo, α -Mo та ГЦК-Ni або ОЦК-Fe.

Висновки до розділу 2

1. У відповідності із задачами досліджень були застосовані наступні методи отримання плівкових матеріалів, контролю їх товщини і структурно-

фазового складу та вимірювання тензо- і терморезистивних властивостей: вакуумна пошарова та сумісна конденсація; високоточна резистометрія плівок при конденсації, відпалюванні або деформації; кварцового резонатора в процесі осадження; просвічуючої електронної мікроскопії і електроннографії, вторинно-іонної мас-спектрометрії після конденсації та термообробки в області проміжних температур.

2. Модифікація конструкції електронно-променевої гармати дозволила отримати величину швидкості конденсації тугоплавких металів (Mo, Re та W) $\bar{v} \cong 1,6$ нм/с; така швидкість конденсації дозволяє отримувати в умовах технологічного вакууму при температурах підкладки $T_n \geq 450$ К не аморфні, а дрібнодисперсні плівки, які рекристалізуються при термовідпалюванні.

3. Шляхом варіювання параметрів конденсації (\bar{v} і T_n) було отримано двокомпонентні матеріали на основі Mo, a-Mo, Ni, Fe та Cr у вигляді дво- і тришарових систем, плівкових сплавів (Ni_xMo_{1-x} та Fe_xMo_{1-x}) та гетерогенні плівки $Re + Re(N,O)_x$, $Mo + Mo(C,N)_x$ для дослідження їх електрофізичних властивостей і термічної стійкості структурно-фазового складу.

4. Показано доцільність вибору деформаційного інтервалу $\Delta\varepsilon_l = (0 - 1)\%$, що обумовлено збереженням структурної цілісності (для дротів до $\varepsilon_l \cong 0,6$ %) та спостереженням переходу від пружної (квазіпружної) до пластичної деформації за зміною тангенса кута нахилу залежності на I деформаційному циклі при навантаженні, або за величинами миттєвих КТ на основі залежностей від поздовжньої деформації.

5. Термообробка в інтервалі температур від 300 до 800 К дозволяє простежити за процесами фазоутворення та дифузії у двокомпонентних системах Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/Ni та Fe/Mo і Mo/Fe та вивчити особливості температурної залежності електрофізичних величин.

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЕРЕХІДНИХ d-МЕТАЛІВ

Дослідження електрофізичних властивостей нанокристалічних та нанорозмірних плівкових матеріалів дозволяють виявити ряд закономірностей, які представляють інтерес з точки зору не тільки подальшого розвитку сучасного приладобудування і сенсорної техніки, а й для більш глибокого розуміння фундаментальних проблем матеріалознавства. Особливості електрофізичних властивостей двошарових металевих систем $Me_1/Me_2/P$, пов'язані з механізмами розсіювання носіїв електричного струму на межах зерен, при дифузії іноридних атомів, та межах поділу між окремими шарами.

Аналіз сучасних літературних даних [25-29,34,35] показав, що у промисловому виробництві високо стабільних чутливих елементів тензодатчиків використовують високоомні сплави (ніхром, константан, хастелой, манганін, інвар та ін.), однак величина КТ при цьому залишається низькою ($\gamma_i \cong 2,0$). Застосування перехідних d-металів (ОЦК-Mo, W, Cr, Fe, ГЦК-Ni та ГЦП-Re) як компонент плівкових систем забезпечує збільшення γ_i . При цьому залишається можливість варіювання величини ТКО. Підтвердженням цього можуть слугувати результати досліджень тензо - та терморезистивних властивостей у двокомпонентних плівках та їх фазового складу, які приведено в даному розділі.

Серед елементів першого, другого та третього довгих періодів в періодичній системі Cr, Mo та W мають найбільші температури плавлення та найменші температурні коефіцієнти лінійного розширення, що говорить про сильні міжатомні зв'язки в цих металах. Збільшення останніх спостерігається в напрямку зростання атомного радіуса Cr→Mo→W. Слід відмітити, що при близьких атомних радіусах у напрямку Cr→Fe також спостерігається збільшення сил міжатомних зв'язків, а в напрямку Fe→Ni – їхнє зменшення

[126]. Поряд з цим, для Ni число s+d електронів (10) більше ніж у Fe (8), Cr, Mo та W (6). Це було враховано при виборі металів для отримання плівок.

Огляд сучасних літературних даних показав (див., наприклад, [78,79,117-119]), що електрофізичні властивості невід’ємно пов’язані зі структурно-фазовим складом плівок. Характерна для свіжесконденсованих зразків велика концентрація дефектів кристалічної будови і дисперсність кристалітів – сприятливий фактор для взаємодифузії атомів у плівкових системах. Встановлено (див., наприклад, [81]), що найбільший вклад в останню дає процес конденсації верхнього шару, атоми якого проникають через нижній шар і досягають підкладки. По мірі збільшення температури відпалювання відбувається подальше взаємне проникнення атомів нижнього і верхнього шарів. Оскільки дифузія атомів обумовлена градієнтом концентрацій біля межі поділу шарів, то у випадку біпластин він повинен наближатися до нуля.

Якщо результати досліджень структурно-фазового складу та дифузійних процесів у системах Ni/Cr приведено у попередніх роботах (див., наприклад, [119]), то аналогічні результати для систем основі Mo, α -Mo і Ni або Fe залишаються маловідомими.

3.1. Фазовий та елементний склад двокомпонентних плівкових систем на основі Mo, Fe, Ni та Cr

3.1.1. Системи Ni/Mo та Ni/Cr

Розглянемо результати досліджень процесів фазоутворення та дифузії як невідпалених двошарових плівок, так і тих, що пройшли термообробку в інтервалі проміжних температур. Як приклад на рисунку 3.1 наведені електроннограма та мікрознімок від двошарової плівки Ni(20)/ α -Mo(20)/П до та після відпалювання. На електроннограмі (див. рис.3.1а) поряд з лініями, які належать ГЦК-фазі Ni, фіксується розмита лінія α -Mo (результати розрахунків приведено в таблиці 3.1). На мікрознімку можна бачити (див. рис.3.1б) характерну для плівок Ni даної товщини дрібнодисперсну структуру з середнім

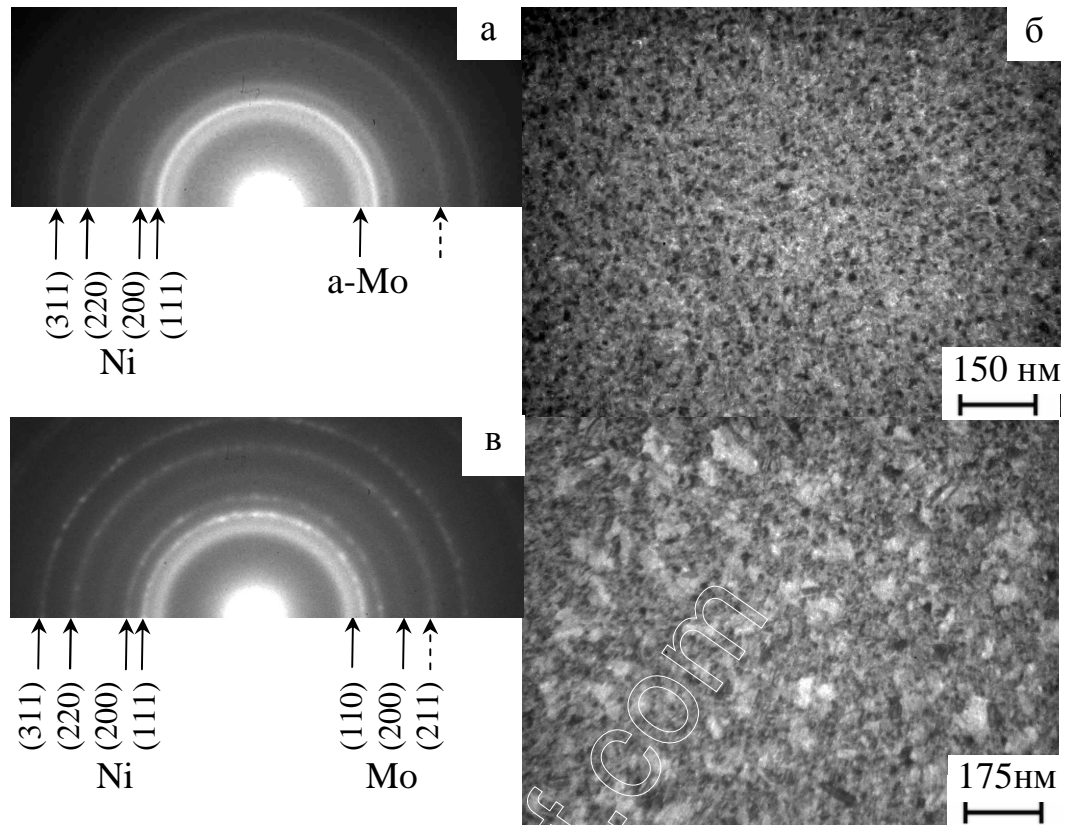


Рис. 3.1. Електронограми і мікрокристалічна структура плівок Ni(20)/a-Mo(20) після конденсації (а,б) та відпалених при $T_g \cong 750$ К (в,г)

Таблиця 3.1

Розшифрування електронограм від плівкової системи Ni(20)/a-Mo(20)

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалений зразок						
1	гало	0,224	-	-	a-Mo	Фазовий склад: ГЦК-Ni/a-Mo, \bar{a} (Ni) = 0,352 ± 0,001 нм, a_0 (Ni) = 0,352 нм [97]
2	Д.С	0,204	111	0,353	ГЦК-Ni	
3	ср	0,176	200	0,352	ГЦК-Ni	
4	гало	0,130	-	-	a-Mo	
4'	ср	0,124	220	0,351	ГЦК-Ni	
5	ср	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	
відпалений зразок						
1	ср	0,224	110	0,317	ОЦК-Mo	Фазовий склад: ГЦК-Ni + ОЦК-Mo, \bar{a} (Ni) = 0,352 ± 0,001 нм, \bar{a} (Mo) = 0,315 ± 0,003 нм, a_0 (Mo) = 0,315 нм [97]
2	Д.С	0,204	111	0,353	ГЦК-Ni	
3	ср	0,176	200	0,352	ГЦК-Ni	
4	сл	0,156	200	0,312	ОЦК-Mo	
5	Д. сл	0,130	211	0,318	ОЦК-Mo	
5'	ср	0,124	220	0,351	ГЦК-Ni	
6	ср	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	

розміром зерна близько до 20 нм. На електронограмі (див. рис.3.1в) спостерігаються нові кільця, які відсутні на електронограмі для невідпаленого зразка. Обробка дифракційних картин (табл.3.1) вказує на те, що при термообробці при $T_g \cong 750$ К відбувається кристалізація а-Мо і фазовий склад відповідає ГЦК-Ni і ОЦК-Мо з параметрами ґраток $a = 0,352$ і $0,315$ нм, відповідно. Після відпалення, внаслідок процесів залікування дефектів та рекристалізації, середній розмір кристалітів Ni зростає близько до 2 разів у порівнянні з свіжезконденсованими зразками (див. рис.3.1г). Для шару Мо середній розмір кристалітів $L \cong 10$ нм. Приведені результати вказують на те, що після осадження та термообробки в області проміжних температур фіксується певне збереження індивідуальності окремих компонентів у двошарових системах Ni і Мо або а-Мо, отриманих методом пошарової конденсації в умовах технологічного вакууму.

Результати, отримані методом ВІМС, дозволяють зробити висновок про велику роль конденсаційно-стимульованої дифузії (КСД) у порівнянні з термодифузією (ТД) при формуванні фазового складу зразків, хоча в обох випадках на форму дифузійних профілів також впливає іонно-стимульована дифузія (ІСД) під дією первинного пучка іонів. Оскільки ці два механізми розділити важко, то здійснити порівняння ефективних коефіцієнтів взаємної дифузії можна лише для сумарного ефекту КСД + ІСД або ТД + ІСД.

Як приклад на рисунку 3.2 приведені дифузійні профілі для системи Ni(30)/Mo(30) після конденсації та термообробки в області низьких температур. Було отримано наступні величини ефективних коефіцієнтів взаємної дифузії: $D_{Ni \rightarrow Mo} \cong 54,3 \cdot 10^{-19}$ м²/с та $D_{Mo \rightarrow Ni} \cong 14,5 \cdot 10^{-19}$ м²/с (при $T_g \cong 300$ К, КСД + ІСД); $D_{Ni \rightarrow Mo} \cong 1,34 \cdot 10^{-19}$ м²/с та $D_{Mo \rightarrow Ni} \cong 0,5 \cdot 10^{-19}$ м²/с (при $T_g \cong 500$ К, ТД + ІСД). Слід відмітити, що подібні результати були отримані [119] для плівкової системи Cr(50)/Ni(55)/П: $D_{Cr \rightarrow Ni} \cong 15,8 \cdot 10^{-19}$ м²/с та $D_{Ni \rightarrow Cr} \cong 9,5 \cdot 10^{-19}$ м²/с (при $T_g \cong 300$ К, КСД + ІСД); $D_{Cr \rightarrow Ni} \cong 3,8 \cdot 10^{-19}$ м²/с та $D_{Ni \rightarrow Cr} \cong 0,4 \cdot 10^{-19}$ м²/с (при $T_g \cong 500$ К, ТД + ІСД).

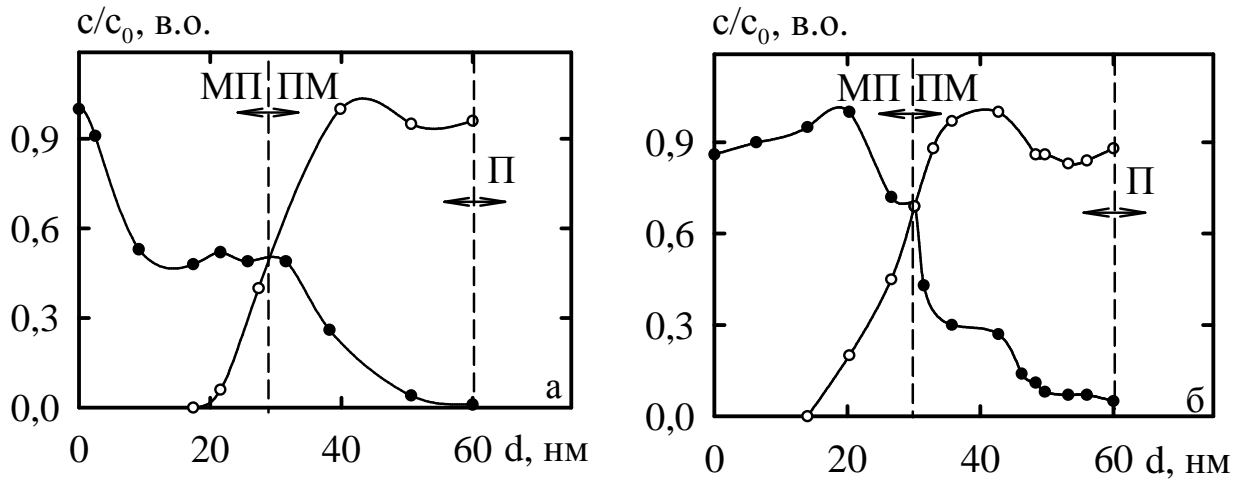


Рис.3.2. Дифузійні профілі для системи Ni(30)/Mo(30)/Пі у невідпаленому (а) та відпаленому при $T_g \cong 500$ К (б) станах: ● – Ni, ○ – Mo

Відомо [79,119], що при різних концентраційних співвідношеннях атомів Ni та Cr індивідуальність окремих компонентів двошарових систем Ni/Cr зберігається навіть після відпалювання до $T_g = 700$ К. Однак потрібно зазначити, що у невідпалених зразках має місце досить значне взаємне проникнення атомів внаслідок КСД та впливу градієнта концентрацій біля межі поділу шарів. Таким чином в даній плівковій системі слід враховувати можливість утворення, за рахунок дифузії домішкових атомів із меж зерен в їх об'єм, проміжного шару у вигляді плівкового сплаву. Згідно [119], температура утворення твердого розчину т. р.- (Ni,Cr) становить близько до 700 К, а у випадку утворення т. р.- (Cr,Ni) – 900 К.

Як приклад розглянемо власні результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень двошарової плівкової системи Ni(20)/Cr(20)/Пі. Для невідпаленого зразка фіксуються дифракційні картини (див. рис.3.3а) від кристалографічних площин ГЦК-фази Ni та ОЦК-фази Cr (розшифрування електроннограм приведено у таблиці 3.2). Таким чином після конденсації система Ni/Cr має двофазний склад ГЦК-Ni+ОЦК-Cr і знаходяться у дисперсному стані (див. рис.3.3б) з середнім розміром кристалів у шарах близько до 10-15 нм. Результат розрахунку параметрів кристалічних ґраток

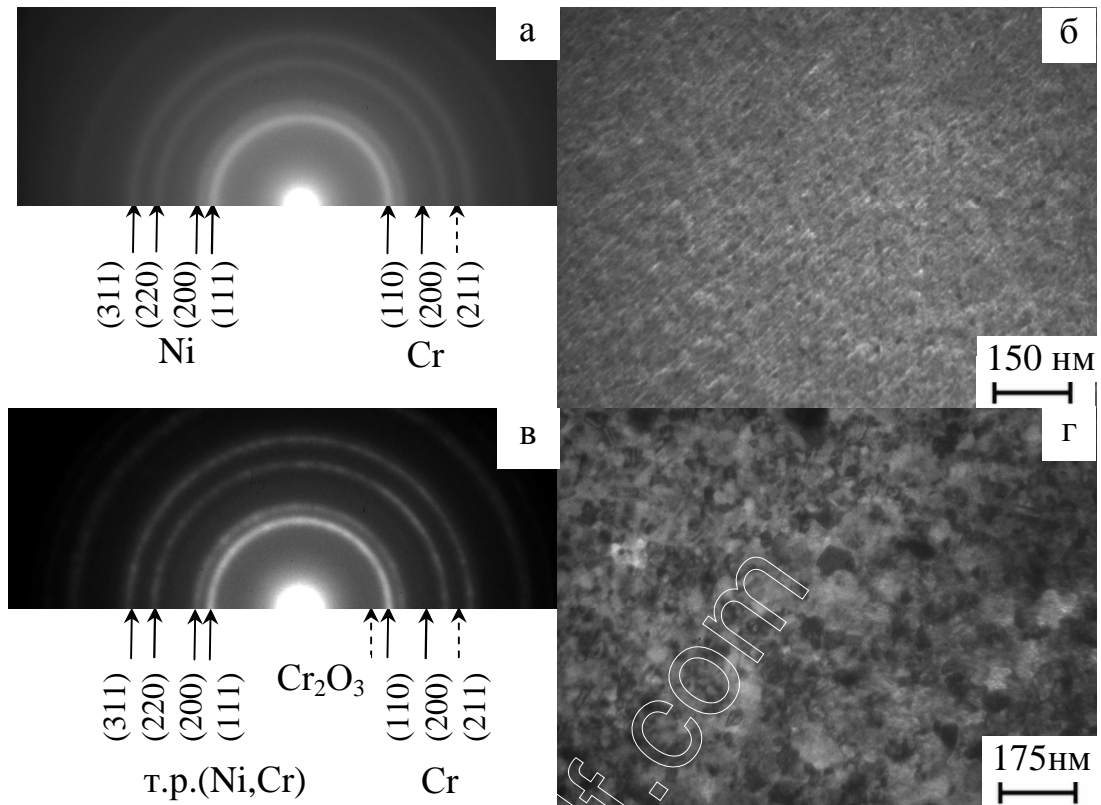


Рис. 3.3. Електронограми і мікрокристалічна структура плівок Ni(20)/Cr(20) після конденсації (а,б) та відпалених при $T_g \cong 750$ К (в,г)

Таблиця 3.2

Розшифрування електронограм від плівкової системи Ni(20)/Cr(20)

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалений зразок						
1	Д.С	0,205	110 111	0,289 0,355	ОЦК-Cr ГЦК-Ni	Фазовий склад: ГЦК-Ni/ОЦК-Cr, $\bar{a}(\text{Ni}) = 0,354 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Cr}) = 0,289 \pm 0,001$ нм,
2	сп	0,176	200	0,352	ГЦК-Ni	
3	Д.сл	0,145	200	0,290	ОЦК-Cr	
4	сп	0,126	220	0,356	ГЦК-Ni	
5	сп	0,107	311	0,355	ГЦК-Ni	
відпалений зразок						
1	Д.сл	0,248	110	0,496	Cr ₂ O ₃	Фазовий склад: ОЦК-Cr+ т.р.- (Ni,Cr)+Cr ₂ O ₃ , $\bar{a}(\text{Ni,Cr}) = 0,356 \pm 0,001$ нм, $\bar{a}(\text{Cr}) = 0,289 \pm 0,001$ нм, $a_0(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0,494$ нм [97]
2	Д.С	0,205	110 111	0,289 0,355	ОЦК-Cr т.р.- (Ni,Cr)	
3	сп	0,178	200	0,356	т.р.- (Ni,Cr)	
4	сл	0,145	200	0,290	ОЦК-Cr	
5	сп	0,126	220	0,356	т.р.- (Ni,Cr)	
6	сп	0,107	311	0,355	т.р.- (Ni,Cr)	

Ni та Cr показав збільшення величини на 0,7 та 0,3 % у порівнянні з масивними зразками (див. табл.2.4 та 3.2), що пов'язано з взаємним проникненням атомів з сусідніх шарів (КСД+ІСД).

Після відпалювання до 750 К у системі Ni/Cr (фазовий склад - ГЦК-Ni + ОЦК-Cr із $a = 0,354$ і $0,289$ нм) відбувається утворення т.р.-(Ni,Cr) з параметром ґратки $a = 0,356$ нм (див. рис.3.3в). Було помічено, що при певному співвідношенні товщин плівок Ni і Cr, як компонент двошарової системи, твердофазна реакція проходить по всьому об'єму зразка, а у випадку надлишкової концентрації однієї із компонент, кінцевий продукт реакції буде мати двофазний склад: т.р.- (Ni, Cr) + ОЦК-Cr або ГЦК-Ni. У всіх випадках при відносно високих температурах відпалювання спостерігаються слабкі лінії оксиду Cr₂O₃ (див. рис. 3.3в). Середній розмір кристалітів у шарах Ni та Cr (див. рис.3.3г) становив величину близько до 25-30 нм.

Для систем Ni/Mo [127] та Ni/Cr [79,119], а також для систем Ni/Fe, Ni/V, і Cu/Fe (див., наприклад [78,117]), було зроблено висновок про збереження індивідуальності окремих компонентів при почерговій конденсації та відпалюванні в області проміжних температур. В усіх випадках системи представляють собою зразки з кристалічними решітками окремих шарів ГЦК та ОЦК. Збереження індивідуальності шарів також може бути пояснено наявністю бар'єрів, утворених внаслідок взаємодії поверхневих атомів плівкових шарів з атомами залишкової атмосфери [117,118].

3.1.2. Система Fe/Mo

Розглянемо результати досліджень структурно-фазового стану систем Fe/Mo при проміжних температурах. Для невідпаленої двошарової плівки Fe(30)/а-Mo(30)/П фіксується типова дифракційна картина (див. рис.3.4а) від кристалографічних площин ОЦК-фази Fe з параметром кристалічної ґратки близьким до 0,287 нм та розмиті кільця від а-Mo (розшифрування приведено в таблиці 3.3). На мікроснімку (див. рис.3.4б) можна бачити характерну для

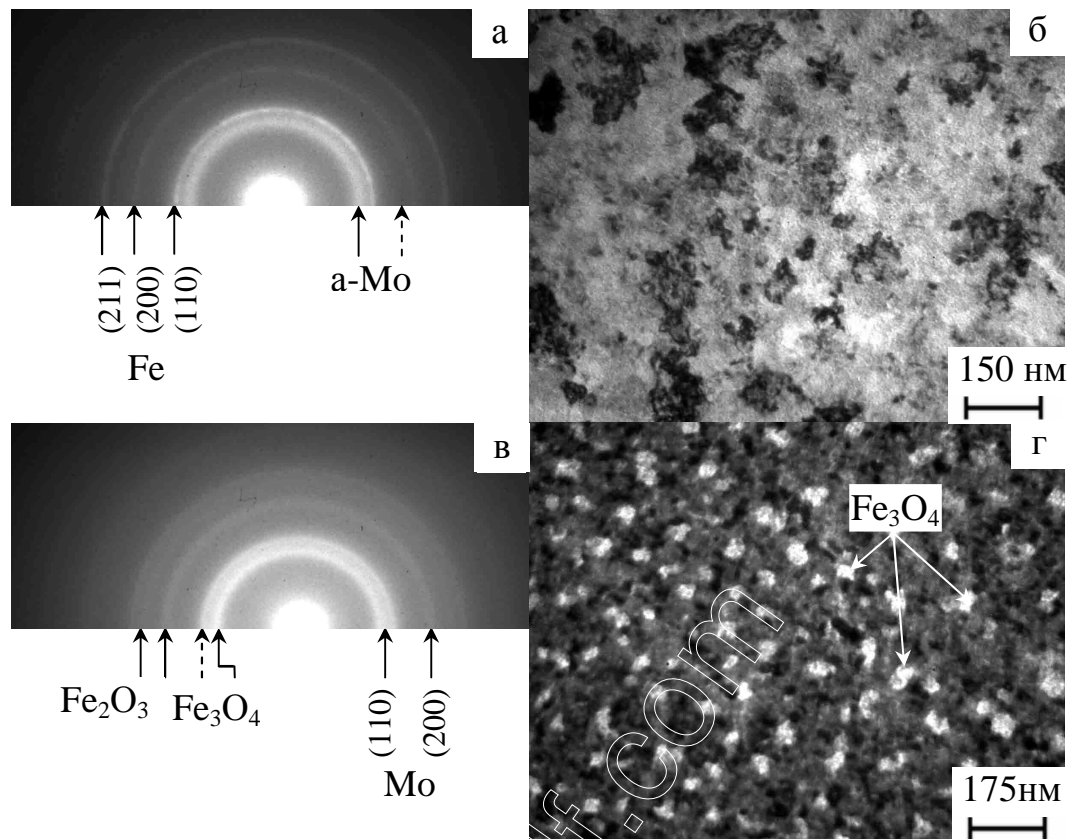


Рис.3.4. Електронограми та мікрокристалічна структура плівки Fe(30)/а-Мо(30) після конденсації (а,б) та відпалених при $T_g \cong 800$ К (в,г)

Таблиця 3.3

Розшифрування електронограм від плівкової системи Fe(30)/а-Мо(30)

№	$I, \text{в.о.}$	$d_{hkl}, \text{нм}$	hkl	$a, \text{нм}$	Фаза	$\bar{a}, \text{нм}$
невідпалений зразок						
1	гало	0,225	-	-	а-Мо	Фазовий склад: ОЦК-Fe/а-Мо, $\bar{a}(\text{Fe}) = 0,287 \pm 0,001$ нм, $a_0(\alpha\text{-Fe}) = 0,287$ нм [97]
2	С	0,202	110	0,286	ОЦК-Fe	
3	сп	0,144	200	0,288	ОЦК-Fe	
4	гало	0,129	-	-	а-Мо	
5	сп	0,117	211	0,287	ОЦК-Fe	
відпалений зразок						
1	Д.С	0,252	-	-	Fe ₃ O ₄	Фазовий склад: ОЦК-Мо + Fe ₃ O ₄ + Fe ₂ O ₃ , $\bar{a}(\text{Мо}) = 0,315 \pm 0,002$ нм $a_0(\text{Мо}) = 0,315$ нм [97]
1'	сл	0,224	110	0,317	ОЦК-Мо	
2	сп	0,216	-	-	FeO-?	
3	сл	0,157	200	0,314	ОЦК-Мо	
4	сл	0,132	-	-	Fe ₃ O ₄	
5	сл	0,128	211	0,314	ОЦК-Мо	
6	сл	0,125	-	-	Fe ₂ O ₃	

плівки Fe даної товщини дисперсну мікроструктуру з середнім розміром зерен близько до 30 нм. Світлий контраст має домішкова фаза у вигляді оксиду.

Розглянемо результати електроннографічних досліджень структурно-фазового складу плівкової системи Fe/a-Mo при наступному термовідпалюванні до $T_g \cong 800$ К. Свіжозконденсована двошарова плівка Fe(30)/a-Mo(30) після відпалювання має гетерогенний склад (див. рис. 3.4в і табл.3.3): головним чином фіксується дифракційна картина від кристалографічних площин ОЦК-фази Мо, з параметром ґратки близьким до 0,315 нм, та Fe₃O₄ або Fe₂O₃, стабілізація яких можлива [104] у такому випадку. Світлі кристаліти (див. рис.3.4г) ідентифіковано як оксид Fe₃O₄. Отже, у відпаленому стані у системі Fe/a-Mo зберігається індивідуальність окремих компонентів. Це може бути пояснено різними величинами атомних радіусів Fe і Мо та наявністю бар'єрів.

Таким чином, що термообробка плівок Fe/a-Mo до $T_g \cong 800$ К призводить до формування гетерогенного складу ОЦК-Мо + Fe₃O₄ + Fe₂O₃. Як приклад у двошарових плівках Cu/Fe також формується гетерогенний склад на основі таких фаз: ГЦК-Cu, ОЦК-Fe, ГЦК-Cu₂O, ГЦК-FeO та слідів Fe₃O₄ [78]. Аналіз результатів щодо зміни параметрів кристалічних ґраток компонентів системи до та після термообробки показав, що при відпалюванні до $T_g = 530, 630, 730$ К параметри Cu і Fe практично не змінюються, що дозволило також зробити висновок про певне збереження індивідуальності шарів і відсутності утворення твердих розчинів або інтерметалідних фаз.

3.2. Тензо- та терморезистивні властивості

3.2.1. Характер деформаційних залежностей опору

Розглянемо деформаційні залежності електроопору для плівок Мо, Cr, Ni, Fe, W та Re на тефлоні в інтервалі відносних деформацій $\Delta \epsilon_l = (0-1)\%$, приклади яких наведені на рис.3.5. Характерними їх особливостями є те, що переходи пружна-пластична деформація супроводжуються зміною кута нахилу залежностей при I деформаційному циклі. Відмітимо, що при наступних

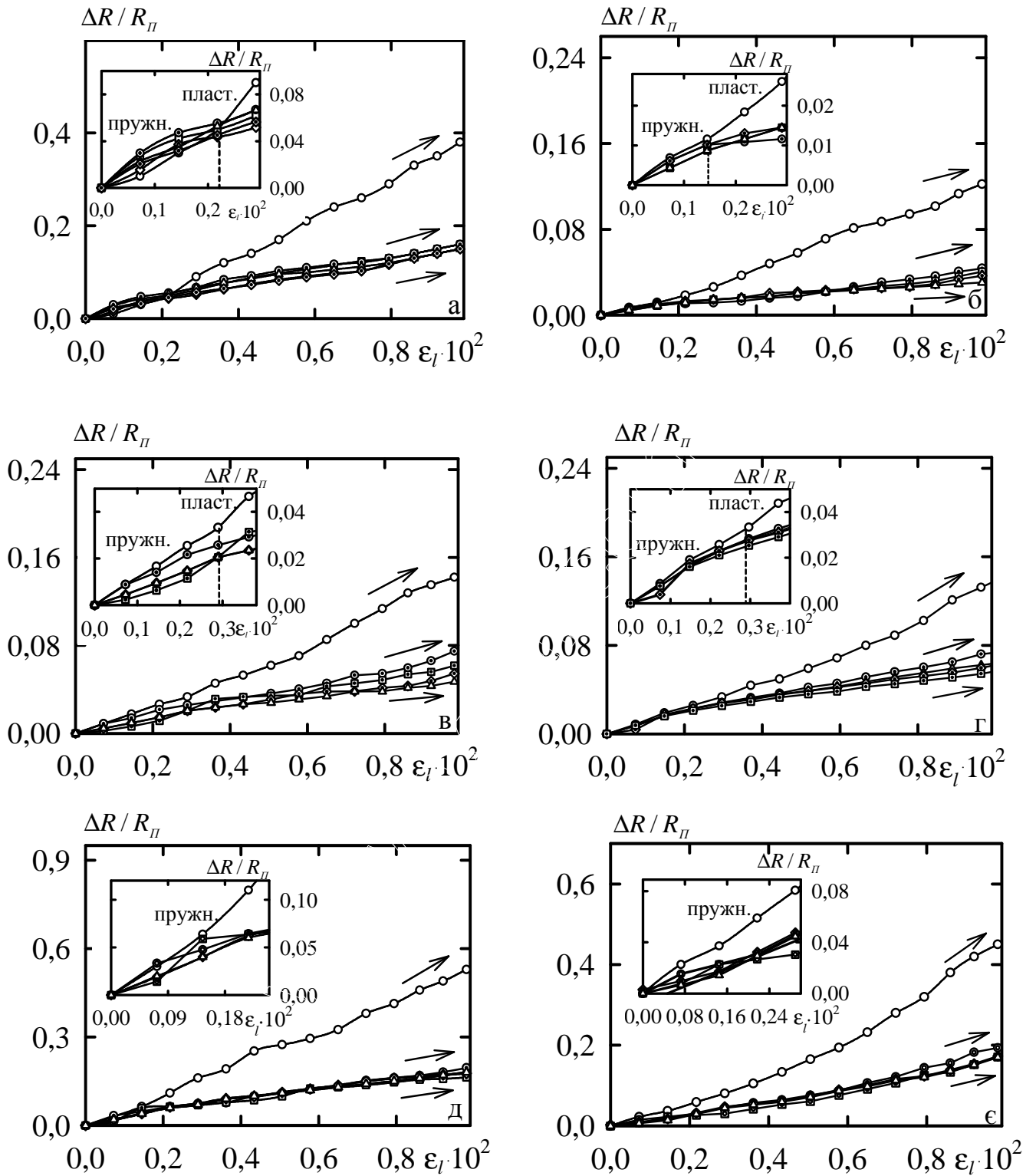


Рис.3.5. Деформаційні залежності для однокомпонентних плівок Мо (а), Сг (б), Fe (в), Ni (г), W (д) та Re (е) товщиною $d \approx 20$ нм. Номер деформаційного циклу: \circ – I, \odot – II, \square – III, \diamond – IV, \triangle – V

деформаційних циклах зразок перебуває у пластичному стані. При цьому, відхилення від лінійності залежностей $\Delta R / R(\varepsilon_l)$ обумовлено, на наш погляд, різними механізмами пластичної деформації [45-49, 53], а саме, перегрупуванням дефектів, збільшенням лінійних розмірів зерен у напрямі поздовжньої деформації, зменшенням їх товщини, рухом дислокацій із об'єму кристалітів до їх межі та інших змін у структурі плівок.

Автором роботи [128] у рамках дислокаційно-кінетичного підходу проведено аналіз розмірних ефектів у механічних властивостях мікро- та нанокристалів, що пластично деформуються. Було встановлено, що генерація дислокацій дислокаційними джерелами призводить до сильного деформаційного зміцнення кристалітів, а вихід дислокацій з кристалу через його поверхню – до швидкого досягнення рівноваги між цими двома кінетичними процесами. Зроблено висновок про те, що в тонких кристалітах вже на ранній стадії їх пластичної деформації спостерігається сильне “виснаження” деформаційного зміцнення.

Слід відмітити, що перехід від пружної до пластичної в одношарових плівках Cr, Mo, Fe і Ni фіксується при $\varepsilon_{l_{пер}} \cong 0,15; 0,22; 0,30$ та $0,16\%$, відповідно, що кількісно узгоджується з експериментальними (табл.1.2) та розрахунковими (див., наприклад, [129]) результатами. У той же час в одношарових плівках W і Re деформація переходу лежить за межами $\varepsilon_l \cong 1\%$.

Для більшості випадків характер деформаційних залежностей опору плівок зберігається на всьому досліджуваному інтервалі товщин. На основі експериментальних даних були розраховані усереднені по деформаційному інтервалу значення γ_l в залежності від номера деформаційного циклу для плівок Mo, W, Re, Ni, Cr та Fe (табл. 3.4). Ці дані підтверджують висновок попередніх робіт [130-133] про те, що при VI – V деформаційних циклах тензочутливість однокомпонентних плівок практично не змінюється. Згідно [41], після завершення стабілізаційних циклів механізм деформаційної залежності електроопору можна пов'язати зі змінами на мікроскопічному рівні

Таблиця 3.4

Залежність КТ від номера деформаційного циклу для плівок Мо, W, Re, Ni, Cr та Fe різної товщини (в інтервалі $\Delta\varepsilon_i \cong 0-1\%$)

Нанокристал. плівки (товщина, нм)	γ_i					Полікристал. плівки (товщина, нм)	γ_i				
	I	II	III	IV	V		I	II	III	IV	V
Mo(20)/П	38,2	14,5	13,9	13,6	13,7	Ni(20)/П	13,6	7,6	5,9	5,6	5,8
Mo(40)/П	32,3	13,6	9,8	9,4	8,9	Ni(40)/П	11,2	6,2	5,8	4,0	3,8
Mo(60)/П	30,8	12,8	7,6	7,3	7,4	Ni(60)/П	10,5	5,6	3,9	3,5	3,3
Mo(90)/П	29,2	12,3	7,2	6,8	6,5	Ni(80)/П	9,4	5,8	3,8	3,0	3,1
Mo(100)/П	28,9	11,2	6,6	6,4	6,3	Ni(100)/П	8,9	4,2	3,8	2,9	2,8
W(20)/П	53,6	25,3	20,7	21,1	20,4	Cr(20)/П	12,6	5,7	4,8	3,8	3,5
W(45)/П	42,3	23,1	13,8	12,2	12,6	Cr(40)/П	11,7	5,4	3,9	3,3	3,0
W(60)/П	36,2	12,3	11,8	11,3	10,9	Cr(60)/П	10,2	5,9	3,5	3,0	2,8
W(80)/П	32,3	13,1	9,8	9,1	9,2	Cr(75)/П	8,7	3,9	3,3	2,3	2,4
W(100)/П	26,2	15,3	10,8	9,3	9,1	Cr(115)/П	6,5	4,2	3,1	2,4	2,2
Re(20)/П	26,2	16,6	9,9	9,4	9,2	Fe(20)/П	14,4	7,6	6,2	5,2	4,6
Re(50)/П	20,6	15,1	4,4	4,5	4,8	Fe(50)/П	9,8	5,2	4,2	3,6	3,2
Re(70)/П	19,3	14,8	6,3	4,6	4,5	Fe(65)/П	8,7	6,1	5,6	3,4	3,1
Re(80)/П	18,2	10,6	5,3	4,5	4,3	Fe(80)/П	7,9	4,2	3,2	3,1	3,0
Re(100)/П	16,3	8,4	4,9	4,3	4,4	Fe(100)/П	8,5	4,1	3,6	2,9	2,7

(зменшення або збільшення параметра кристалічної ґратки) або макроскопічному і мікроскопічному рівні на межі зерен або інтерфейсу (поворот і зміна розмірів зерен, поява локалізованих енергетичних рівнів, зміна концентрації і типу дефектів, залежність від деформації коефіцієнтів дзеркальності, розсіювання (проходження) на межах зерен).

Дослідження тензорезистивних властивостей двокомпонентних систем Мо і Ni, Мо і Fe та Ni і Cr, з методичної точки зору, є продовженням пошуків шляхів підвищення КТ, а застосування термостійких компонентів сприяє збільшенню інтервалу робочих температур. Як приклад в роботі [134] було проведено дослідження тензочутливості двошарових плівок Cr/Fe та інших при загальній товщині близько від 80 до 100 нм, встановлено, що в такому ж інтервалі деформацій середній КТ приймає значення від 4,0 до 5,1.

На рисунку 3.6 наведені типові деформаційні залежності для двошарових плівок Ni/Мо, Fe/Мо та Ni/Cr. В даному випадку результати, в значній мірі, вони носять аналогічний характер стосовно одношарових плівок. Подібна ситуація спостерігається і в тришарових плівках (див. рис.3.6г). Для плівкових систем Мо(20)/Ni(20)/П (див. рис.3.6а) та Ni(20)/Мо(20)/Ni(20)/П (див. рис.3.6г) перехід пружна/пластична деформація відповідно фіксується при $\varepsilon_{iner} \cong 0,22$ та $0,15$ %, що пов'язано зі збільшенням загальної товщини. У дво- і тришарових плівках на основі Cr і Ni, Мо і Fe деформація переходу лежить за межами $\varepsilon_l \cong 1$ %.

Результати, які представлені на рисунку 3.6 та в таблиці 3.5 вказують на те, що в дво- та тришарових системах величина КТ стабілізується практично вже при II-III деформаційних циклах. Вона може збільшуватись або зменшуватись у порівнянні з величиною КТ для одношарових плівок тих самих компонентів. Це пов'язано з тим, що між окремими механізмами розсіюванням електронів провідності завжди існує певна конкуренція щодо загального внеску у формування тензорезистивних властивостей плівок. Відмітимо, що збільшення величини КТ для плівкових систем свідчить про перевагу інтерфейсного розсіювання, у той час коли зменшення – зерномежевого та поверхневого.

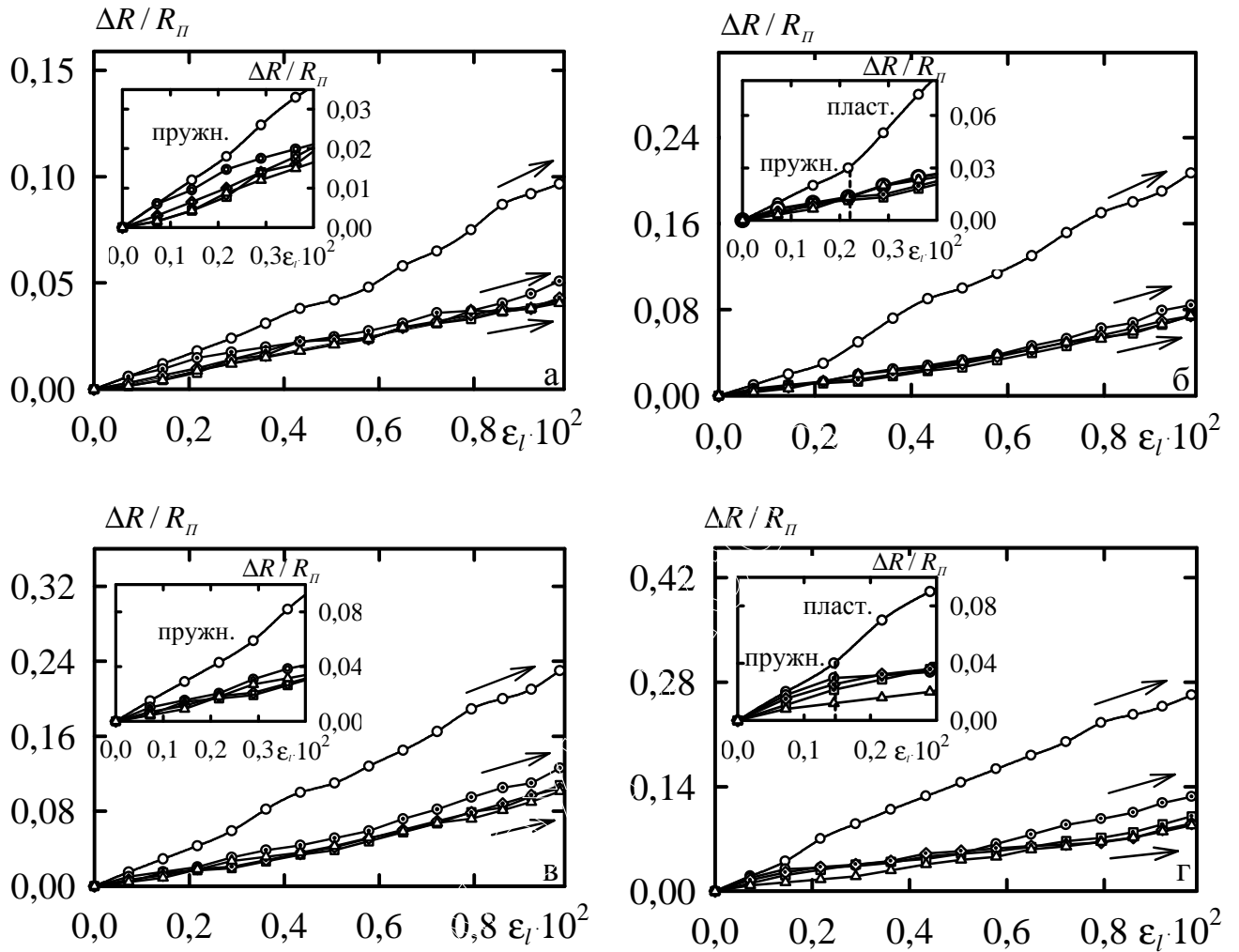


Рис.3.6. Деформаційні залежності для систем Cr(20)/Ni(20)/П (а), Mo(20)/Ni(20)/П (б), Mo(20)/Fe(20)/П (в) та Ni(20)/Mo(20)/Ni(20)/П (г). Номер деформаційного циклу: \circ – I, \odot - II, \square - III, \diamond - IV, \triangle - V

Таблиця 3.5

**Порівняння КТ для плівкових систем Ni/Mo, Fe/Mo і Ni/Cr та їх
одношарових компонентів (в інтервалі $\Delta\varepsilon_i \cong 0-1\%$)**

Плівкова система ($Me_1/Me_2/\Pi$)	Загальна товщина, нм	Коефіцієнт тензочутливості γ_i					γ_i^{Me} / γ_i	
		I	II	III	IV	V	Me_1	Me_2
Cr(20)/Ni(20)	40	9,9	4,6	4,3	4,2	4,3	0,81	1,35
Mo(20)/Ni(20)	40	20,9	8,4	7,3	7,6	7,4	1,85	0,78
Mo(20)/Fe(20)	40	23,4	12,4	9,8	9,7	9,6	1,43	0,48
Ni(20)/Mo(20)/Ni(20)	60	26,8	12,0	9,3	9,2	9,1	0,64	1,51
Ni(20)/Cr(20)/Ni(20)	60	18,6	8,7	6,9	6,8	6,6	0,53	0,88
Fe(20)/Mo(20)/Fe(20)	60	27,3	14,6	11,7	11,6	11,5	0,42	1,19

Згідно [68], порівняння величини γ_i , одношарової плівки такої ж товщини, як і трикомпонентна система, дає можливість якісно оцінити вплив механізмів розсіювання на тензочутливість плівок. Для тришарових систем на основі Cu, Cr та Sc було встановлено, що для Cr та Sc зерномежове та інтерфейсне розсіювання дають приблизно однаковий внесок у величину КТ, хоча у випадку плівок Cu роль останнього фактора менш значна.

На основі отриманих нами експериментальних даних для двокомпонентних систем (табл.3.4) та одношарових плівок (табл.3.3) можна зробити висновок про те, що для Ni, Cr та Fe зерномежове та інтерфейсне розсіювання також дають приблизно однаковий додатній внесок у величину КТ. Поряд з цим відмітимо, що згідно [135] внесок інтерфейсного розсіювання можна оцінити більш точно для однокомпонентних систем. Для систем на основі Cu автором було отримано $\Delta\gamma_i/\gamma_i \cong 7-11\%$. Як приклад для однокомпонентних тришарових систем Ni, з товщинами окремих шарів $d \cong 20$ нм, було аналогічно отримано величину $\Delta\gamma_i/\gamma_i$ близько до 5-8 %. В багатьох випадках точність вимірювання величини КТ ускладнює можливість подібної оцінки внеску інтерфейсного розсіювання.

Отже, як і передбачалося нами раніше, отримані значення γ_i [136-140] перевищили аналогічні для тензодатчиків на основі сплавів Ni-Cr і Ni-Mo [34], в окремих випадках, у декілька разів. Поряд з цим, нами було зроблено висновок про те, що одним з головних чинників, що визначає величину КТ, є загальна товщина зразків, тобто виявляється класичний розмірний ефект в тензочутливості. Хоча при переході до багатошарових систем (в нашому випадку – тришарові системи) додаткове збільшення КТ обумовлюється підвищенням ефективності інтерфейсного розсіювання.

3.2.2. Температурна залежність питомого опору та ТКО

Характер температурних залежностей опору двокомпонентних плівок на основі Ni, Cr та Fe вивчений в попередніх роботах (див., наприклад, [78,104,119]). Поряд з цим, проведення таких досліджень для систем Ni/Mo, Fe/Mo та Ni/Cr залишається актуальним, оскільки їх застосування головним чином передбачає можливість отримання термостабільності робочих характеристик чутливих елементів сенсорних пристроїв.

Як приклад на рисунку 3.7 наведені температурні залежності для плівок Mo, Ni, Cr та Fe при однаковій товщині 40 нм, на яких під час першого циклу при нагріванні можна відмітити декілька ділянок. Для плівок Mo (див. рис.3.7а) незначне зменшення питомого опору від 300 до 700 К змінюється різким спадом від 670 до 700 К, що пояснюється процесами заліковування дефектів кристалічної будови у свіжезконденсованих зразків [141], а при $T_e > 700$ К опір починає зменшуватись більш плавно внаслідок активації рекристалізаційних процесів [66]. Відмітимо, що для плівок W та Re фіксується аналогічний характер температурних залежностей. Для плівок Cr (див. рис.3.7б) початок залікування дефектів та рекристалізації фіксується при температурах близьких до 650 та 680 К. Для плівок Fe (див. рис.3.7в) та Ni (див. рис.3.7г) початок заліковування дефектів фіксується при 500 та 640 К. Слід відмітити, що при $T_e \cong 750$ К у плівках Fe спостерігається певне зростання

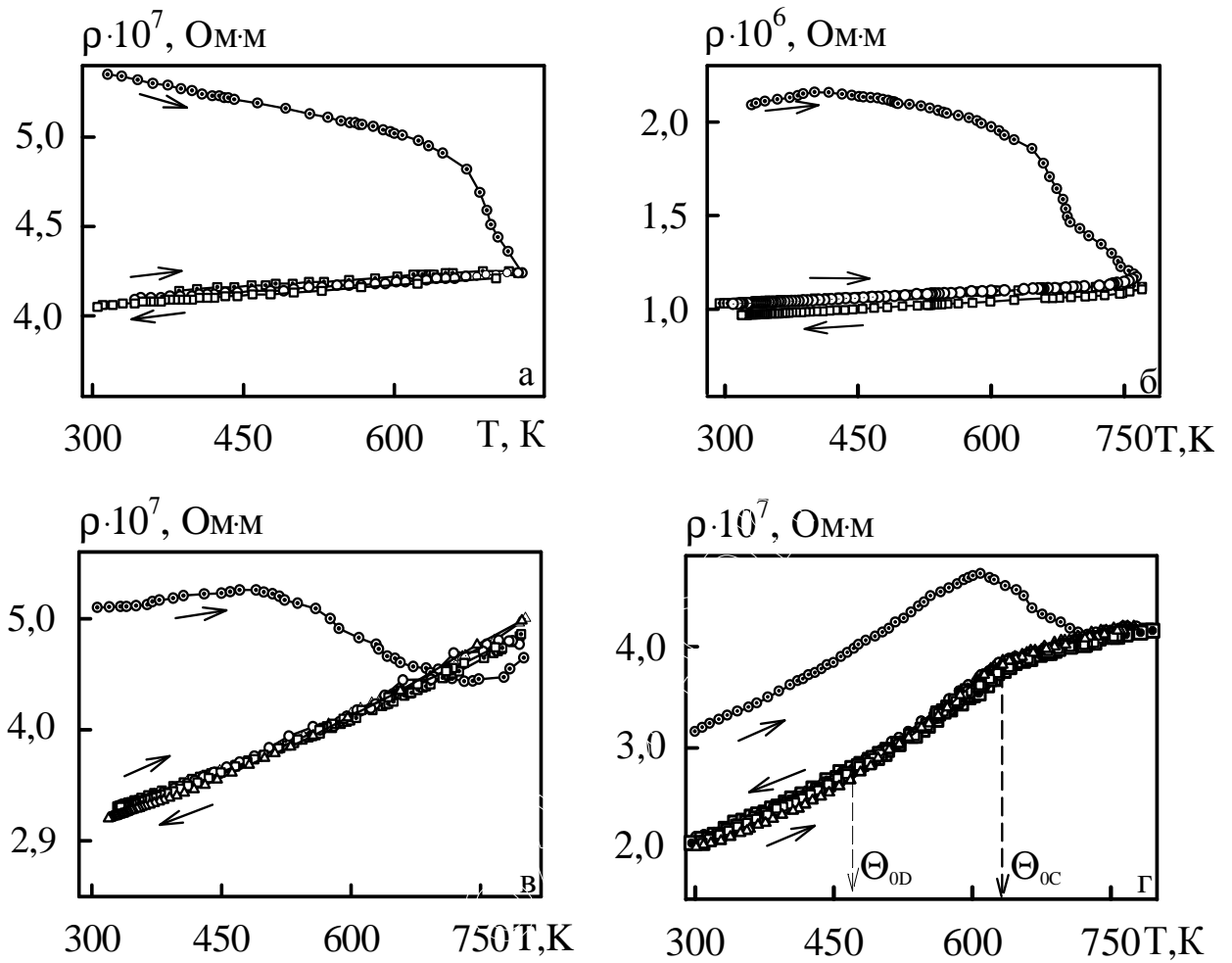


Рис.3.7. Температурні залежності питомого опору для одношарових плівок Мо (а), Сr (б), Fe (в) та Ni (г) товщиною $d \cong 40$ нм. Θ_{0D} , Θ_{0C} – температури Дебая та Кюрі для масивних зразків

питомого опору внаслідок утворення домішок (окислення). При $T_e \cong 640-730$ К у плівках Ni відбувається залікування дефектів, частково можлива рекристалізація, а далі залежність має типовий плівок d-металів характер – поступове зростання опору при збільшенні температури.

При охолодженні і протягом наступних циклів нагрівання-охолодження залежності $\rho(T)$ для термостабілізованих систем мають однаковий характер типовий для металевих плівок. Це свідчить про стабілізацію процесів заліковування дефектів кристалічної будови та рекристалізації у плівкових зразках в заданому температурному інтервалі. Слід відмітити, що для плівок Mo, у тому числі для плівок W та Re, характерна майже постійна величини ρ при зміні температури, що пов'язано з наявністю домішкових фаз.

Особливості залежностей $\rho(T)$ d-металів обумовлені наявністю d-зони, утвореної електронами незаповненої d-оболонки атома. Густина станів цієї зони в залежності від енергії має складний характер, що ускладнює прогнозування температурної залежності, особливо при підвищених температурах. В рамках моделі Мотта температурна залежність питомого опору в області низьких та проміжних температур неферромагнітних плівок виражається таким співвідношенням [66]:

$$\rho = \rho_3 + aT^2 + c^* \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 J_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (3.1)$$

де ρ_3 – залишковий питомий опір плівки;

$J_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ та Θ_D – третій інтеграл та температура Дебая для плівки (Θ_D завжди, менша Θ_{0D});

a – параметр електрон-електронної взаємодії;

c^* – ефективний параметр електрон-фононої взаємодії

У співвідношенні (3.1) доданок, пропорційний T^2 і пов'язаний з електрон-електронним розсіюванням, яке дає внесок в загальний питомий опір лише при $T < 10$ К. Отже, залежність $\rho(T)$ плівок d-металів визначається

третім доданком (3.1), пропорційним T^3 і пов'язаним з електрон-фононним (s-s)-і (s-d)-розсіюванням.

Для плівок феромагнетиків до співвідношення (3.1) долучається [66] доданок, пов'язаний електрон-магнетонним розсіюванням $\rho_m = A_0 T^2$, де A_0 – параметр електрон-магнетонної взаємодії, яка реалізується до температури Кюрі Θ_C (відмітимо, що Θ_C дещо менша Θ_{0C} для масивних зразків).

Для масивних Cr та Mo температури Дебая $\Theta_{0D} = 585$ та 470 К, відповідно, а температура Нееля $\Theta_{0N} = 310$ К (Cr) [142]. Для плівок Mo та Cr (див. рис.3.7а,б) при низьких температурах залежність $\rho(T)$ спрямляється в координатах $\rho - T^{2/3}$, а при більш високих температурах стає лінійною, що узгоджується з [66]. У плівках Ni (див. рис.3.7г) у двох температурних інтервалах $\Delta T_1 = 140 - 390$ К і $\Delta T_2 = 470 - 630$ К спостерігається проявлення електрон-магнетонної взаємодії з різними величинами параметра A_0 : в інтервалі $\Delta T_1 - A'_0 = 6,4 \cdot 10^{-13}$ Ом·м/К², а в інтервалі $\Delta T_2 - A'_0 = 10,6 \cdot 10^{-13}$ Ом·м/К². В інтервалі проміжних температур $390 - 470$ К залежність $\rho(T)$ має складний характер, що, скоріш за все, пов'язана із еволюцією доменних стінок. Температура Кюрі для плівок Fe знаходиться в інтервалі високотемпературної обробки, а характер залежностей (див. рис.3.7в) якісно узгоджується із даними роботи [104].

На рисунку 3.8 наведені залежності, отримані при охолодженні для III термостабілізаційного циклу. Вони мають типовий як для металевих плівок вигляд. Характерною ознакою цього є збільшення величини ТКО та зменшення величини питомого опору при охолодженні. Поблизу температури Кюрі Ni (див. рис.3.8а,б) спостерігається заломлення залежностей, що пов'язано з руйнуванням магнітних неоднорідностей та, як наслідок, зменшенням кількості центрів розсіювання носіїв електричного заряду. Така поведінка температурної залежності опору спостерігається і у інших випадках, коли товщина шару Ni є рівною або меншою за товщину шару Cr. Подібні ефекти спостерігаються і для системи Mo/Fe, але при більш великих температурах.

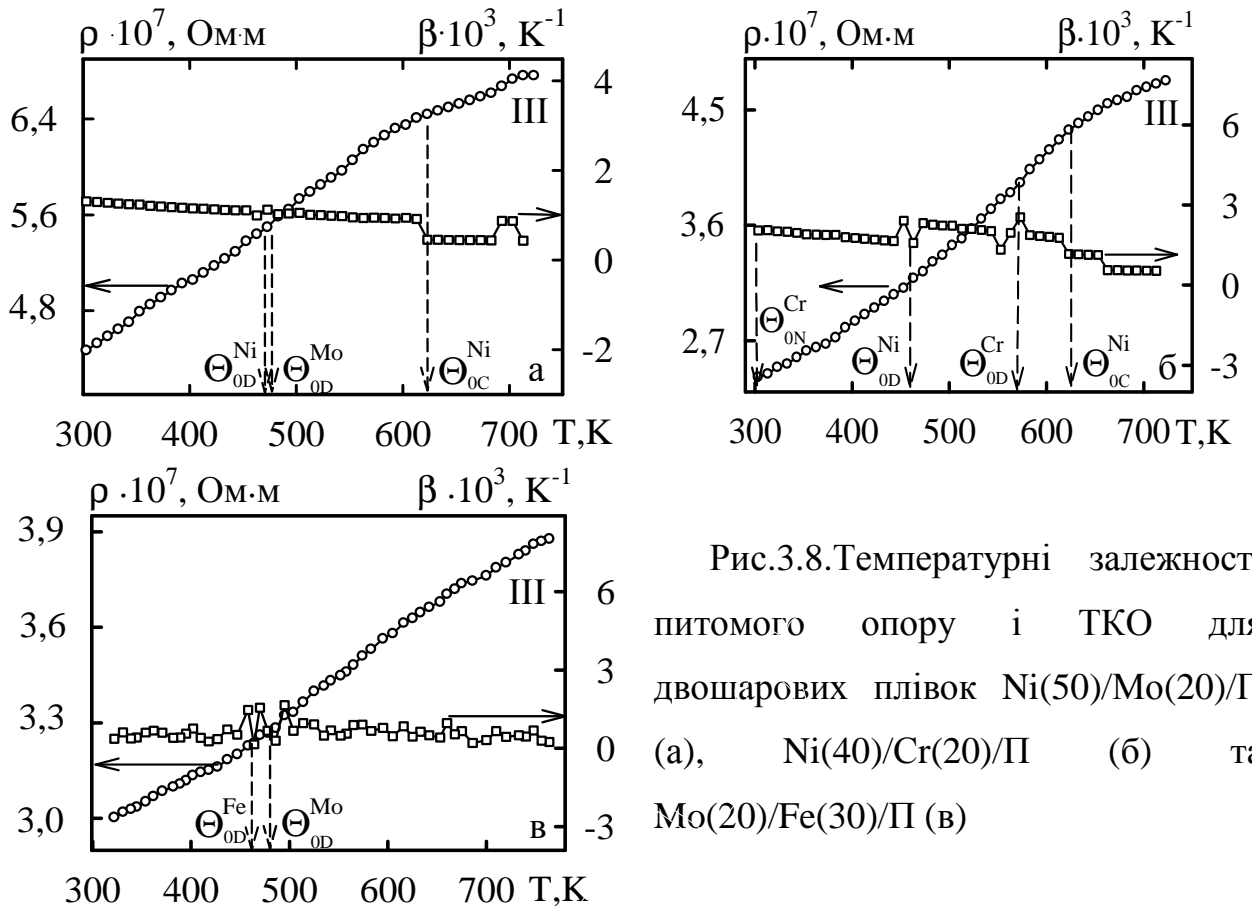


Рис.3.8. Температурні залежності питомого опору і ТКО для двошарових плівок Ni(50)/Mo(20)/П (а), Ni(40)/Cr(20)/П (б) та Mo(20)/Fe(30)/П (в)

Звертають на себе увагу такі особливості отриманих нами експериментальних результатів для ТКО плівок d-металів. Вони мають у декілька разів меншу величину ТКО порівняно з масивними зразками. Це пояснюється відносно великим питомим опором плівок.

Дослідження (див., наприклад, [143,144]) показали, що дрібнодисперсна структура, утворення домішок внаслідок взаємодії з атомами залишкової атмосфери і процеси фазоутворення в умовах взаємної дифузії атомів компонент, впливають на характер температурних залежностей питомого опору та ТКО металевих плівок.

3.3. Розмірні ефекти в коефіцієнті тензочутливості плівок Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re

На основі отриманих деформаційних залежностей проведено розрахунок усереднених по деформаційному інтервалу від 0 до 1 % значення γ_1 , розмірні

залежності яких для одношарових плівок Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re наведені на рисунку 3.9. Шляхом екстраполяції на нескінченну товщину була визначена величина γ_{lg} та встановлено, що для плівок Mo, W та Re вона дорівнює 5,8, 8,6 і 3,8 одиниць, відповідно; для плівок Ni, Fe і Cr – 2,3, 2,4 та 2,1 одиниць. На основі даних [61], була визначено величина КТ для масивних зразків (дротів). Для плівок Mo та W відношення $\gamma_{lg} / \gamma_{l0}$ становить близько до 3,4 та 5,8 одиниць, а для плівок Ni та Fe – близько до 1,8 та 2,0 одиниць.

Аналогічно розглянутому вище випадку на основі розмірних залежностей (див. рис.3.9в,г) визначається величина ρ_g , яка в плівках Mo, W, Cr та Re була більшою від 2,5 до 3 разів порівняно з величиною ρ_0 для масивних зразків [142], при температурі 293 К. В плівках Ni та Fe ця відміна має величину близько 2. Відношення ρ_0 / ρ_g дало можливість визначити значення, які приймає функція зерномежевого розсіювання $f(\alpha)$ електронів провідності у свіжезконденсованих плівкових зразках.

Розмірні залежності у величині ТКО (див. рис.3.9д,е), отримані при кімнатній температурі, дали змогу визначити величини β_g , подібно до розглянутих вище випадків. Для плівок W, Re, Mo, Cr, Fe та Ni вони відповідно становили $0,35 \cdot 10^{-3}$, $0,4 \cdot 10^{-3}$, $0,5 \cdot 10^{-3}$, $1,6 \cdot 10^{-3}$, $2,2 \cdot 10^{-3}$ та $2,6 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹. Після порівняння з величиною β_0 для масивних зразків [142] при температурі 293 К було отримано значне розходження для плівок Mo, W та Re, або різницю від 1,4 до 2,6 разів для плівок Cr, Ni та Fe.

Таким чином, дослідження електрофізичних властивостей металевих плівок показують, що величини їх КТ та питомого опору виявляється у декілька разів більшими, ніж для масивних зразків. Поряд з цим для величини ТКО фіксується протилежна ситуація. Це відбувається внаслідок характерного проявлення розмірних ефектів в електрофізичних властивостях, а також пов'язано з більш низькою якістю структури плівок. Як правило кристаліти останніх містять велику кількість різного роду дефектів будови, можуть належати різним фазам та інше.

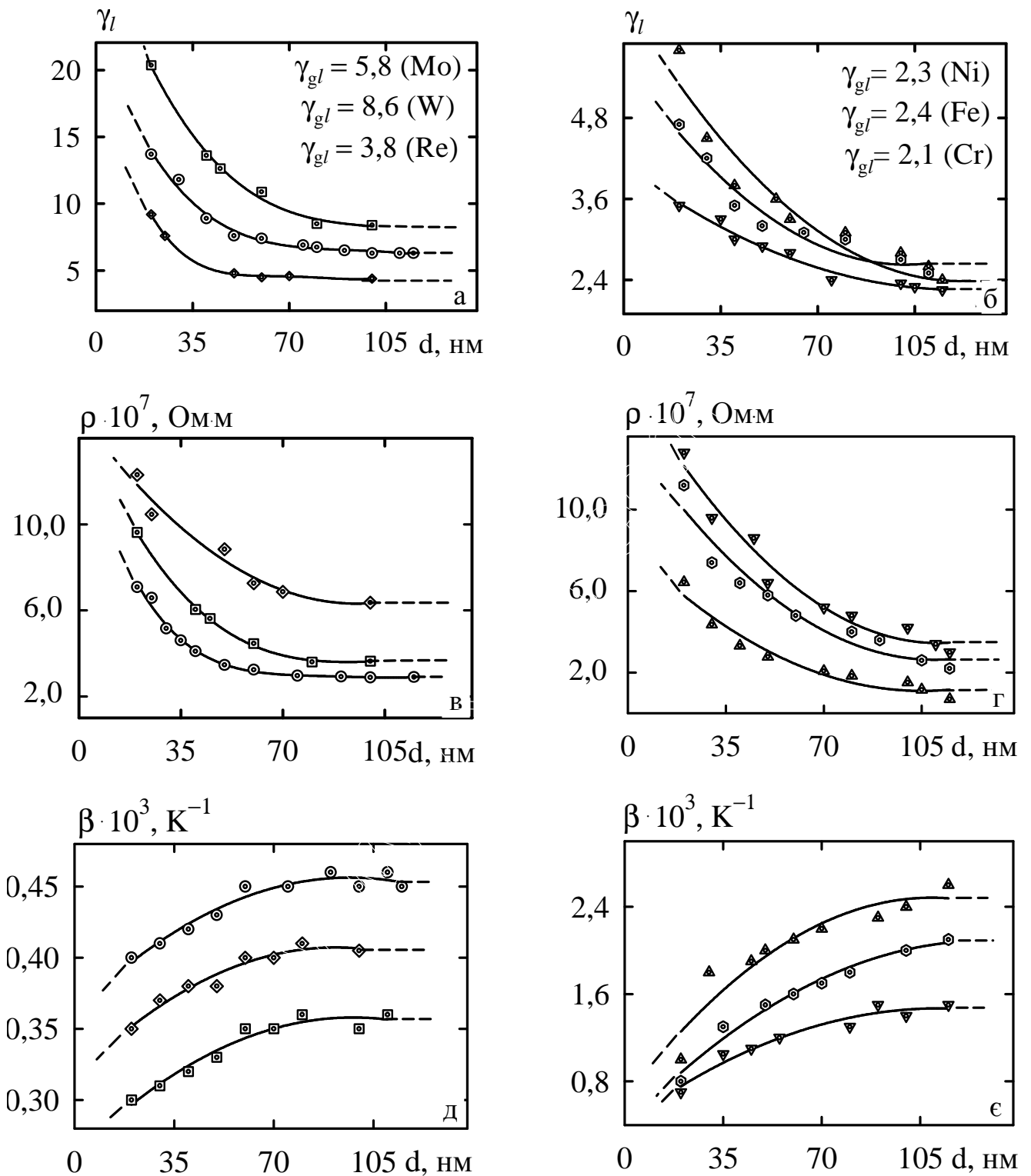


Рис.3.9. Розмірні залежності коефіцієнта поздовжньої тензочутливості (а,б), питомого опору (в,г) та ТКО (д, е) для плівок: \circ – Mo, \square – W, \diamond – Re, ∇ – Cr, \triangle – Ni та \odot – Fe

На основі лінеаризованого співвідношення ТТП (1.4) нами проаналізовано [52a] питання про роль об'ємного, поверхневого та зерномежевого розсіювання електронів в тензорезистивних властивостях одношарових плівок при пружній та пластичній деформації. Результати розрахунків λ_0 та λ_g в дифузійному наближенні ($p=0$), $\Delta\lambda_g$ при деформації та R наведені в таблиці 3.6. Слід відмітити, що особливість цих розрахунків полягає в тому, що величини λ_0 та λ_g визначаються як середні на всьому досліджуваному інтервалі товщин, у той час коли величини $\Delta\lambda_g$ та R розраховуються окремо для кожного плівкового зразка. Слід відмітити, що отримані таким чином величини λ_0 для плівок Cr, Ni та Fe задовільно відповідають даним попередніх робіт (див, наприклад, [41, 79]). У випадку плівок тугоплавких металів дані також узгоджуються з результатами більш ранніх робіт (див, наприклад, [87, 90]).

Аналіз цих даних указує на те, що основний внесок в тензочутливість плівок дає зерномежеве та об'ємне розсіювання електронів (про це говорить відносно велике значення величини R). Характер останнього по суті не залежить від механізму деформації, оскільки відмінність величин λ_0 та λ_g при пружній і пластичній деформації знаходиться в межах точності їх визначення, що пояснюється практичною відсутністю деформації в об'ємі кристалітів. Таким чином, зменшення прозорості меж зерен при пластичній деформації та збільшення ролі зерномежевого розсіювання призводить до збільшення R .

Як відмічалось раніше, наприклад, у роботі [78], у нетермостабілізованих плівках Cr не завжди вдається отримати подібний характер розмірних залежностей, особливо для питомого опору. Це пов'язано з тим, що плівкові зразки як правило сильнодисперсні та немоноблочні за товщиною. При збільшенні товщини плівок можуть бути отримані значні розходження експериментальних даних, що пов'язано зі зменшенням розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях плівки.

Таблиця 3.6

**Тензочутливість і параметри електроперенесення плівок Мо, W, Fe, Cr, Ni
та Re в області пружної і пластичної деформації**

Плівка (товщина, нм)	Пружна деформація					Пластична деформація				
	γ_i	$\lambda_0(1-p)$, нм	λ_g , нм	$\Delta\lambda_g$, нм	R	γ_i	$\lambda_0(1-p)$, нм	λ_g , нм	$\Delta\lambda_g$, нм	R
Mo(20)	7,6					13,7				
Mo(60)	5,7	40	13,8	-0,1	0,24	7,4	38	13,1	-0,2	0,30
Mo(100)	5,6					6,3				
W(20)	9,6					16,4				
W(60)	7,2	37	13,5	-0,1	0,24	10,9	36	12,9	-0,2	0,31
W(100)	5,9					9,1				
Re(20)	5,7					9,2				
Re(50)	4,2	43	15,4	-0,1	0,22	4,8	41	14,3	-0,1	0,30
Re(80)	4,0					4,5				
Ni(20)	4,5					5,8				
Ni(60)	3,0	39	23,1	-0,1	0,22	3,3	37	21,9	-0,1	0,27
Ni(100)	2,7					2,8				
Fe(20)	3,6					4,6				
Fe(50)	2,9	36	21,4	-0,1	0,22	3,2	34	19,7	-0,1	0,27
Fe(80)	2,8					3,0				
Cr(20)	3,1					3,5				
Cr(40)	2,7	58	22,9	-0,1	0,23	3,0	55	21,5	-0,1	0,29
Cr(60)	2,6					2,8				

Слід відмітити, що для плівок Cr та Re відповідно фіксуються менші величини КТ у порівнянні з плівками Ni та Mo. У цих випадках визначальною залишається величина початкового питомого опору. При збільшенні останньої, як правило, спостерігається зменшення величини КТ. Для виключення подібної ситуації можна розглядати абсолютну зміну питомого опору при деформації. Відмітимо, що саме такий підхід до вивчення тензорезистивних властивостей плівкових матеріалів на основі d-металів застосовується вперше. Отже, для подальшого розвитку уявлень про тензоефект виникає необхідність у вивченні чутливості питомого опору плівок до деформації.

3.4. Чутливість питомого опору до деформації

Для визначення внесків окремих механізмів розсіювання електронів у величину КТ та чутливості питомого опору плівок до деформації скористаємось наступним підходом. Згідно [67,68], питомий опір одношарової плівки обумовлений об'ємним розсіюванням електронів на фононах і дефектах (ρ_0), на зовнішніх поверхнях плівки (ρ_d) та на межах зерен (ρ_{gb}), то, вважаючи внесок цих механізмів адитивним, можна записати

$$\rho = \rho_0 + \rho_{gb} + \rho_d = \rho_g + \rho_d \quad (3.2)$$

де $\rho_0 + \rho_{gb} = \rho_g = \lim_{d \rightarrow \infty} \rho$.

Виходячи із співвідношення (3.2) та, враховуючи те, що $\gamma_l^\rho = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\varepsilon_l}$,

автори отримують:

$$\gamma_l^\rho = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho_0}{\partial \varepsilon_l} + \frac{\partial \rho_{gb}}{\partial \varepsilon_l} + \frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l} \right). \quad (3.3)$$

Після домноження лівої та правої частини співвідношення (3.3) на величину ρ та відокремлення доданків з множниками ρ_0 , ρ_{gb} і ρ_d вираз (3.3)

перетворюється до вигляду

$$\gamma_l^\rho \rho = \gamma_{l0}^\rho \rho_0 + \gamma_{lgb}^\rho \rho_{gb} + \gamma_{ld}^\rho \rho_d = \gamma_{lg}^\rho \rho_g + \gamma_{ld}^\rho \rho_d. \quad (3.3')$$

При експериментальному вивченні тензоефекту необхідно мати на увазі, що величина γ_l^ρ зразка визначається двома множниками – початковим питомим опором (ρ) та чутливістю питомого опору до деформації ($S^\rho = \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l}$):

$$\gamma_l^\rho = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} = \frac{S^\rho}{\rho}. \quad (3.4)$$

Відмітимо, що між величинами ρ та S^ρ існує певна конкуренція щодо внеску у загальну величину γ_l^ρ . Якщо величини КТ та питомого опору є розмірно залежними, то величина S^ρ буде також мати подібну залежність.

На основі співвідношення (3.3) можна отримати правило адитивності для чутливості до деформації:

$$S^\rho \cong S_0^\rho + S_{gb}^\rho + S_d^\rho = S_g^\rho + S_d^\rho, \quad (3.5)$$

де індекси адитивних доданків чутливості до деформації S^ρ аналогічні до позначень у співвідношенні (3.2).

Співвідношення для S_d^ρ та S_{gb}^ρ будуть мати наступний вигляд:

$$S_d^\rho = \frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l} = \gamma_l^\rho \rho - \gamma_{lg}^\rho \rho_g \quad \text{та} \quad S_{gb}^\rho = \frac{\partial \rho_{gb}}{\partial \varepsilon_l} = \gamma_{lg}^\rho \rho_g - \gamma_{l0}^\rho \rho_0, \quad (3.6)$$

де $\gamma_{lg}^\rho = \lim_{d \rightarrow \infty} \gamma_l^\rho$, а у якості ρ_0 и γ_{l0}^ρ можна взяти питомий опір та КТ для масивних полікристалів (дроти, пластини, стрічки).

Відмітимо, що на основі виразу (3.3) було отримано [67,68] правило

адитивності для коефіцієнта тензочутливості:

$$\gamma_i^\rho = \frac{\rho_0}{\rho} \gamma_{i0}^\rho + \frac{\rho_{gb}}{\rho} \gamma_{igb}^\rho + \frac{\rho_d}{\rho} \gamma_{id}^\rho, \quad (3.7)$$

де ρ_0/ρ , ρ_{gb}/ρ , ρ_d/ρ – статистична вага внеску кожного з механізмів розсіювання.

Формули для γ_{id}^ρ та γ_{igb}^ρ мають вигляд [67,68]:

$$\gamma_{id}^\rho = \frac{\gamma_i^\rho \rho - \gamma_{ig}^\rho \rho_g}{\rho_d} \quad \text{та} \quad \gamma_{igb}^\rho = \frac{\gamma_{ig}^\rho \rho_g - \gamma_{i0}^\rho \rho_0}{\rho_{gb}}. \quad (3.8)$$

У таблиці 3.7 наведені результати розрахунків адитивних складових величин γ_i^ρ та S^ρ для одношарових плівок Mo, W, Re, Ni, Fe та Cr, здеформованих в області пружної деформації.

Величини доданків γ_{i0}^ρ та γ_{id}^ρ для плівок Ni, Fe та Re більші, ніж для плівок Mo, W та Cr. Внесок об'ємного розсіювання у величину γ_i^ρ для плівок Mo, W та Cr найменший. Проте, в останніх, значно більшою виявляється величина множника доданка γ_{igb}^ρ . Чисельний розрахунок величини γ_{id}^ρ показав, що при зменшенні товщини всіх плівок вона збільшується, тому враховуючи зменшення множників γ_{igb}^ρ , основний внесок у величину γ_i^ρ буде за поверхневим розсіюванням електронів. При збільшенні товщини спостерігається протилежна тенденція – збільшення множників доданків пов'язаних з зерномежевим та об'ємним розсіюванням електронів провідності.

Разом з цим, отримана розмірна залежність γ_{id}^ρ також підтверджує висновки попередніх робіт про те, що абсолютна величина γ_i^ρ визначається в основному додатним внеском доданка пов'язаного із зерномежевим розсіюванням, та починаючи із великих товщин – від'ємним внеском доданка пов'язаного із поверхневим розсіюванням, що і спричиняє монотонне зменшення КТ при збільшенні товщини.

Таблиця 3.7

Внесок зерномежевого і поверхневого розсіювання електронів

у величину γ_l^ρ та S^ρ

Плівка	d, нм	$\frac{\rho_0}{\rho}$	$\frac{\rho_{gb}}{\rho}$	$\frac{\rho_d}{\rho}$	γ_{ld}^ρ	γ_{lgb}^ρ	$S_d^\rho \cdot 10^7$, Ом·м/%	$S_{gb}^\rho \cdot 10^7$, Ом·м/%
Mo	20	0,08	0,55	0,37	21,02	4,66	22,2	2,4
	60	0,15	0,74	0,11	9,38		9,6	
	75	0,16	0,75	0,09	7,42		6,6	
	100	0,16	0,76	0,08	4,39		3,7	
W	20	0,07	0,48	0,45	33,27	7,82	34,6	4,9
	45	0,09	0,65	0,26	22,71		24,0	
	70	0,15	0,74	0,11	7,25		3,7	
	100	0,14	0,75	0,11	5,36		2,7	
Re	20	0,21	0,41	0,38	14,75	-	21,6	-
	50	0,26	0,50	0,24	3,29		5,8	
	80	0,31	0,60	0,09	-1,96		-1,1	
Ni	20	0,16	0,18	0,66	6,07	4,59	16,8	0,5
	50	0,29	0,32	0,39	4,21		4,0	
	80	0,36	0,39	0,25	4,42		2,1	
	115	0,42	0,47	0,11	2,98		0,4	
Fe	20	0,15	0,16	0,69	4,19	1,19	9,9	1,3
	60	0,28	0,33	0,39	2,63		1,8	
	90	0,35	0,39	0,26	3,14		1,2	
	110	0,44	0,50	0,06	5,07		0,3	
Cr	20	0,06	0,34	0,60	2,92	0,44	5,2	1,7
	50	0,09	0,48	0,43	2,60		2,4	
	80	0,10	0,66	0,34	1,92		1,1	
	110	0,32	0,36	0,32	1,86		0,9	

Згідно даних таблиці 3.7 можна зробити висновок про те, що подібно до величини γ_l^p , розмірна залежність S^p також додатком пов'язаним із зерномежовим розсіюванням S_{gb}^p . Для плівок Mo, W та Re величина S_g^p відповідно становить $6,3 \cdot 10^{-7}$, $11,5 \cdot 10^{-7}$ та $12,4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м/%, у той час коли для плівок Ni, Fe та Cr були отримані відповідні величини – $1,0 \cdot 10^{-7}$, $1,7 \cdot 10^{-7}$ та $2,8 \cdot 10^{-7}$ Ом·м/%. Отже, чутливість питомого опору до деформації для дрібнодисперсних плівок Mo, W та Re має значно більшу величину, ніж для плівок Ni, Fe та Cr.

Слід відмітити, що окремою задачею залишається визначення внеску інтерфейсного розсіювання у величину КТ для багат шарових плівок. Вирішення останньої здійснювалось у попередніх роботах [68,78-80,135], аналіз яких показав, що на сьогодні залишається можливість проведення лише якісної оцінки цього типу розсіювання.

При переході від пружної (квазіпружної) до пластичної деформації фіксується збільшення чутливості питомого опору до деформації близько до 2-3 разів. Дані таблиці 3.8 ілюструють цю особливість на прикладі одношарових плівок Mo, Ni, Cr, Fe, дво- і тришарових систем Mo/Ni і Ni/Mo/Ni. Відзначимо, що величина чутливостей питомого опору до деформації була розрахована в точках, симетричних щодо межі переходу від пружної до пластичної деформації. Для всіх трьох тензорезистивних величин спостерігаються розмірні залежності. Слід відмітити, що величина \mathcal{E}_{Inep} монотонно зменшується при зростанні загальної товщини плівки, хоча для плівок Fe фіксується зворотній розмірний ефект. Було визначено, що для плівок Mo, Ni та Cr нескінченної товщини її асимптотична величина наближається до 0,05 - 0,07 %. Відмітимо, що у субмікронних та мікронних металевих плівках перехід від пружної до пластичної деформації відповідно фіксується близько до 0,10 та 0,05 % (див., наприклад, [51-55]).

Як було відмічено раніше, макроскопічний підхід дає лише якісне узгодження з експериментом. Для досягнення більш високого ступеня відповідності необхідно скористатись підходом, згідно якого враховується

Таблиця 3.8

Порівняння чутливостей питомого опору плівок до деформації при пружній та пластичній деформації (в інтервалі $\Delta\varepsilon_l \cong 0-1\%$)

Плівка (товщина, нм)	$\varepsilon_{lнер}$, %	$S^p \cdot 10^7$, Ом·м/%		$\frac{S_{пл.}^p}{S_{пр.}^p}$
		пружна деформація	пластична деформація	
Mo(20)	0,22	33,8	60,8	1,8
Mo(60)	0,15	21,2	27,6	1,3
Mo(100)	0,08	7,8	16,4	2,1
Ni(20)	0,29	17,5	22,8	1,3
Ni(50)	0,15	4,5	5,4	1,2
Ni(115)	0,08	1,1	1,6	1,5
Cr(20)	0,15	12,1	19,4	1,6
Cr(50)	0,15	6,3	13,7	2,2
Cr(100)	0,08	3,3	8,2	2,5
Fe(20)	0,29	11,4	15,9	1,4
Fe(60)	0,30	3,5	6,7	1,9
Fe(110)	-	1,8	-	-
Mo(20)/Ni(20)	0,22	22,3	46,8	2,1
Mo(20)/Ni(30)	0,22	17,9	41,2	2,3
Ni(20)/Mo(20)/Ni(20)	0,15	23,6	54,3	2,3

деформаційна залежність параметрів електроперенесення. Відомо [41, 42, 68-70], що це було реалізовано у напівфеноменологічній моделі для КТ. Розглянемо отримані нами результати при її апробації для двошарових систем на основі Ni, Mo, Fe і Cr.

3.5. Урахування внеску деформаційних ефектів у величину КТ

Використовуючи результати для одношарових плівок Mo, Ni, Fe та Cr, було проведено порівняння за співвідношенням (1.10) експериментальних та розрахункових даних для \mathcal{Y}_l двошарових систем Ni/Mo і Mo/Ni, Fe/Mo і Mo/Fe, Cr/Ni і Ni/Cr, отриманих у рамках напівфеноменологічної моделі з урахуванням деформаційних ефектів.

Таблиця 3.9, рисунок 3.10 та дані роботи [146] дають уявлення про величину i деформаційну та розмірну залежність параметрів електроперенесення, тензорезистивних характеристик та похідних, для одношарових плівок Mo, Ni та Fe. Особливо відмітимо відміну в поведінці величини λ_0 при деформації. Мова йде про те, що в плівках Mo λ_0 зменшується, у той час, як у плівках Ni та Fe спостерігається її збільшення, що і обумовлює відмінність знаку деформаційних коефіцієнтів СДВП. Таку особливість можна пояснити тільки при допущенні, що в плівках Ni і Fe деформація спричиняє прискорення електронів, що може бути пов'язано з виникненням своєрідного електронного «вітру» та потоку вакансій, а у плівках Mo ці ефекти перекриваються ефективним зерномежовим розсіюванням. У всіх трьох зразках фіксується зменшення коефіцієнтів p (табл.3.9) та r (рис.3.10).

Розкладемо похідні $\frac{d \ln k}{d \ln p}$ та $\frac{d \ln m}{d \ln r}$:

$$\frac{d \ln k}{d \ln p} = \frac{\lambda_0 \cdot p}{d} \cdot \frac{d\left(\frac{d}{\lambda_0}\right)}{dp} = \frac{\lambda_0 \cdot p}{d} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{dd}{dp} - \frac{d}{\lambda_0^2} \cdot \frac{d\lambda_0}{dp} \right) = \frac{p}{dp} \cdot \left(\frac{dd}{d} - \frac{d\lambda_0}{\lambda_0} \right);$$

Таблиця 3.9

**Параметри електроперенесення і тензорезистивні характеристики плівок
Mo, Ni та Fe при пластичній деформації**

	Параметри електроперенесення (300 К)		Тензорезистивні характеристики (300 К)		
	$\varepsilon_l = 0\%$	$\varepsilon_l = 1\%$	$\eta_{\lambda,l}$	η_{pl}	$\frac{d \ln k}{d \ln p}$
Mo	$p = 0,06$ $\lambda_0(1-p) = 41 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 44 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,12$	$p = 0,05$ $\lambda_0(1-p) = 40 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 42 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,11$	4,5	16,4	-0,20
Ni	$p = 0,10$ $\lambda_0(1-p) = 38 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 43 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,47$	$p = 0,06$ $\lambda_0(1-p) = 41 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 44 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,44$	-2,3	41,2	0,18
Fe	$p = 0,10$ $\lambda_0(1-p) = 37 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 41 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,42$	$p = 0,07$ $\lambda_0(1-p) = 43 \text{ нм}$ $\lambda_0 = 46 \text{ нм}$ $\frac{\beta_g}{\beta_0(\varepsilon=0)} = 0,40$	-12,7	27,5	0,46

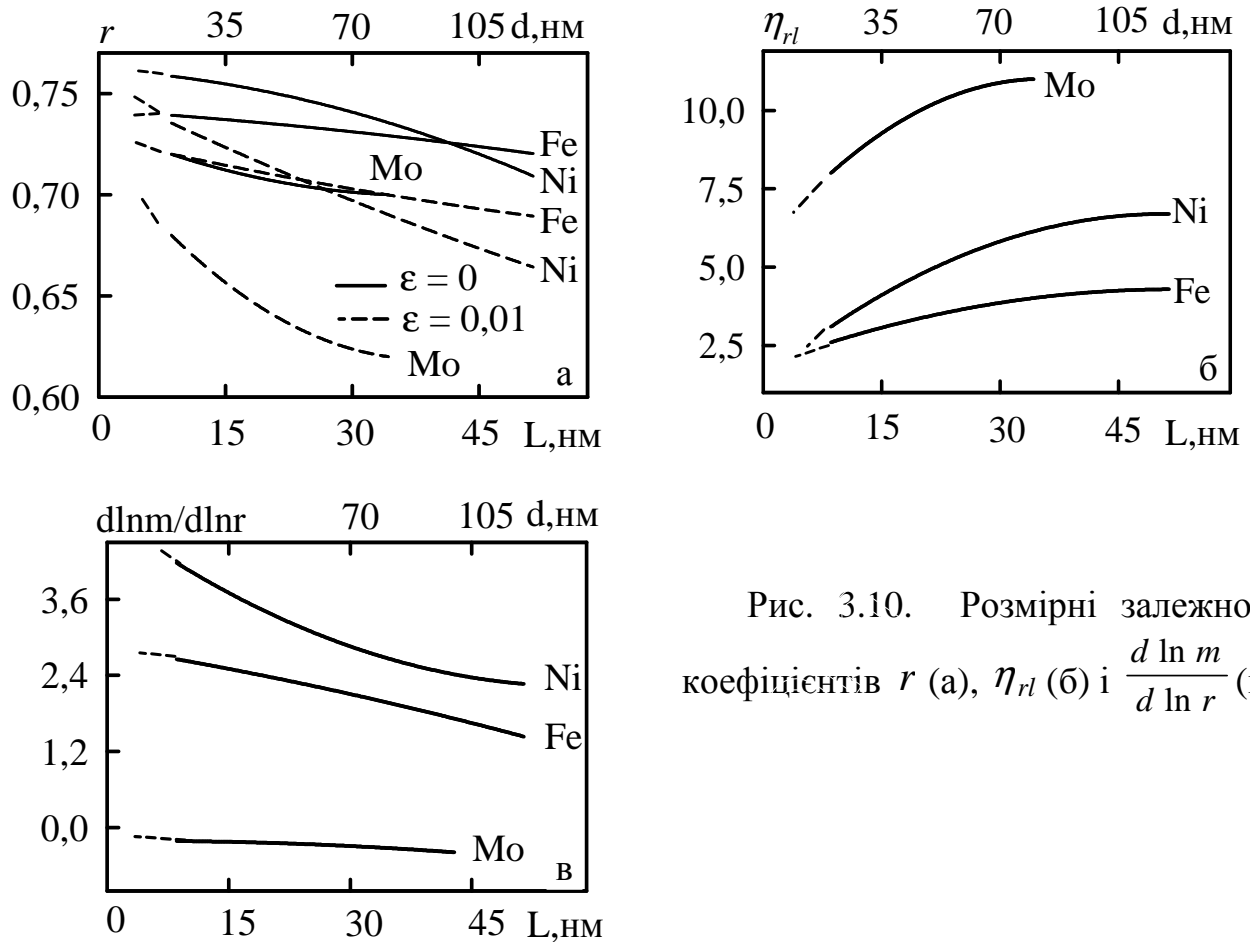


Рис. 3.10. Розмірні залежності коефіцієнтів r (а), η_{rl} (б) і $\frac{d \ln m}{d \ln r}$ (в)

$$\frac{d \ln m}{d \ln r} = \frac{\lambda_0 \cdot r}{L} \cdot \frac{d\left(\frac{L}{\lambda_0}\right)}{dr} = \frac{\lambda_0 \cdot r}{L} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_0} \cdot \frac{dL}{dr} - \frac{L}{\lambda_0^2} \cdot \frac{d\lambda_0}{dr} \right) = \frac{r}{dr} \cdot \left(\frac{dL}{L} - \frac{d\lambda_0}{\lambda_0} \right). \quad (3.9)$$

Звідси витікають наступні умови:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta k}{\Delta p} > 0 \quad \text{за умови} \quad \frac{\Delta \lambda_0}{\lambda_0} < \frac{\Delta d}{d} \quad \text{або} \quad \frac{\Delta k}{\Delta p} < 0 \quad \text{при} \quad \frac{\Delta \lambda_0}{\lambda_0} > \frac{\Delta d}{d}; \\ \frac{\Delta m}{\Delta r} > 0 \quad \text{за умови} \quad \frac{\Delta \lambda_0}{\lambda_0} < \frac{\Delta L}{L} \quad \text{або} \quad \frac{\Delta m}{\Delta r} < 0 \quad \text{при} \quad \frac{\Delta \lambda_0}{\lambda_0} > \frac{\Delta L}{L}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Встановлені нерівності дозволяють якісно аналізувати зміну величини λ_0 (або λ_g) при зміні умов розсіювання на поверхні плівки (характеризується величиною Δp) та на межі зерен (характеризується величиною Δr) в умовах

поздовжньої деформації плівки, хоча при більш детальному аналізі можна переконатись, що фізичний зміст мають тільки нерівності $\frac{\Delta k}{\Delta p} < 0$ і $\frac{\Delta m}{\Delta r} < 0$.

Таким чином, від'ємний знак похідної $\frac{d \ln m}{d \ln r}$ (див. рис.3.10в) вказує на те, що швидкість зміни середнього розміру кристалітів може відставати від швидкості зміни СДВП електронів в об'ємі. Разом з цим, в більшості випадків плівки Mo, отримані в наших умовах, мали ультрадисперсну будову, що можливо і обумовлює подібну ситуацію із зміною знаку даної похідної.

Слід відмітити, що згідно [147] значення коефіцієнта зерномежевого розсіювання, а отже і коефіцієнта проходження межі зерна також фактично не залежить від СДВП електронів провідності в об'ємі плівки, при $\lambda_0 > 40$ нм. Однак, зменшення розміру кристалітів призводить до впливу їх меж на загальну СДВП і, як наслідок, на залежність параметрів електроперенесення від середнього розміру зерен (див. рис. 3.10а). У своїй роботі [148] авторами було здійснено точний розв'язок квантово-механічної задачі про проходження струму через межу розділу кристалітів, та встановлено, що коли на поверхні розділу кристалітів переважає дифузне розсіювання електронів вперед (імовірність розсіювання електрона вперед більше 0,5 [148]), то електрон гальмується. Це призводить до утворення об'ємного заряду, електричне поле якого перешкоджає подальшому руху носіїв заряду. Також цими авторами робиться висновок про те, що зерномежевий опір не залежить від величини СДВП в об'ємі.

Поряд з цим, у роботі [90] було відмічено, що величина $|\Delta \lambda_0|$ може бути близькою як для масивних зразків так і для плівок при $d \rightarrow \infty$, а зміна знаку, на наш погляд, пояснюється суттєвим впливом зерномежевого розсіювання. Хоча, виконання нерівності $\Delta \lambda_0 > 0$ у першому випадку свідчить про те, що збільшення λ СДВП в об'ємі може відбуватися за рахунок збільшення розмірів кристалітів при пружній деформації. Оскільки при пластичній деформації вважається, що $\Delta L \cong 0$, тоді згідно (3.10) існує можливість виконання нерівностей $\Delta \lambda_0 > 0$ або

$\Delta\lambda_0 < 0$. Отже, в даному випадку рівноможливим залишаються обидва випадки – як зменшення так і збільшення величини СДВП електронів в об'ємі.

В роботі [147] запропоновано адитивне розкладення для величини λ_0 ферромагнітних плівок за доданками, пов'язаними з різними механізмами розсіювання електронів. Тоді при пружній деформації правомірним буде вираз:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_0 + \Delta\lambda_0 + \Delta\lambda_{gb} + \Delta\lambda_d, \quad (3.11)$$

де λ – СДВП електрона у плівковому зразку; $\Delta\lambda_0$, $\Delta\lambda_0$, $\Delta\lambda_{gb}$, $\Delta\lambda_d$ – зміна при деформації величини СДВП, пов'язаних з розсіюванням на фононах, дефектах кристалічної будови, межах зерен та поверхні плівки, відповідно.

Аналогічно з [147] можна зробити висновок про те, що величина $\Delta\lambda_0$ буде найменшою у порівнянні з усіма складовими, що входять у співвідношення (3.11). При малих значеннях товщини переважатиме поверхневе розсіювання електронів, отже $\Delta\lambda$ буде визначатись величиною $\Delta\lambda_d$. При подальшому збільшенні товщини у полікристалічних плівках головними будуть зерномежеве та об'ємне розсіювання електронів провідності. При збільшенні розміру кристалітів величина $\Delta\lambda_{gb}$ буде зменшуватись, доки величина $\Delta\lambda_0$ не стане переважною.

Оскільки плівки Ni та Fe є ферромагнітними, то у співвідношенні (3.11) потрібно врахувати ще один доданок пов'язаний з електрон-магнетонною взаємодією ($\Delta\lambda_{e-m}$). В такому випадку необхідно розглянути їх магнітодеформаційні властивості – дослідження тензорезистивних властивостей у магнітних полях.

Експериментальні дослідження [134,140,149] показали, що в перпендикулярному до напрямку деформації магнітному полі фіксується збільшення КТ, а в поперечному магнітному полі – зменшення його величини. Це можливо пов'язано зі зміною орієнтації доменної структури в напрямку магнітного поля та додатковим електрон-магнетонним розсіюванням електронів. Також встановлено, що при збільшенні товщини плівки вплив магнітного поля

на величину КТ зменшується. Поряд з цим, результати більш ранніх досліджень [150] впливу перпендикулярного магнітного поля на величину питомого опору плівок показали, що найбільша чутливість до напруженості магнітного поля фіксується для феромагнітних плівок з нульовим коефіцієнтом дзеркальності ($p = 0$, дифузійне розсіювання). Така величина p як правило характерна для ультрадисперсних плівок. Отже, останні дані свідчать про наявність розмірних залежностей для параметрів електроперенесення плівок перехідних феромагнітних d-металів, що може являти собою окремий напрям досліджень при вивченні магнітодеформаційних властивостей плівкових матеріалів.

Апробація теоретичної моделі тензочутливості (1.10) показала, що при врахуванні деформаційних ефектів спостерігається кількісне узгодження розрахункових і експериментальних даних для систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/Ni, Fe/Mo і Mo/Fe. Для порівняння в таблиці 3.10 також представлені розрахункові значення величини γ_l , отримані на основі феноменологічної моделі без врахування деформаційних коефіцієнтів (коли двошаровий плівковий зразок можна розглядати як біпластину). Товщини шарів у системах були підібрані таким чином, щоб забезпечити відповідне концентраційне відношення близьке до 4:1, 3:1, 2:1 та 1:1. За результатами таблиці 3.10 можна зробити висновок про те, що при коректному урахуванні деформаційних коефіцієнтів узгодження розрахункових та експериментальних даних (точність 10 %) для двошарових систем Ni/Mo, Ni/Cr та Fe/Mo збільшується в декілька разів порівняно з даними отриманих на основі феноменологічної моделі (точність 16 %). Оскільки кількість тензометричних даних для масивних зразків досить обмежена, то в (1.10) замість γ_{l0}^p було використано γ_{lg}^p . Найкращу відповідність експерименту і теорії було отримано для системи Ni/Cr, що пов'язано з більшою кількістю експериментальних даних. Слід відмітити, що на прикладі зразків з однаковою товщиною шарів, але різному положенні відносно підкладки, можна бачит суттєве розходження експериментальних величин КТ. Причому, проявляється екрануюча дія нижнього відносно підкладки шару.

Таблиця 3.10

**Порівняння експериментальних (γ_l) та розрахункових ($\gamma_{\text{проз}}$) даних
двошарових плівкових систем для коефіцієнта поздовжньої
тензочутливості**

Плівкова система (товщина, нм)	Коефіцієнт тензочутливості γ_l				
	експер. дані	без урахуван. деформ. коєфіц.	$\left \frac{\gamma_l - \gamma_{\text{проз}}}{\gamma_l} \right , \%$	з урахуван. деформ. коєфіц.	$\left \frac{\gamma_l - \gamma_{\text{проз}}}{\gamma_l} \right , \%$
Ni(50)/Mo(20)/П	5,4	4,9	9	5,2	4
Mo(15)/Ni(25)/П	6,8	7,6	12	7,0	3
Ni(25)/Mo(15)/П	7,2	7,6	7	7,0	3
Ni(25)/Mo(20)/П	7,8	8,9	14	7,6	3
Mo(20)/Ni(15)/П	7,4	8,2	11	7,8	5
Fe(50)/Mo(20)/П	5,2	5,7	10	5,4	4
Mo(20)/Fe(50)/П	4,9	5,7	16	5,4	10
Mo(20)/Fe(40)/П	5,6	6,2	11	5,8	4
Mo(25)/Fe(35)/П	4,8	5,4	12	5,1	6
Mo(20)/Fe(15)/П	7,2	8,0	11	7,5	4
Ni(150)/Cr(40)/П	2,9	3,1	7	2,8	4
Cr(15)/Ni(40)/П	3,8	3,5	8	3,6	5
Ni(40)/Cr(20)/П	3,5	3,3	6	3,4	3
Ni(20)/Cr(20)/П	4,3	3,8	12	4,1	5

Таким чином, апробація співвідношення (1.10) підтвердила необхідність врахування деформаційної залежності параметрів електроперенесення, що підвищує відповідність між експериментальними та розрахунковими даними.

3.6. Апробація феноменологічних моделей для ТКО і КТ

При апробації різних моделей встановлено [78], що напівкласичні моделі не дають якоїсь їх переваги перед феноменологічними моделями для ТКО та КТ. В першому випадку для розрахунку нами були використані основні співвідношеннями для β цих моделей у випадку двошарової плівкової системи, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів [78]

$$\beta \cong \beta_1 + \beta_2 - \frac{\beta_1 \rho_1 d_2 + \beta_2 \rho_2 d_1}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} \quad (3.12)$$

та гомогенної системи у вигляді плівкового сплаву

$$\beta_c \cong \frac{\beta_1}{1 + \frac{c_2 \rho_2}{c_1 \rho_1}} + \frac{\beta_2}{1 + \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}}, \quad (3.13)$$

де β_i , ρ_i , d_i та c_i – відповідно ТКО, питомий опір, товщина та концентрація (визначалась за співвідношенням (2.1)) i -ої компоненти, де $i = 1, 2$.

У таблиці 3.11 наведені результати апробації співвідношень (3.12) та (3.13) та їх порівняння з експериментальними даними, взятих при температурі близької до 300 К. Концентрації компонент систем підібрані таким чином, щоб вони були близькими до відношень 4:1, 3:1, 2:1 та 1:1. Оскільки у таких випадках (див., наприклад, діаграму стану для системи Ni-Mo [120]) можливе утворення інтерметалідних з'єднань. Аналіз таких даних показав, що у випадку двошарової системи спостерігається краща відповідність (точність до 14 %) експериментальних та розрахункових даних, ніж для плівкового сплаву (точність до 25 %) [144]. Як відмічалось в попередніх роботах (див., наприклад, [78]), подібні відхилення обумовлені рядом факторів не врахованих моделями:

Таблиця 3.11

Порівняння експериментальних (β) та розрахункових ($\beta_{роз}$) даних
для термічного коефіцієнта опору

Плівкова система ($Me_1/Me_2/\Pi$)	Концентрація, ат. %		$\beta \cdot 10^3,$ K^{-1}	$\beta_{роз} \cdot 10^3, K^{-1}$		$(\beta - \beta_{роз}) / \beta, \%$	
	$c(Me_1)$	$c(Me_2)$		(3.12)	(3.13)	(3.12)	(3.13)
Ni(50)/Mo(20)/П	80	20	1,38	1,45	1,20	- 5	+ 11
Mo(15)/Ni(25)/П	72	28	0,76	0,71	0,67	+ 7	+ 12
Ni(25)/Mo(20)/П	61	39	0,51	0,58	0,61	- 14	- 20
Mo(20)/Ni(15)/П	56	44	0,47	0,52	0,58	- 11	- 23
Ni(150)/Cr(40)/П	80	20	2,32	2,47	2,08	- 6	+ 10
Cr(15)/Ni(40)/П	26	74	1,65	1,81	1,31	- 10	+ 21
Ni(40)/Cr(20)/П	68	32	1,45	1,38	1,12	+ 5	+ 22
Cr(30)/Ni(30)/П	48	52	0,94	1,00	0,77	- 6	+ 18
Fe(50)/Mo(20)/П	79	21	1,21	1,29	1,35	- 7	- 12
Mo(20)/Fe(40)/П	75	25	1,11	1,16	1,24	- 5	- 12
Mo(25)/Fe(35)/П	32	68	0,83	0,94	1,04	- 13	- 25
Mo(20)/Fe(15)/П	53	47	0,57	0,54	0,63	+ 5	- 11

взаємною дифузією складових, яка приводить до зміни умов розсіювання на межах зерен; дією макронапружень термічного походження; не врахуванням міжшарових переходів електронів тощо. Отже, у температурному діапазоні від 300 до 750-800 К співвідношення (3.12) доводить свою більшу ефективність, що проявляється у задовільній відповідності абсолютних значень ТКО для систем на основі Mo, Ni, Cr та Fe (точність 14 %). Слід відмітити, що товщина (концентрація) окремих складових певною мірою впливає на результат апробації моделей. Як приклад, при зменшенні концентрації Ni у системі Ni/Mo ступінь відповідності експериментальних та розрахункових даних, отриманих на основі (3.12) та (3.13), погіршується від 5 до 14 % та від 11 до 23 %, відповідно. Це можна пояснити наступним чином. Внаслідок дії конденсаційно-стимульованої дифузії між шарами складових системи завжди формується проміжний шар, товщина якого, між іншим, залежить від співвідношення між концентраціями складових. Поряд з цим, відсутність експериментальних даних про розмірну залежність ТКО та питомого опору останнього не дає можливості проводити апробацію феноменологічних моделей для плівкових систем із проміжним шаром [78]. Отже, погіршення відповідності можливо обумовлена збільшенням товщини проміжного шару. Подібна ситуація спостерігається і для системи Fe/Mo, але лише тоді, коли відношення концентрацій Fe та Mo становить близько до 2:1. Відмітимо, що згідно діаграми стану системи Fe-Mo [125] у цьому випадку можливе утворення проміжної фази типу λ - Fe₂Mo.

Таким чином, задовільна ступінь відповідності експериментальних отриманих та розрахунковим даних, отриманих на основі відповідних феноменологічних моделей для ТКО плівкових систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/Ni, Fe/Mo і Mo/Fe дозволяє не лише проводити апробацію, а і прогнозувати терморезистивні властивості в залежності від товщини шарів. Після узагальнення експериментальних та розрахункових даних (див. рис.3.11) можна зробити наступні висновки: якщо у одношарових плівках із збільшенням товщини значення ТКО монотонно збільшується, прямуючи до асимптотичного значення β_{gl} , то у двошарових зразках можлива протилежна тенденція; усі

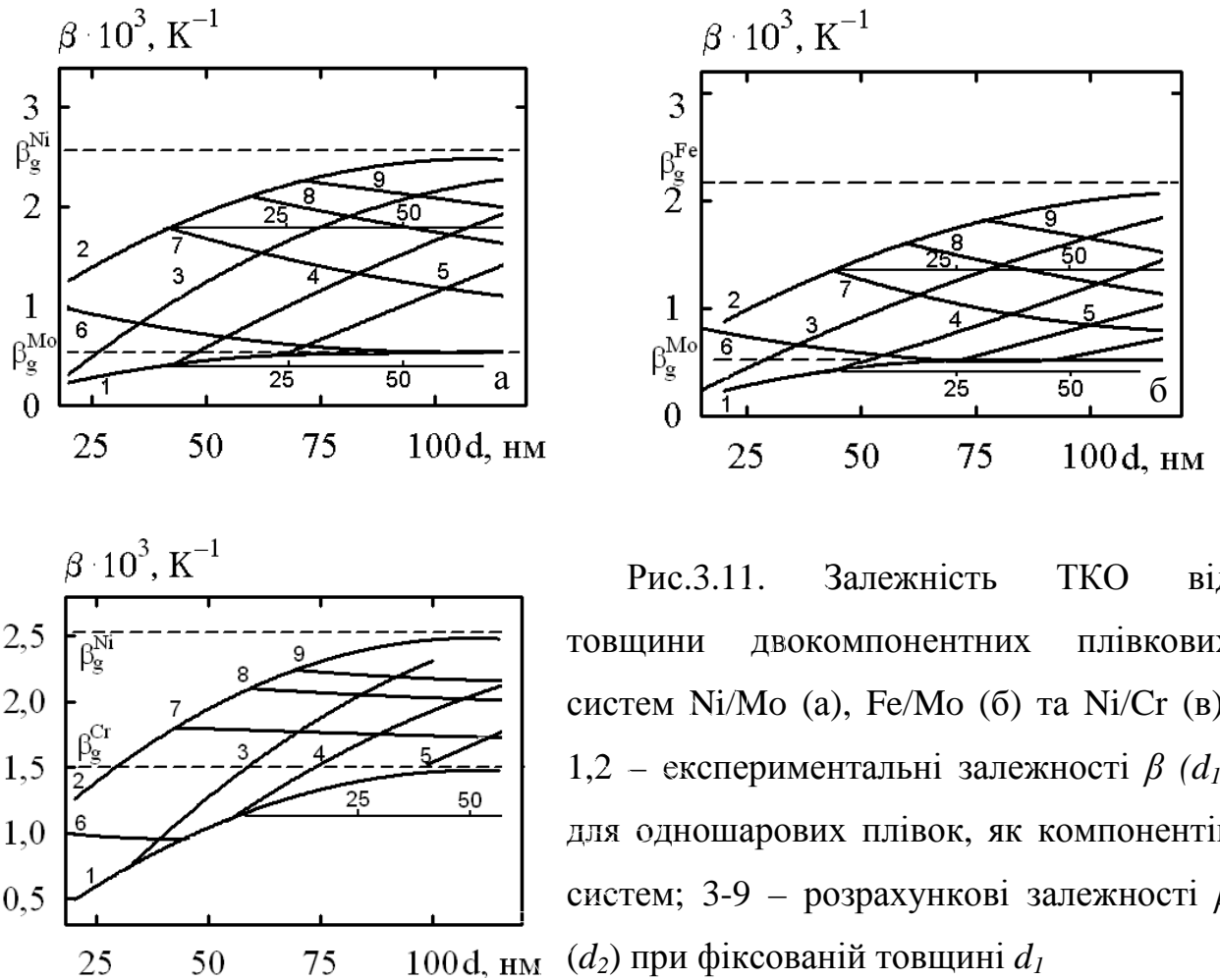


Рис.3.11. Залежність ТКО від товщини двокомпонентних плівкових систем Ni/Mo (а), Fe/Mo (б) та Ni/Cr (в): 1,2 – експериментальні залежності $\beta(d_1)$ для одношарових плівок, як компонентів систем; 3-9 – розрахункові залежності $\beta(d_2)$ при фіксованій товщині d_1

залежності $\beta(d_2)$ починаються у точках, які належать залежності $\beta(d_1)$ для базисного шару і асимптотично наближаються знизу чи зверху (залежно від співвідношення β_{g1} і β_{g2}) до величини β_{g2} .

Такі висновки типові для систем, в яких спостерігається збереження індивідуальності окремих компонентів (див., наприклад, [30-32]). Подібно до ТКО нами було проведено апробацію феноменологічних моделей для КТ [78]. Для цього було використано співвідношення (1.11) та (1.12). Результати апробації феноменологічних моделей для КТ на прикладі двошарових плівкових систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/N та Fe/Mo і Mo/Fe приведені в таблиці 3.12. Відмічена краща відповідність (точність до 16%) експериментальних та розрахункових на основі співвідношення (1.11) даних (точність до 25%) порівняно із співвідношенням (1.12).

Таблиця 3.12

Порівняння експериментальних (γ_i^p) та розрахункових ($\gamma_{\text{іроз}}^p$) даних
для коефіцієнта тензочутливості

Плівкова система ($Me_1/Me_2/\Pi$)	Концентрація, ат. %		γ_i^p	$\gamma_{\text{іроз}}^p$		$(\gamma_i^p - \gamma_{\text{іроз}}^p)/\gamma_i^p, \%$	
	$c(Me_1)$	$c(Me_2)$		(1.11)	(1.12)	(1.11)	(1.12)
Ni(50)/Mo(20)/П	80	20	3,8	3,3	2,9	+ 13	+ 24
Mo(15)/Ni(25)/П	28	72	5,2	6,0	4,2	- 15	+ 19
Ni(25)/Mo(20)/П	67	33	4,5	4,8	3,6	- 7	+ 20
Mo(20)/Ni(15)/П	56	44	5,8	6,5	4,9	-12	+16
Ni(150)/Cr(40)/П	80	20	1,3	1,4	1,0	- 8	+ 23
Cr(15)/Ni(40)/П	26	74	2,2	1,9	1,7	+14	+ 23
Ni(40)/Cr(20)/П	68	32	1,9	1,8	1,5	+ 5	+ 21
Ni(20)/Cr(20)/ П	52	48	2,7	2,3	2,1	+ 15	+ 22
Fe(50)/ Mo(20)/П	79	21	3,6	3,3	2,5	+8	+ 25
Mo(20)/Fe(40)/П	75	25	4,0	4,2	3,9	-5	+ 22
Mo(25)/Fe(35)/П	32	68	3,2	3,5	2,5	-9	+ 22
Mo(20)/Fe(15)/П	53	47	5,6	6,5	4,3	-16	+23

Таким чином, при апробації феноменологічних моделей тензочутливості було отримані результати (табл. 3.12), які вказують на те, що величина КТ для двокомпонентних плівок Ni/Mo, Ni/Cr і Fe/Mo залежить від товщини (концентрації) окремих компонентів, хоча визначальним залишається класичний розмірний ефект у тензочутливості. Слід відмітити, що у рамках підходу [78] для двокомпонентної плівки, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів, коли зразок представляє собою плівковий сплав по всій товщині та у випадку двошарової системи з проміжним біля інтерфейсу шаром у вигляді плівкового сплаву для величини S^ρ можна отримати аналогічні співвідношення.

Як приклад розрахункове співвідношення для величини S^ρ у рамках моделі «біпластина» можна отримати при диференціюванні по деформації ε_l всіх членів у виразі для результуючої величини питомого опору

$$S^\rho = \frac{\partial \rho}{\partial \varepsilon_l} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_l} \left(\frac{\rho_1 \rho_2 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} \right),$$

Враховуючи, що $\frac{\partial d_i}{\partial \varepsilon_l} = -\mu_{fi} d_i$, де $i = 1, 2$, взявши дану похідну одержуємо:

$$S^\rho = \frac{(\rho_1 S_2^\rho + \rho_2 S_1^\rho)(d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} - \frac{\rho_1 \rho_2 (\mu_{f1} d_1 + \mu_{f2} d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} - \frac{\rho_1 \rho_2 (d_1 S_2^\rho + d_2 S_1^\rho - \rho_1 \mu_{f2} d_2 - \rho_2 \mu_{f1} d_1)(d_1 + d_2)}{(\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1)^2}.$$

У рамках отриманого співвідношення розглянемо такі граничні випадки:

а) $d_1 \rightarrow \infty, d_2 = \text{const}$

$$S^\rho \approx S_{g1}^\rho + \frac{\rho_{g1}}{\rho_2} S_2^\rho - \rho_{g1} \mu_{f1} - \frac{\rho_{g1}}{\rho_2} S_2^\rho + \rho_{g1} \mu_{f1} \approx S_{g1}^\rho;$$

б) $d_2 \rightarrow \infty, d_1 = \text{const}$

$$S^\rho \approx S_{g2}^\rho + \frac{\rho_{g2}}{\rho_1} S_1^\rho - \rho_{g2} \mu_{f2} - \frac{\rho_{g2}}{\rho_1} S_1^\rho + \rho_{g2} \mu_{f2} \approx S_{g2}^\rho.$$

Аналіз отриманих результатів вказує на те, що, подібно до випадку для γ_i^p [66, 77-79], розмірна залежність S^p від товщини має наступну особливість. Якщо в одношарових плівках чутливість питомого опору до деформації монотонно зменшується з товщиною, виходячи на асимптотичне значення S_g^p , то в двошаровій плівці при $d_1 \rightarrow \infty$ ($d_2 = \text{const}$) чутливість питомого опору до деформації може збільшуватись ($S_{g1}^p > S_{g2}^p$), або далі зменшуватись ($S_{g1}^p < S_{g2}^p$), виходячи на асимптотичне значення S_{g1}^p . Аналогічний висновок можна зробити і у випадку багатошарових систем.

Слід відмітити, що розрахункові співвідношення для S^p плівкових матеріалів у вигляді біпластин, плівкових сплавів та двошарових систем з проміжним біля інтерфейсу шаром (1.11-1.13), отримані у рамках макроскопічного підходу (коли деформаційною залежністю товщини плівок можна знехтувати), можуть бути записані у спрощеному вигляді:

$$S^p \cong \frac{S_1^p \rho_2 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} + \frac{S_2^p \rho_1 (d_1 + d_2)}{\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1} - \frac{(S_1^p d_2 + S_2^p d_1) \rho_1 \rho_2 (d_1 + d_2)}{(\rho_1 d_2 + \rho_2 d_1)^2}, \quad (3.14)$$

$$S^p \cong c_1 S_1^p + c_2 S_2^p, \quad (3.15)$$

$$S^p \cong \frac{S_1^p \rho_c \rho_2 (d_1 + d_c + d_2)}{\rho_c d_1 d_2 + \rho_1 d_c d_2 + \rho_2 d_1 d_c} + S_1^p \frac{S_1^p \rho_1 \rho_2 (d_1 + d_c + d_2)}{\rho_c d_1 d_2 + \rho_1 d_c d_2 + \rho_2 d_1 d_c} + \frac{S_2^p \rho_c \rho_1 (d_1 + d_c + d_2)}{\rho_c d_1 d_2 + \rho_1 d_c d_2 + \rho_2 d_1 d_c} - \frac{A_1 (S_c^p \rho_c + S_2^p \rho_2) + A_2 (S_c^p \rho_c + S_1^p \rho_1) + A_3 (S_1^p \rho_1 + S_2^p \rho_2)}{A_1 + A_2 + A_3}, \quad (3.16)$$

де використані позначення аналогічні до (1.11)-(1.13).

Результати апробації співвідношень (3.14) та (3.15) приведені у таблиці 3.13. Аналіз цих даних вказує на те, що, подібно до розглянутих вище випадків для ТКО і КТ, для чутливості питомого опору плівок до деформації спостерігається

Таблиця 3.13

Порівняння експериментальних (S^p) та розрахункових ($S_{роз}^p$) даних
для чутливості питомого опору плівок до деформації

Плівкова система ($Me_1/Me_2/П$)	Концентрація, ат. %		$S^p \cdot 10^7$ Ом·м /%	$S_{роз}^p \cdot 10^7$, Ом·м /%		$(S^p - S_{роз}^p)/S^p, \%$	
	$c(Me_1)$	$c(Me_2)$		(3.14)	(3.15)	(3.14)	(3.15)
Ni(50)/Mo(20)/П	80	20	11,4	10,2	13,9	+ 11	- 22
Mo(15)/Ni(25)/П	28	72	22,4	23,7	27,2	- 6	- 21
Ni(25)/Mo(20)/П	67	33	19,8	17,5	24,8	+12	- 25
Mo(20)/Ni(15)/ П	56	44	33,6	35,6	40,8	- 6	- 21
Ni(150)/Cr(40)/П	80	20	2,5	2,3	3,1	+ 8	- 24
Cr(15)/Ni(40)/П	26	74	7,9	7,7	9,9	+ 3	- 25
Ni(40)/Cr(20)/П	68	32	7,4	8,3	8,9	- 12	- 20
Ni(20)/Cr(20)/ П	52	48	19,9	18,8	15,6	+ 6	+ 22
Fe(50)/Mo(20)/П	79	21	15,8	16,7	19,5	- 6	- 23
Mo(20)/Fe(40)/П	25	75	19,2	16,7	23,8	+ 13	- 24
Mo(25)/Fe(35)/П	32	68	16,0	18,1	20,2	-13	- 26
Mo(20)/Fe(15)/П	53	47	38,6	41,8	45,6	- 8	- 18

задовільна узгоджуваність експериментальних та розрахункових даних. Для біпластин фіксується точність 13%, у той час коли для плівкових сплавів – 26%. Це свідчить про кращу відповідність структурному стану зразків у першому випадку, ніж у другому. Таким чином, при використанні феноменологічних співвідношень для біпластин було отримано задовільну відповідність (точність 16 %) розрахункових та експериментальних даних β , γ_i^p та S^p для плівкових систем Ni/Mo і Mo/Ni, Ni/Cr і Cr/N та Fe/Mo і Mo/Fe. Проте, встановлення розмірної залежності деформаційних коефіцієнтів забезпечує більш велику точність (10 %) при використанні напівфеноменологічної моделі для КТ.

Слід відмітити, що при коректному урахуванні у плівкових системах проміжного біля інтерфейсу шару у вигляді плівкового сплаву можна отримати добру узгоджуваність у рамках феноменологічної теорії. Підтвердженням цього можуть бути результати роботи [78], отримані для β та γ_i^p . Поряд з цим, залишаються маловивченими питання про структуру, фазовий склад та електрофізичні властивості таких проміжних шарів.

Висновки до розділу 3

1. Результати досліджень кристалічної структури і фазового складу двошарових систем Ni/a-Mo (фазовий склад ГЦК-Ni і ОЦК-Mo з параметрами ґраток $a = 0,352$ і $0,315$ нм, відповідно) показали, що при 750 К відбувається кристалізація a-Mo. У системі Ni/Cr (фазовий склад – ГЦК-Ni + ОЦК-Cr з $a = 0,354$ і $0,289$ нм) при 750 К відбувається утворення т.р.-(Ni,Cr) з параметром ґратки $a = 0,356$ нм, а при певному співвідношенні товщин плівок Ni і Cr твердофазна реакція проходить по всьому об'єму зразка, причому у випадку надлишкової концентрації однієї із компонент, кінцевий продукт реакції буде мати двофазний склад: т.р.- (Ni, Cr) + ОЦК-Cr або ГЦК-Ni. У системі Fe/a-Mo після відпалювання до 800 К відбувається утворення плівок гетерогенного складу ОЦК-Mo + Fe₃O₄ + Fe₂O₃.

2. Дослідження характеру температурних залежностей опору і ТКО показали, що для плівок Мо та Сг при низьких температурах залежність $\rho(T)$ спрямляється в координатах $\rho - T^{2/3}$, а при більш високих температурах має лінійний характер. У плівках Ні в двох температурних інтервалах $\Delta T_1 = 140 - 390$ К і $\Delta T_2 = 470 - 630$ К спостерігається проявлення електрон-магнетонної взаємодії. В інтервалі проміжних температур 390 - 470 К залежність $\rho(T)$ має складний характер, що, скоріш за все, пов'язана із еволюцією доменних стінок.

3. Встановлено, що при пружній та пластичній деформації плівкових матеріалів на основі d-металів основний внесок в чутливість питомого опору до деформації дають процеси зерномежового розсіювання електронів провідності, в той час коли поверхневе розсіювання дає помітний внесок лише при малій товщині зразків. Деформація переходу пружна \rightarrow пластична деформація для плівок Сг, Мо, Fe і Ні має величину $\varepsilon_{l_{пер}} \cong 0,15-0,30$ %. У той же час в одношарових плівках W і Re, дво- і тришарових плівках на основі Сг і Ні; Мо і Fe деформація переходу лежить за межами 1%.

4. Встановлено, що в плівках Мо λ_0 зменшується, у той час, як у плівках Ні та Fe спостерігається її збільшення, що і обумовлює відмінність знаку деформаційних коефіцієнтів СДВП. Таку особливість можна пояснити тільки при допущенні, що в плівках Ні і Fe деформація спричиняє прискорення електронів, що може бути пов'язано з виникненням своєрідного електронного «вітру» та потоку вакансій, а у плівках Мо ці ефекти перекриваються ефективним зерномежовим розсіюванням.

5. Проведена апробація феноменологічних моделей для ТКО, КТ та чутливості питомого опору до деформації двошарових систем Ні/Мо і Мо/Ні, Ні/Сг і Сг/Н та Fe/Мо і Мо/Fe. У рамках напівфеноменологічної моделі для КТ було отримано кількісну узгоджувальність розрахункових і експериментальних результатів (точність 10%), та встановлені нерівності, які дозволяють якісно аналізувати зміну величини λ_0 при зміні умов розсіювання на поверхні плівки та на межі зерен в умовах поздовжньої деформації.

РОЗДІЛ 4

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДВОКОМПОНЕНТНИХ ТА ГЕТЕРОГЕННИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

На сучасному етапі розвитку сенсорної техніки, мікро- і магнітоелектроніки особлива увага приділяється [18-21] двокомпонентним та гетерогенним плівковим матеріалам на основі перехідних d-металів з великою температурою плавлення, отриманих при пошаровій або сумісній термовакuumній конденсації, як до нових приладових структур з наперед заданими або керованими електрофізичними властивостями.

Оцінка величини чутливості питомого опору до деформації промислових тензодатчиків [25-29,34,35] на основі ніхрому, константану та інших високоомних сплавів дає величину $\sim 10^{-6}$ - 10^{-5} Ом·м/%, що перевищує аналогічні показники для одношарових плівок Mo, W, Re, Ni, Cr та Fe, які мають $S_g^p \sim 10^{-7}$ - 10^{-6} Ом·м/%. Як приклад плівки Re з більш великим питомим опором мають підвищену чутливість питомого опору до деформації, хоча величина КТ залишається меншою ніж, наприклад, у плівках Mo та W. У плівках Cr також фіксується великий питомий опір та низький КТ, що обумовлює меншу чутливість питомого опору до деформації у порівнянні з плівками Mo, W та Re. Для плівок Ni та Fe характерні більш низькі величини питомих опорів та чутливостей питомих опорів до деформації. Слід відмітити, що особливості тензоефекту у металевих плівках із малим та великим питомим опором більшою мірою пов'язані з структурою зразків і, зокрема, з дисперсністю будови, наявністю домішкових фаз та інше.

Як було показано раніше, величина \mathcal{U}_g при пружній деформації визначається зміною двох незалежних процесів розсіювання електронів – в об'ємі та на межах зерен. Для тонких плівок різної дисперсності спостерігаються певні відмінності тензорезистивних властивостей (див.,

наприклад, [23]). При переході від одношарових до дво- та тришарових систем γ_{lg} та S_g^p як правило збільшуються (див. п. 3.2.1 та п. 3.3). Кінцевий результат обумовлюється конкуренцією внесків об'ємного, зерномежового та інтерфейсного розсіювання.

Слід відмітити, що порівняно з металами більш високі величини питомого опору, КТ і, відповідно, чутливості питомого опору до деформації мають напівпровідникові матеріали. Однак, останні мають ряд недоліків пов'язаних з низькою термічною стійкістю, крихкістю, хімічною активністю тощо. В контексті цього питання були досліджені [151,152] структура та терморезистивні властивості пліткових систем метал/напівпровідник (Cu/Ge, Cr/Ge). Отримані результати досліджень таких зразків показали, що при проміжних температурах величина $|\beta| \sim 10^{-6} - 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. При цьому, характерною залишається активна термодифузія атомів одного шару в інший. Огляд літературних даних [9-11] показав, що для підвищення термічної стійкості структури, в цьому випадку, як бар'єри можуть бути використані гетерогенні плівкові матеріали на основі тугоплавких металів. Слід відмітити, що останнім часом спостерігається підвищення наукового інтересу (див., наприклад, [9-15]) щодо вивчення структурно-фазового складу та електрофізичних властивостей таких зразків. Розглянемо експериментальні результати отримані нами з цього питання для гетерогенних пліткових матеріалів на основі Re, W та Mo.

4.1. Структура та електрофізичні властивості гетерогенних пліткових матеріалів на основі тугоплавких металів

4.1.1. Фазовий та елементний склад

Не дивлячись на те, що отримання плівок тугоплавких металів Re, Mo та W завжди супроводжувалось значними труднощами (активна взаємодія з атомами залишкових газів, низька пружність парів та ін.), їх структурно-фазовий склад до теперешнього часу вивчено досить детально (див., наприклад, п.1.3). Результати цих досліджень узагальнені нами у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Умови отримання, обробки і фазовий склад плівок Мо, Ре та W

Матер. підкл.	p , Па	ϖ , нм/с	T_n , К	d , нм	T_8 , К	Фазовий склад	Літ. джерело
1	2	3	4	5	6	7	8
Re ($a_0 = 0,2709$ нм, $c_0 = 0,4458$ нм [97])							
NaCl, C	$\sim 10^{-3}$	1,00	450	20-50	300	ГЦП-Re+ГЦК-Re(N,O) _x ($a = 0,405$ нм)	Наші дані
					800	ГЦП-Re+ГЦК-Re(N,O) _x ($a = 0,404$ нм)	
	$\sim 10^{-3}$	0,01-0,05	300	0,5-50	-	a-Re	[84-86]
						куб-ReO ₃ ($a = 0,327-0,330$ нм)	
						a-Re → ReO ₃ ($a = 0,327-0,330$ нм)	
0,15-1,00	375	900	a-Re → ГЦП-Re ($a = 0,276-0,278$ нм, $c = 0,443-0,446$ нм)				
			$\sim 10^{-5}$	0,01-1,00	-	-	
W ($a_0 = 0,3165$ нм [97])							
NaCl, C	$\sim 10^{-3}$	0,10	400	20-50	-	a-W	Наші дані
		1,60	450		750	a-W+куб-W ₃ O ОЦК-W ($a = 0,315$ нм)	
NaCl	$10^{-3} - 10^{-5}$	0,03-0,05	300-370	3-15	975-1025	ОЦК-W+W ₂ O ₃ +гек-W ₂ C ($a = 0,504$ нм)	[85,86]
C	$10^{-3} - 10^{-6}$	0,10-0,80	300-773	50-80	998	ОЦК-W+куб-W ₃ O ($a = 0,504$ нм)	
				< 3	-	a-W	
				4		ГЦК-WC _x N _{1-x} ($a = 0,416$ нм)	
Mo ($a_0 = 0,3147$ нм [97])							
C	$\sim 10^{-3}$	<0,20	<370	< 20	-	a-Mo(C,N) _x	Наші дані
			>370			ГЦК-Mo(C,N) _x +ОЦК-Mo ($a = 0,419$ нм)	
		<0,80	<400-450	20-100	750	ОЦК-Mo + гек-Mo ₂ (C,N) ($a_{\text{ОЦК}}=0,314$ нм, $a_{\text{гек}}=0,302$ нм, $c_{\text{гек}}=0,474$ нм)	

Продовження таблиці 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8
С		$\geq 1,60$	< 420	< 20	-	a-Mo	Наші дані
			450	20-100	750	ОЦК-Mo ($a = 0,314$ нм)	
Кварц	$5 \cdot 10^{-4}$	$\geq 1,60$	300	50-100	-	ГЦК-MoC ($a = 0,424$ нм)	[91]
		0,20-0,80					
	10^{-5}	-	-		1070	гек-Mo ₂ C ($a = 0,302$ нм, $c = 0,474$ нм)	[92]
NaCl	10^{-3} - 10^{-4}	0,20	300	$< 3,5$	-	ГЦК-MoC ($a = 0,415$ - $0,417$ нм)	[86,90]
С	10^{-3}			4		ГЦК-MoC _x N _{1-x} ($a = 0,415$ - $0,417$ нм)	
NaCl	10^{-3} - 10^{-6}	0,10- 1,80	300- 773	-	-	ОЦК-Mo+куб-Mo ₃ O ($a = 0,499$ нм)	

Слід відмітити, що при малих товщинах ($d < 20$ нм) експериментальні результати (табл.4.1) відповідають розрахунковим даним для критичних товщин фазових переходів, отриманих в рамках теорії А.І. Бублика і Б.Я. Пінеса [66].

Як приклад на рисунку 4.1 приведено електроннограму та мікроснімок від аморфної плівки (a-Re) товщиною $d \cong 20$ нм відпаленої при температурі 750 К протягом 15 хвилин. Швидкість конденсації становила близько до 0,1 нм/с, а температура підкладки близько 400 К. На електроннограмі (див. рис.4.1а) фіксується гало ($d_{hkl} \cong 0,212$ нм). При зміні інтенсивності електронного пучка, внаслідок кристалізації аморфної фази, з'являються точкові рефлекси від гексагональної фази Re₃O (кристаліти гексагональної форми) та кубічної фази ReO₃ (кристаліти прямокутної форми) (див. рис. 4.1б). Відмітимо, що поряд з утвореннями прямокутної або ромбічної форми на мікроснімку спостерігаються розмиті темні плями (ReO₃). Такі результати мають добре узгодження з даними роботи [96].

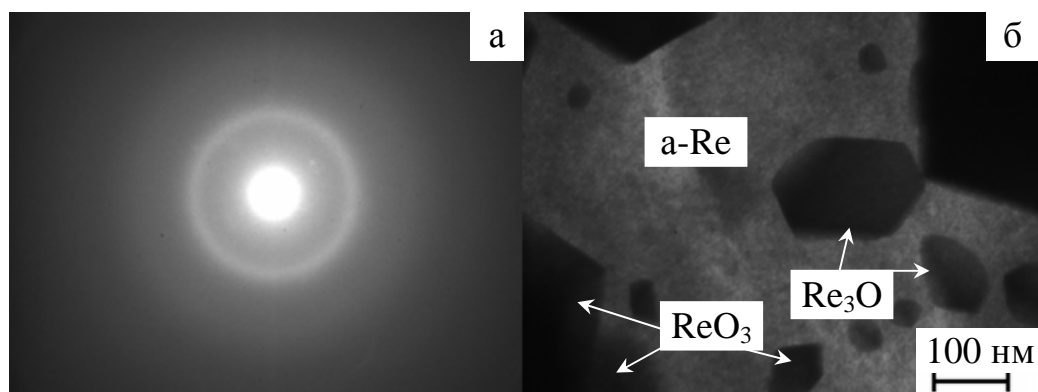


Рис. 4.1. Електронограма (а) і мікроструктура (б) від відпаленої плівки a-Re

При збільшенні швидкості конденсації до 1,0 нм/с та температури підкладки до 450 К, стає можливим формування плівок гетерогенного складу ГЦП-Re + ГЦК-Re(N,O)_x. Електронограми (розшифрування наведено в табл.4.2) та мікрознімки від цих плівок до та після термообробки наведені на рис.4.2. Параметр кристалічної ґратки метастабільної ГЦК-фази оксинітриду Re практично не змінюється, оскільки у невідпалених зразках він має величину $a \cong 0,405 \pm 0,002$ нм, а у відпалених – $a \cong 0,404 \pm 0,002$ нм.

На мікрознімках від невідпалених та відпалених плівок (див. рис.4.2б,г) фіксуються світлі та темні зерна. Відмітимо, що у другому випадку їх кількість дещо більша. Різний контраст можна пояснити утворенням темних кристалітів із надлишками азоту, а світлих – із надлишками кисню.

Авторами [96] відмічається, що при термічному випаруванні навіть в найтонших шарах утворюється ГЦП-фаза Re. Згідно [96], це пов'язано з тим, що поверхневої енергії не достань для зміни умов фазової рівноваги. Поряд з цим ними не спостерігалась ГЦК-фаза, яка в більш ранній роботі [4] інтерпретувалась як поліморфна модифікація для Re. Відмінність наших результатів від даних [96] обумовлена різними величинами параметра конденсації, який пов'язаний з тиском залишкових газів, швидкістю конденсації та температурою підкладки і визначається як $\alpha = p / (\varpi \sqrt{T_n})$. Згідно наших даних величина α знаходились в інтервалі $(0,05 \div 0,5) \cdot 10^{-3}$ Па·с/нм·К^{1/2}. При цьому в плівках Re спостерігалось утворення аморфної фази (при більш

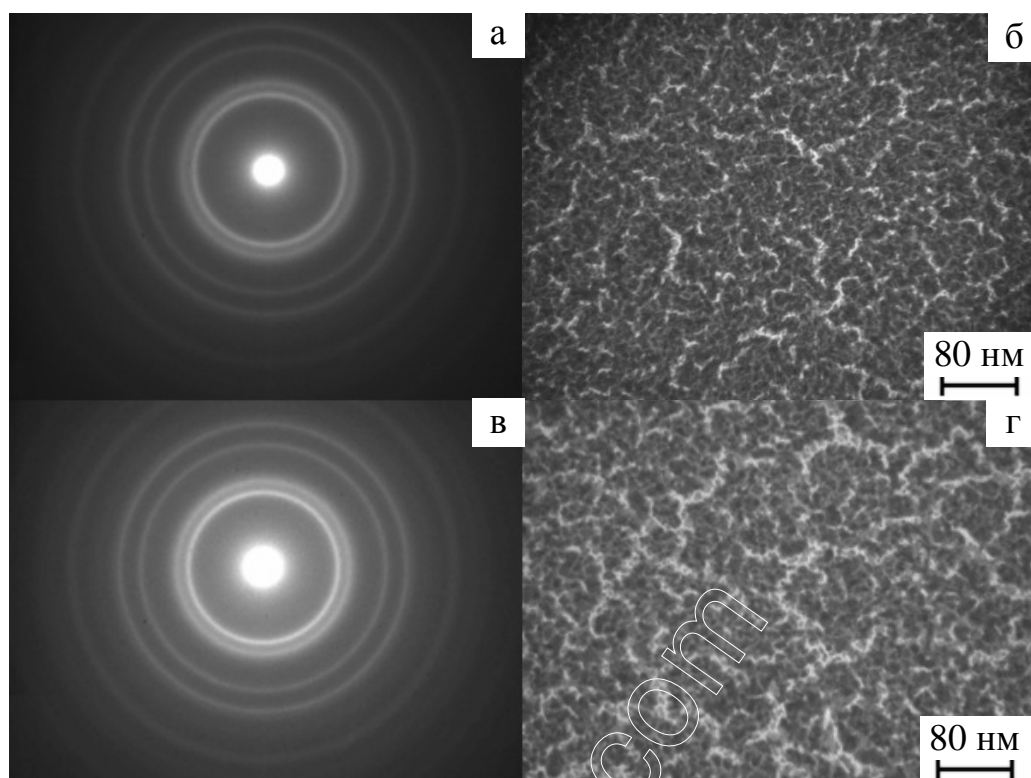


Рис.4.2. Електронограми і мікроструктура плівки ГЦП-Re +ГЦК- Re(N,O)_x у невідпаленому (а,б) та відпаленому (в,г) при $T_e \cong 800$ К станах

Таблиця 4.2

Розшифрування електронограм від гетерогенної плівки **Re+Re(N,O)_x**

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалена плівка						
1	с	0,234	111 100	0,405 0,273	ГЦК-Re(N,O) _x ГЦП-Re	Фазовий склад: ГЦП-Re + ГЦК- Re(N,O) _x , $\bar{a} = 0,405 \pm 0,002$ нм
2	ср	0,202	200	0,404	ГЦК- Re(N,O) _x	
3	ср	0,143	220	0,406	ГЦК- Re(N,O) _x	
4	ср	0,122	311	0,405	ГЦК- Re(N,O) _x	
5	сл	0,117	222 112	0,405 -	ГЦК- Re(N,O) _x ГЦП-Re	
відпалена при 800 К плівка						
1	с	0,234	111 100	0,405 0,272	ГЦК- Re(N,O) _x ГЦП-Re	Фазовий склад: ГЦП-Re + ГЦК- Re(N,O) _x , $\bar{a} = 0,404 \pm 0,002$ нм
2	ср	0,202	200	0,404	ГЦК- Re(N,O) _x	
3	ср	0,142	220	0,402	ГЦК- Re(N,O) _x	
4	ср	0,122	311	0,405	ГЦК- Re(N,O) _x	
5	сл	0,116	222 112	0,402 -	ГЦК- Re(N,O) _x ГЦП-Re	

низьких величинах $\overline{\omega}$), або кристалічної – від гетерогенних плівок ГЦП-Re + ГЦК-Re(N,O)_x. Згідно [96], при $\alpha \cong (3,5 \div 0,17) \cdot 10^{-3}$ Па·с/нм·К^{1/2} фіксується аморфна фаза (при більш низьких величинах T_n), або кубічна фаза ReO₃ ($\overline{\omega} \sim 10^{-2}$ нм/с при $p \sim 10^{-3}$ Па, або $\overline{\omega} \sim 10^{-3}$ нм/с при $p \sim 10^{-5}$ Па).

Для порівняння було проведено аналіз та дослідження структурно-фазового складу плівкових матеріалів на основі W. Слід відмітити, що огляд експериментальних та теоретичних результатів попередніх робіт [66,84-86] показав, що одношарові плівки W, осаджені у вакуумних системах з масляною відкачкою, можуть мати аморфні, ОЦК (відомі для масивних зразків) та ГЦК структури, які мають домішкове походження. Аналіз результатів досліджень (див., наприклад, [85,86]) проведених методом ВІМС показав, що інтенсивність мас-спектральних ліній від карбідів та нітридів значно вища, ніж від оксидів, карбооксидів та нітрооксидів.

Як приклад розглянемо результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень плівок W (рис.4.3), отриманих при $\overline{\omega} \cong 0,1$ нм/с, $T_n \cong 400$ К та при $\overline{\omega} \cong 1,6$ нм/с, $T_n \cong 450$ К. Розшифрування електроннограм для відпалених при $T_e \cong 750$ К плівок товщиною $d \cong 20$ нм наведено в таблиці 4.3. Аналіз таких даних показав, що при малій швидкості конденсації (перший випадок) в умовах технологічного вакууму формуються плівки a-W. При відпалюванні таких плівок до 750 К відбувається формування гетерогенного складу a-W + W₃O. Про це свідчить утворення темних плям в аморфній матриці (див. рис.4.3б), які відповідають оксиду W₃O з простою кубічною решіткою. Аналогічний результат було отримано у попередніх роботах (див., наприклад, [84,85]). Збільшення швидкості конденсації та температури підкладки призводить до формування нанодисперсних плівок W (див. рис.4.3в,г), які мають ОЦК-структуру подібну до масивних зразків (табл.4.2). У процесі відпалювання також було зафіксовано слабе розмите кільце, яке відповідає карбіоксиду W₂(C,O). Відомо [84], що відпалювання плівок чистого W₃O при температурах $T_e \cong 1000$ К призводить до утворення ОЦК-W та оксиду W_xO_y, де $x \approx 2$ та $y \approx 3$. Отже, отримані нами результати дослідження

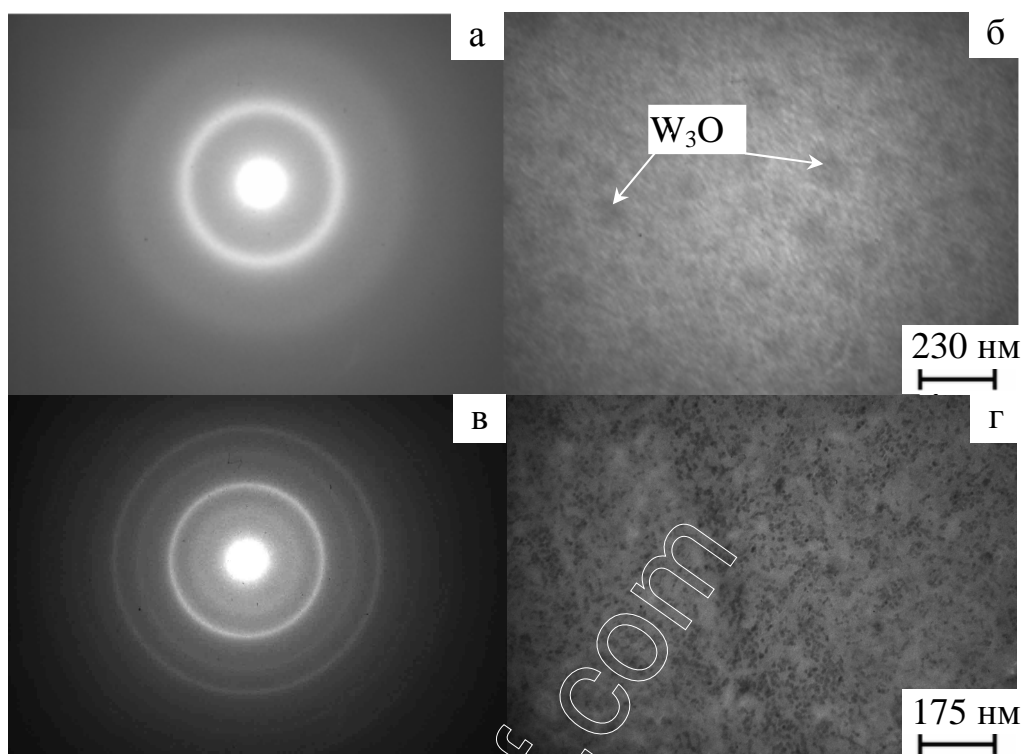


Рис.4.3. Мікроструктура і відповідні електронограми відпалених плівок W. Фазовий склад: а, б – а-W+W₃O; в, г – ОЦК-W+сліди W₂(C,O) (внутрішнє розмите кільце і темні точки на мікрознімку г)

Таблиця 4.3

Розшифрування електронограм від плівок W

№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
аморфний стан						
1	гало	0,226	-	-	а-W+W ₃ O	Фазовий склад: а-W + куб-W ₃ O, a_0 (куб-W ₃ O)= 0,505нм [97]
2	гало	0,142	-	-	а-W+W ₃ O	
кристалічний стан						
1	гало	0,343	-	-	W ₂ (C,O)	Фазовий склад: ОЦК-W + сліди W ₂ (C,O), \bar{a} (W)=0,315 ± 0,001нм, a_0 (W) =0,316 нм [97]
2	Д.С	0,223	110	0,315	ОЦК- W	
3	сл	0,158	200	0,316	ОЦК - W	
4	С	0,129	211	0,316	ОЦК - W	
5	сл	0,111	220	0,314	ОЦК - W	

структурно-фазового складу плівок W якісно узгоджуються з попередніми даними стосовно утворення домішкових фаз у вигляді карбідів та інших.

Слід відмітити, що попередні дослідження (див., наприклад, [153,154]) також вказують на активну взаємодію атомів Mo з киснем. Проте авторами інших робіт (див., наприклад, [91,92]) відмічається утворення карбідів або карбонітридів. Проведені нами електроннографічні дослідження показали, що у плівках Mo поряд з лініями від кристалографічних площин ОЦК-фази фіксуються додаткові дифракційними максимумами від кристалографічних площин ГЦК-фази. Поява останніх обумовлена утворенням твердого розчину $Mo(C,N)_x$. Це відбувається внаслідок активної взаємодії металевої пари з залишковими газами у вигляді вуглецевих компонент мінеральних масел та повітря. Утворення гетерогенних плівок ОЦК- Mo + ГЦК- $Mo(C,N)_x$ було зафіксовано лише при конденсації Mo зі швидкостями від 0,2 до 0,8 нм/с (див. п.2.3.1). Слід відмітити, що ми також не виключаємо присутність домішок, утворених внаслідок взаємодії атомів Mo з іншими залишковими газами, зокрема з киснем. Однак, концентрація останніх залишається значно меншою, у порівнянні з концентрацією карбонітриду, що підтверджується даними електроннографічного аналізу.

Як приклад розглянемо вплив термообробки на структурно-фазовий склад гетерогенних плівок ОЦК- Mo +ГЦК- $Mo(C,N)_x$ при температурах від 300 до 750 К. На рисунку 4.4 наведена електроннограма та мікроструктура такої плівки, відпаленої при температурі 750 К протягом 15 хвилин (товщина зразка 45 нм). Після охолодження відпалених зразків до кімнатної температури їх фазовий склад відповідає ОЦК- Mo +гексагональна фаза $Mo_2(C,N)$ (таблиця 4.4). Таким чином, при $T_e \cong 750$ К відбувається наступне перетворення: ОЦК- Mo +ГЦК- $Mo(C,N)_x \rightarrow$ ОЦК- Mo +гек- $Mo_2(C,N)$. Слід відмітити, що при проміжних температурах утворення домішок у вигляді оксидів також не було зафіксовано.

Узагальнюючи результати досліджень структурно-фазового складу плівок тугоплавких металів відмітимо, що як правило при $\bar{w} < 0,1$ нм/с та $T_n < 400$ К спостерігається формування аморфних плівкових матеріалів на основі Re, W

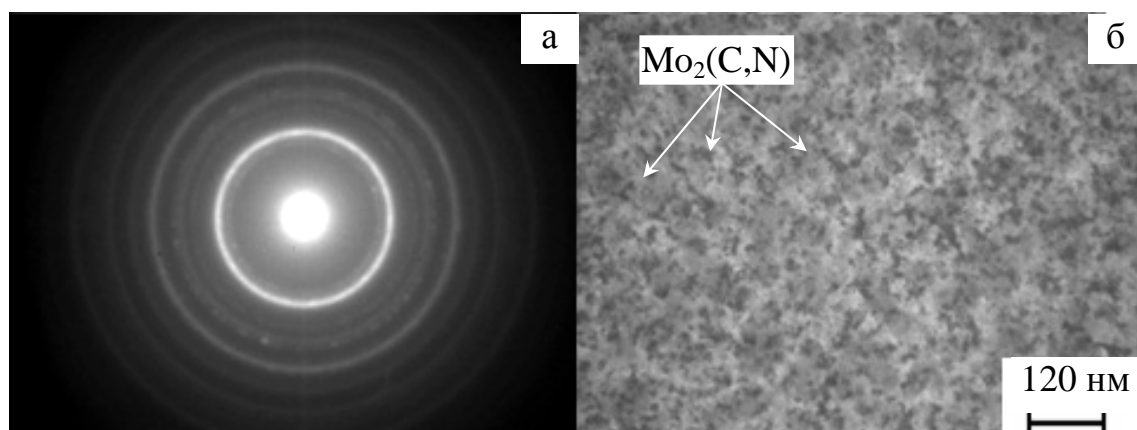


Рис.4.4. Електронограма (а) та мікроструктура (б) від гетерогенної плівки $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C,N})_x$ відпаленої при $T_g \cong 750 \text{ K}$

Таблиця 4.4

**Розшифрування електронограми для плівки $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C,N})_x$
відпаленої при $T_g \cong 750 \text{ K}$**

№	I, в.о.	$d_{hkl}, \text{нм}$	hkl	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	Фазовий склад
1	сл	0,261	100	0,302	0,474	гек - $\text{Mo}_2(\text{C,N})$
2	Д.С	0,222	110	0,314	-	ОЦК - Мо
3	сл	0,174	102	-	-	гек - Mo_2C
4	ср	0,156	200	0,312	-	ОЦК - Мо
5	сл	0,149	110	0,302	0,474	гек - $\text{Mo}_2(\text{C,N})$
6	Д.сл	0,130	200	0,301	0,473	гек - $\text{Mo}_2(\text{C,N})$
7	ср	0,128	211	0,313	-	ОЦК - Мо
8	сл	0,111	220	0,314	-	ОЦК - Мо
9	сл	0,099	310	0,313	-	ОЦК - Мо
10	Д.сл	0,091	222	0,314	-	ОЦК - Мо
11	сл	0,083	321	0,313	-	ОЦК - Мо
$\bar{a}_{\text{ОЦК}} = 0,314 \pm 0,001 \text{ нм},$ $\bar{a}_{\text{гек}} = 0,302 \pm 0,001 \text{ нм},$ $\bar{c}_{\text{гек}} = 0,474 \pm 0,001 \text{ нм}$						Фазовий склад: ОЦК - Мо + гек - $\text{Mo}_2(\text{C,N})$
Д.С – дуже сильна, ср – середня, сл – слабка, Д.сл – дуже слабка						

та Mo, при $\bar{w} \cong 0,2-0,8$ нм/с та $T_n \cong 400$ К – домішкових фаз у вигляді карбідів, нітридів, оксидів та інших. Таким чином, вакуумна термообробка аморфних плівок Re та W + W₃O при температурах 750 К призводить до формування гетерогенного складу плівок a-Re + куб-ReO₃ + гек-Re₃O та W+WO_x. При $\bar{w} \cong 1,0$ нм/с та $T_n \cong 450$ К утворюються гетерогенні плівки Re + Re(N,O)_x, які мають стійкість структурно-фазового складу при термообробці до $T_g \cong 800$ К у вакуумі. Відпалювання плівки Mo + Mo(C,N)_x обумовлює утворення Mo + Mo₂(C,N). Поряд з цим, подальше збільшення швидкості конденсації, температури підкладки та ступеня вакууму дозволяють отримати чисті нанодисперсні плівки Re, Mo та W з близькими до масивних зразків параметрами кристалічних ґраток.

Відзначимо, що гетерогенні плівки ГЦП-Re + ГЦК- Re(N,O)_x та ОЦК - Mo + гек - Mo₂(C,N) мають високу термічну стійкість структури та фазового складу, та можуть застосовуватись як дифузійні бар'єри. Як приклад, плівкова структура Cu(500)/Mo₂C(50)/P-Si зберігається до 973 К [9] і запобігає дифузії атомів Cu в шар Si. Електролітично осаджений плівковий сплав Ni-Mo-P товщиною 15-20 нм розглядається [10] як високо стабільний матеріал. Пошуки підвищення ефективності дифузійних бар'єрів сприяли дослідженню структурно-фазового складу гетерогенних плівок Ta, Ti, Ni, Cr, W, Co, Mo, Pd і Ru та їх сплавів у полікристалічній, квазіаморфній та аморфній фазах. Слід відмітити, що маловивченими залишаються електрофізичні властивості таких зразків. Тому нами були отримані деякі результати з цього питання для гетерогенних плівкових матеріалів на основі d-металів.

4.1.2. Електрофізичні властивості

Розглянемо особливості тензо- та терморезистивних властивостей гетерогенних плівкових матеріалів на основі d-металів з великою температурою плавлення та їх аморфних фаз, оксидів, карбідів і т.п. Як приклад на рисунку 4.5 приведені деформаційні залежності відносної зміни опору для

гетерогенних плівок $\text{Re} + \text{Re}(\text{N},\text{O})_x$ і $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$, двошарової системи $\text{Fe}/\alpha\text{-Mo}$ та плівки $\alpha\text{-Mo}$. Деформація зразків протягом п'яти деформаційних циклів в діапазоні деформацій від 0 до 1% у динамічному режимі сприяє стабілізації залежностей внаслідок протікання релаксаційних процесів в об'ємі зразків (див. п. 3.2.1), причому для плівок аморфного Mo має місце однаковий характер деформаційних залежностей для всіх деформаційних циклів, що пов'язано з більш високою пружністю аморфних матеріалів порівняно з полікристалічними. У цих випадках характерні релаксаційні процеси закінчуються вже після I-II деформаційних циклів. Дисперсна будова певною мірою сприяє цьому. У межах деформаційного інтервалу досліджень (0-1%) зразки, окрім гетерогенних плівок $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$, мають майже лінійний характер залежностей. Це дозволило зробити припущення про те, що вони знаходяться у пружному стані. Для гетерогенної плівки $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ (див. рис. 4.5б) товщиною 40 нм перехід пружна/пластична деформація фіксується при $\varepsilon_{l_{\text{пер}}} \cong 0,15\%$, що добре узгоджується з експериментальними результатами для чистих плівок Mo (див., наприклад, табл.3.8).

Відмітимо, що деформаційні залежності двошарових плівок $\text{Fe}/\alpha\text{-Mo}$ (див. рис.4.5в) та Fe/Mo (див. рис. 3.6в) мають подібний характер. У випадку дво- і тришарових систем ОЦК- $\text{Fe}/\alpha\text{-Mo}$ і ОЦК- $\text{Fe}/\alpha\text{-Mo}/\text{OЦК-Fe}$ при загальній товщині зразка 40 та 60 нм величина КТ залишається великою та становить близько 10 одиниць (двошарові системи) або 12,4 одиниць (тришарові системи).

Поряд з цим, було встановлено, що у гетерогенних плівках $\text{Re}+\text{Re}(\text{N},\text{O})_x$ величина КТ становить 8 одиниць (розрахунок [155] здійснювався також по V деформаційному циклу за тангенсом кута нахилу залежності на всьому деформаційному інтервалі 0-1 %), у той час коли у плівках $\text{Mo}+\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ величина КТ удвічі менша.

Плівки $\alpha\text{-Mo}$ (див. рис.4.5г), які залишаються пружними на всьому деформаційному інтервалі, мають величину КТ близько 1,2 одиниці. Згідно [56], для аморфних матеріалів залишаються типовими великі пружні деформації близько 2-3 %. Авторами також відмічено, що при збільшенні числа

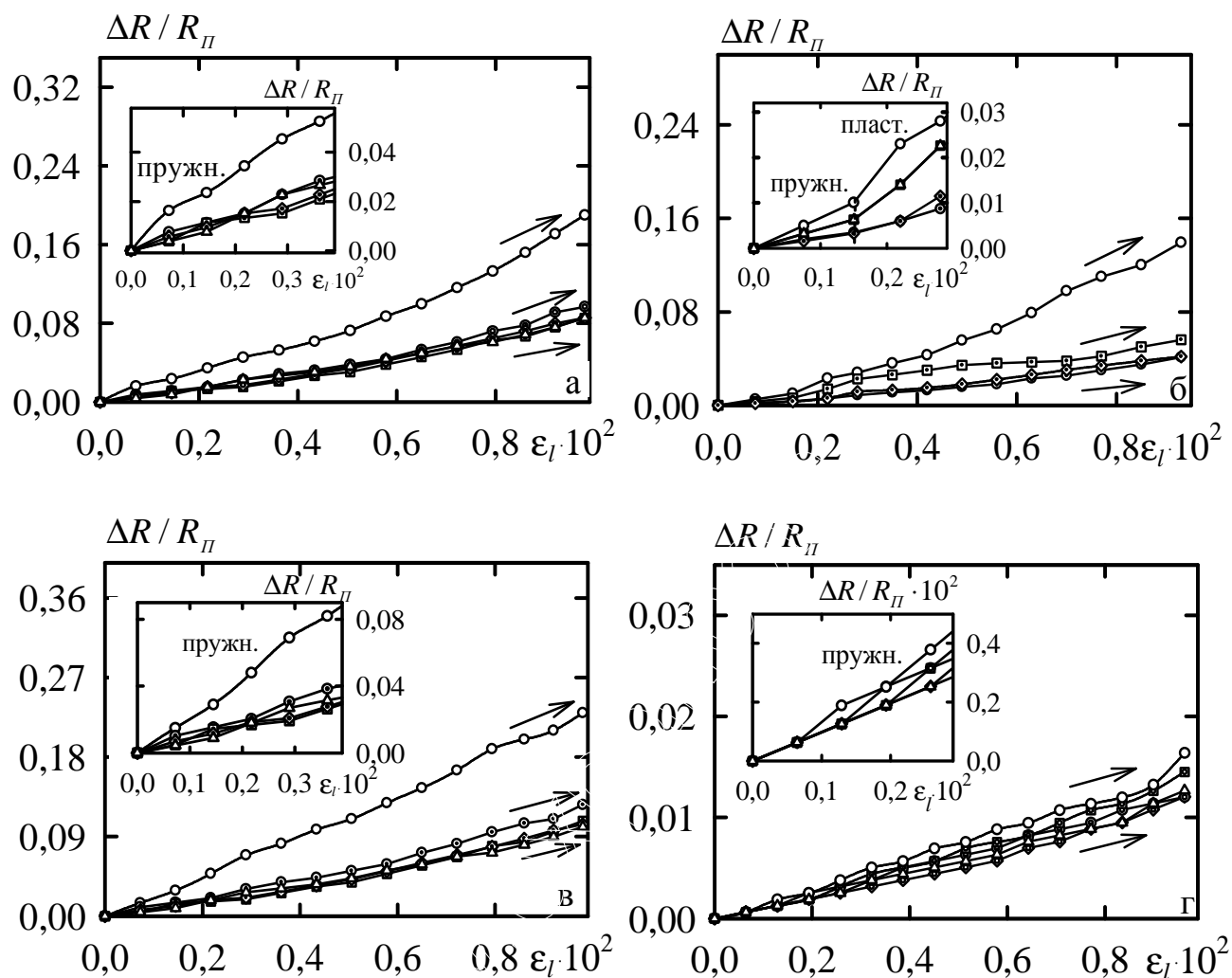


Рис.4.5. Деформаційні залежності для гетерогенних плівок $\text{Re} + \text{Re}(\text{N}, \text{O})_x$ (а) і $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C}, \text{N})_x$ (б) товщиною $d \cong 40$ нм, двошарової системи $\text{Fe}(20)/\text{a-Mo}(20)$ (в) та аморфної плівки $\text{a-Mo}(20)$ (г). Номер деформаційного циклу: \circ – I, \odot – II, \square – III, \diamond – IV, \triangle – V

s+d електронів механічні характеристики (міцність, модуль Юнга, межа текучості) аморфних сплавів на основі d-металів знижуються. Це пояснюється змінами в хімічних зв'язках між атомами компонентів і, зокрема, виникненням часткового зв'язку електронних станів за рахунок sd-гібридизації в атомах металів та sp-гібридизації в атомах металоїдів.

Слід відмітити, що величина чутливості питомого опору до деформації у гетерогенних плівках $\text{Re} + \text{Re}(\text{N},\text{O})_x$ і $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ та плівках a-Mo становить $\sim 10^{-5}$ - 10^{-6} Ом·м/%, що на порядок більше у порівнянні з чистими полікристалічними плівками. Для плівок $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ при переході пружна/пластична деформація фіксується підвищення чутливості питомого опору до деформації близько до 2 разів, що узгоджується з даними отриманими для одно- та двокомпонентних плівок (табл.3.8).

Розглянемо терморезистивні властивості гетерогенних плівок. Як приклад на рисунку 4.6 приведено температурні залежності для гетерогенних плівок $\text{Re} + \text{Re}(\text{N},\text{O})_x$, $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ та $\text{Mo} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ загальною товщиною 40 нм відповідно. Відмітимо, що характер температурних залежностей питомого опору та ТКО термостабілізованих гетерогенних та одно- і двошарових плівок (див. п. 3.2.2) може суттєво відрізнятись. При збільшенні температури питомий опір перших змінюється дуже повільно. У випадку плівок $\text{Re} + \text{Re}(\text{N},\text{O})_x$ та $\text{Mo} + \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ спостерігається його зменшення, тому ТКО приймає від'ємні значення (див. рис. 4.6а,в). Для гетерогенної плівки $\text{Mo} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, яка утворилась в результаті відпалювання двошарової плівки Fe(20)/a-Mo(20) фіксується дуже повільне зростання питомого опору при збільшенні температури (див.рис. 4.6б). При $T_g \cong 700$ К спостерігається різкий стрибок, що пов'язано з початком кристалізації a-Mo.

Узагальнюючи результати досліджень терморезистивних властивостей гетерогенних плівок тугоплавких металів відмітимо наступне. У порівнянні з дво- та тришаровими системами на основі Mo, Cr, Fe та Ni у гетерогенних плівкових зразках при зростанні температури питомий опір змінюється повільніше, а величина ТКО набуває практично нульових значень.

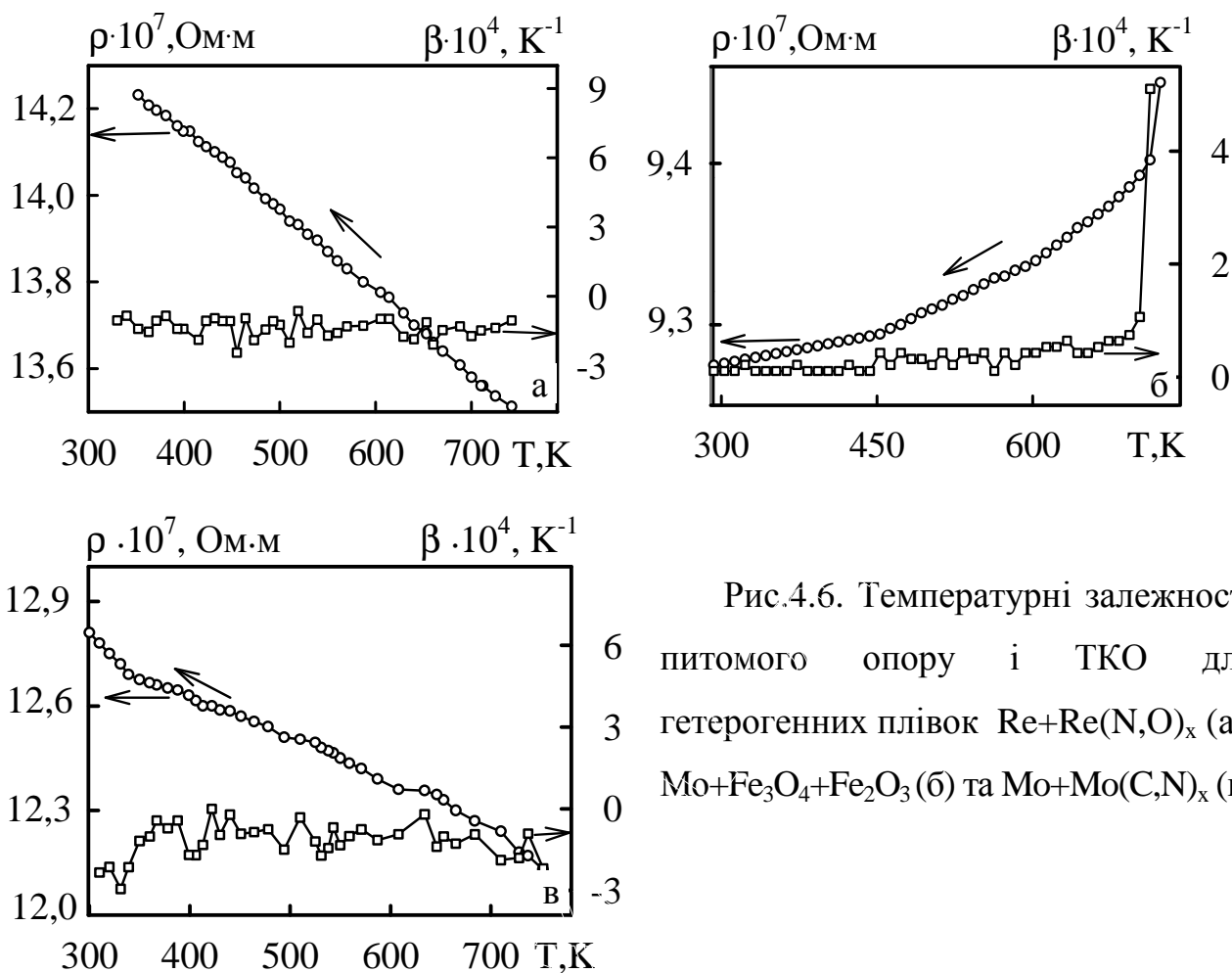


Рис.4.6. Температурні залежності
 б питомого опору і ТКО для
 3 гетерогенних плівок $\text{Re}+\text{Re}(\text{N},\text{O})_x$ (а),
 $\text{Mo}+\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (б) та $\text{Mo}+\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ (в)

Виходячи із величин КТ і ТКО, можна стверджувати, що розглянуті гетерогенні, дво- і тришарові плівкові матеріали можна використовувати як чутливі елементи тензорезисторів, хоча, судячи із даних роботи [156], більш ефективними чутливими елементами можуть бути плівки монооксиду ванадію, в яких величина КТ змінюється від 285 ($d = 40$ нм) до 80 ($d = 205$ нм) одиниць.

Відзначимо, що аналіз отриманих нами даних про величину питомого опору і ТКО та характер їх температурних залежностей дозволяє зробити висновок [151,152], що гетерогенні плівкові матеріали на основі d-металів мають певну схожість з точки зору електрофізичних властивостей до плівкових систем метал/напівпровідник. Однак, перші мають більш високу стабільність фазового складу, структури та інших показників, що робить їх перспективними матеріалами при конструюванні сенсорних елементів.

Як приклад розглянемо отримані нами результати досліджень температурної залежності ТКО та коефіцієнта чутливості питомого опору до температури ($S = d \ln \rho / d \ln T = \beta T$) для двошарових плівкових матеріалів на основі металів Cr, Cu та напівпровідника Ge. Дані приведені у таблиці 4.5 та роботах [151,152] дають уявлення про наступні особливості їх терморезистивних властивостей. Для плівкових систем Ge/Cr/П, як і у випадку деяких металів, процеси взаємної дифузії приводять до збільшення ТКО із зростанням температури, хоча на початку температурної залежності фіксуються від'ємні значення. Дослідження системи Ge/Cu/П показали, що при $d_{Ge} = d_{Cu} = 85$ нм ТКО набуває тільки додатних та нульових значень ($\beta \geq 0$), при $d_{Ge} > d_{Cu}$ ТКО може бути додатним, від'ємним або нульовим ($\beta \geq 0, \beta < 0$), якщо ж $d_{Ge} < d_{Cu}$, то ТКО набуває нульових та від'ємних значень ($\beta \leq 0$).

Таблиця 4.5

Терморезистивні властивості двошарових плівок Ge/Cr та Ge/Cu

T, K	$\beta \cdot 10^4,$	S	$\beta \cdot 10^4,$	S	$\beta \cdot 10^4,$	S	$\beta \cdot 10^4,$	S
	K^{-1}		K^{-1}		K^{-1}		K^{-1}	
	Ge(20)/Cr(55)		Ge(50)/Cr(55)		Ge(85)/Cu(85)		Ge(100)/Cu(85)	
300	-0,28	-0,001	-0,11	-0,003	6,82	0,003	-	-
400	-0,18	-0,005	-0,05	-0,002	5,31	0,003	-	-
500	-	-	0,01	0,005	6,23	0,003	5,57	0,003
600	0,096	0,003	0,33	0,002	4,36	0,001	-5,56	-0,003

Аналізуючи результати досліджень терморезистивних властивостей двошарових плівок Ge/Cu/П та Ge/Cr можна зробити наступні висновки:

– одержано практично незалежне від температури значення коефіцієнтів $|\beta| \sim 10^{-6} - 10^{-4} K^{-1}$ та $|S| \sim 10^{-3}$;

– не дивлячись на малі значення β та S , плівкові системи на основі метал/напівпровідник мають низьку термічну стійкість, що пов'язано з активними процесами термодифузії атомів одного шару в інший.

В контексті головної задачі роботи також було проведено дослідження структурно-фазового складу та електрофізичних властивостей плівкових сплавів на основі d-металів (а-Mo, Ni та Fe).

4.2. Структура та електрофізичні властивості плівкових сплавів на основі Mo та Ni або Fe

4.2.1. Фазовий та елементний склад

Розглянемо результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень плівкових сплавів на основі а-Mo (аморфної фази) і металевих компонент ГЦК-Ni або ОЦК-Fe різної концентрації. Зразки було осаджено методом сумісної термовакuumної конденсації зі швидкостями $\varpi \cong 1,0$ нм/с (Ni та Fe) та $\varpi \cong 0,3 \div 0,4$ нм/с (Mo), що дало можливість отримати концентраційні відношення близькі до 3:1 або 2:1.

На електроннограмі (див. рис.4.7а) для невідпаленого плівкового сплаву $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{25}$ ($c_{\text{Ni}} \cong 75$ ат.%, $c_{\text{Mo}} \cong 25$ ат.%) головним чином фіксуються лінії від кристалографічних площин ГЦК-фази Ni з параметром кристалічної ґратки близьким до 0,351 нм (розшифрування електроннограми приведено у таблиці 4.6). Інша компонента знаходилась у аморфному (а-Mo) стані (спостерігалось слабе гало). Після вакуумної термообробки протягом 15 хвилин при $T_b \cong 750$ К та охолодження до кімнатної температури поблизу попередніх було зафіксовано утворення нових дифракційних кілець меншого діаметру (див. рис. 4.7в). Додаткові кільця було ідентифіковано як максимуми, які відповідають ГЦК-фазі, а розрахункова величина параметра кристалічної ґратки становила $\bar{a} = 0,360 \pm 0,001$ нм.

Слід відмітити, що попередні експериментальні дослідження [121] кристалічної структури сплаву $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{25}$ показали, що величина параметра кристалічної ґратки $a = 0,360$ нм. Автори відмічають якісну відповідність до розрахункових даних, отриманих у рамках правила Вегарда. При цьому, ними було використано величину параметра кристалічної ґратки для метастабільної

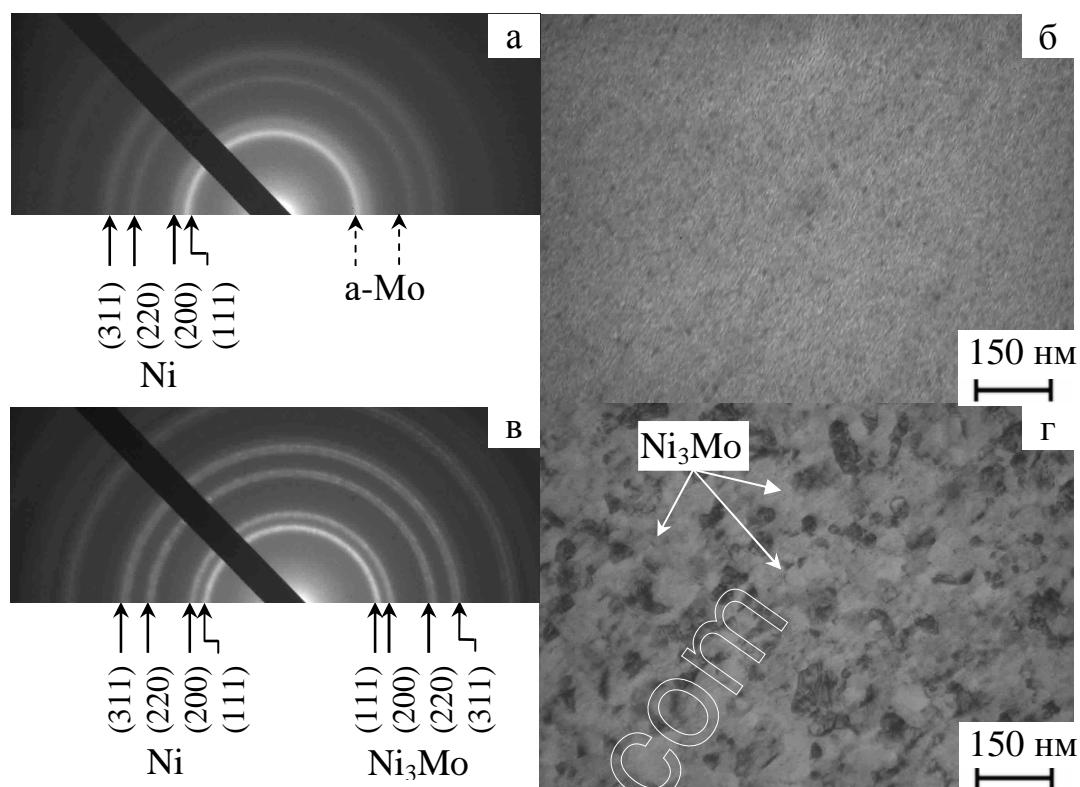


Рис.4.7. Електронограми і мікроструктура від плівкового сплаву $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{25}$ при $d \cong 30$ нм після конденсації (а,б) та відпаленого при $T_g \cong 750\text{K}$ (в,г)

Таблиця 4.6

Розшифрування електронограм від плівкового сплаву $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{25}$

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалений зразок						
1	Д.С	0,203	111	0,350	ГЦК-Ni	Фазовий склад: ГЦК-Ni+a-Mo, $\bar{a}(\text{Ni}) = 0,351 \pm 0,001$ нм
2	ср	0,175	200	0,350	ГЦК-Ni	
3	ср	0,124	220	0,351	ГЦК-Ni	
4	ср	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	
відпалений зразок						
1	Д.С	0,208	111	0,360	ГЦК- Ni_3Mo	Фазовий склад: ГЦК-Ni + ГЦК- Ni_3Mo , $\bar{a}(\text{Ni}) = 0,352 \pm 0,001$ нм, $\bar{a}(\text{Ni}_3\text{Mo}) = 0,360 \pm 0,001$ нм
2	Д.С	0,203	111	0,352	ГЦК-Ni	
3	ср	0,180	200	0,360	ГЦК- Ni_3Mo	
4	ср	0,176	200	0,352	ГЦК-Ni	
5	ср	0,127	220	0,359	ГЦК- Ni_3Mo	
6	ср	0,124	220	0,351	ГЦК-Ni	
7	ср	0,108	311	0,361	ГЦК- Ni_3Mo	
8	ср	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	

ГЦК-фази Мо $a=0,385$ нм. Якщо в останньому випадку взяти величину $a=0,397$ нм [66], то розрахункова величина параметра кристалічної ґратки для сплаву $Ni_{75}Mo_{25}$ становитиме близько до $0,363$ нм.

Поряд з цим дослідження [157] показали, що після пресування наноккомпозит $Ni_{80}Mo_{20}$ мав кристалічну будову з параметром ґратки близьким до $0,361$ нм. Відмітимо, що при $a(Mo)=0,397$ нм [66] для сплаву $Ni_{80}Mo_{20}$ розрахунок величини параметра кристалічної ґратки за правилом Вегарда дає аналогічний результат. Після термомеханічної при 1473 К обробки наноккомпозитів $Ni_{80}Mo_{20}$ та $Ni_{57}Mo_{43}$ було зафіксовано [157] утворення Ni_4Mo і MoO_2 . В роботі [154] проведено дослідження фазового складу електрохімічних покриттів Ni-Mo-O та встановлено, що при концентраційному відношенні атомів Ni і Мо близькому до 3:1 спостерігаються фази Ni_4Mo , MoO_3 та NiO.

Таким чином, утворення нових дифракційних кілець можна пов'язати з утворенням на базі кристалічної ґратки Ni нової ГЦК-фази. В цьому випадку рівноможливим залишається утворення метастабільних інтерметалідів Ni_3Mo або Ni_4Mo , що узгоджується із діаграмою стану [120]. Відзначимо, що для обох випадків характерні вузькі області гомогенності. Також відомо (див., наприклад [8,101-103]), що ГЦК-фаза характерна і для оксиду NiO, але в даному випадку параметр ґратки близький до $0,418$ нм.

Розглянемо мікроснімки, отримані для плівки $Ni_{75}Mo_{25}$ до та після термообробки. Для свіжосконденсованого зразка фіксується нанодисперсна будова (див. рис.4.7б) з середнім розміром зерен близько 10 нм. Слід відмітити, що кристаліти та їх межі насичуються атомами домішок вже на стадії конденсації. Про що свідчить розмиття ліній (див. рис.4.7а).

Після відпалювання утворюється характерна для полікристалічних плівок Ni будова (див. рис.4.7г). Поміж дрібних кристалітів можна бачити значно більші, які утворилися внаслідок рекристалізаційних процесів. Середній розмір зерен становить близько 40 нм. Однак, на мікроснімку можна виділити окремі кристаліти, які мають темний та світлий контрасти. Світлі зерна

п'ятикутної форми належать метастабільній ГЦК-фазі Ni_3Mo , а темні – ГЦК-фазі Ni .

Як приклад на рисунку 4.8 приведено результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень двокомпонентної плівки $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ після конденсації та термообробки. У невідпалених зразках фіксуються дифракційні кільця від кристалографічних площин ГЦК- Ni та дві слабкі лінії, які належать домішковій ГЦК-фазі $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$ (див. рис.4.8а, табл.4.7). Термообробка при $T_6 \cong 750\text{K}$ призводить до того, що дифракційні максимуми стають більш чіткими. Після відпалювання спостерігається збільшення величини параметра кристалічної ґратки для ГЦК-фазы Ni від 0,352 до 0,357 нм. Це пов'язано з проникненням домішкових атомів в кристалічну ґратку Ni . Таким чином, в даному випадку фіксується утворення евтектики на основі ГЦК-фазы Ni . Залишки Mo ідуть на утворення домішкової ГЦК-фазы $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$. На електроннограмі (див. рис. 4.8в) спостерігається розмиття ліній (111) та (220), які відповідають кристалографічним площинам ГЦК-фазы $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$. Це можливо пов'язано з тим, що внаслідок термодифузії домішкові атоми, сегреговані на межах зерен, проникають в їх об'єм. Такі процеси поступово призодять до утворення перенасичених твердих розчинів атомів домішок в кристалах. В останньому випадку на електроннограмах фіксується розмиття дифракційних кілець.

Подібно до розглянутого вище випадку мірознімки поверхні від свіжосконденсованих та відпалених плівкових зразків суттєво відрізняються. Для невідпалених плівок фіксується дрібнодисперсна мікроструктура (див. рис.4.8б), у той час коли для відпалених – типова для полікристалічних плівок (див. рис.4.8г). Величина середнього розміру зерен для плівок до та після термообробки відповідно становить близько до 10 та 25 нм. Таким чином, збільшення концентрації атомів Mo призводить до зменшення середнього розміру зерен плівкових сплавів у відпаленому стані. Відмітимо, що в даному випадку фазовий склад невідпаленого зразка відповідає фазовому складу відпаленого зразка.

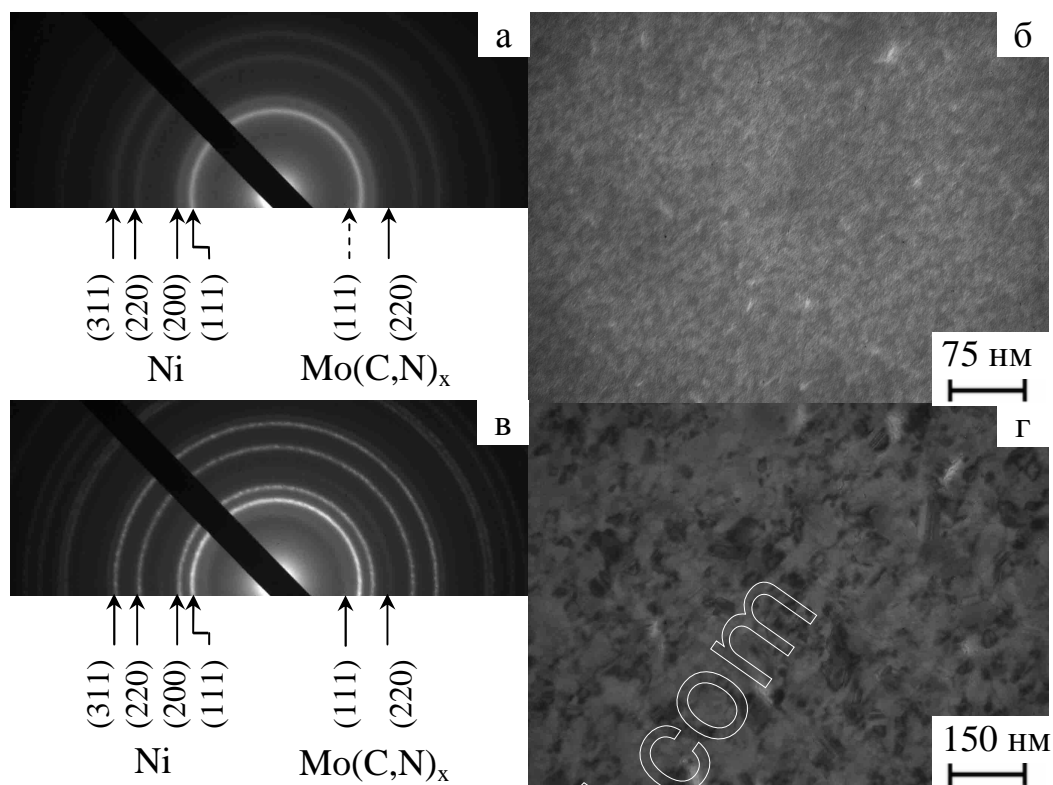


Рис.4.8. Електронограми і мікроструктура плівкового сплаву $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ при $d \cong 30\text{нм}$ після конденсації (а,б) та відпаленого при $T_g \cong 750\text{ К}$ (в,г)

Таблиця 4.7

Розшифрування електронограм плівкового сплаву $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$

№	I, в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалений зразок						
1	Д.С	0,204	111	0,353	ГЦК-Ni	Фазовий склад: ГЦК-Ni + ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$, $\bar{a}(\text{Ni}) = 0,352 \pm 0,001$ нм,
2	ср	0,176	200	0,352	ГЦК-Ni	
3	гало	0,149	220	0,421	ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$	
4	ср	0,125	220	0,353	ГЦК-Ni	
5	ср	0,106	311	0,352	ГЦК-Ni	
відпалений зразок						
1	гало	0,242	111	0,419	ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$	Фазовий склад: ГЦК-Ni + ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$, $\bar{a}(\text{Ni}) = 0,357 \pm 0,002$ нм, $\bar{a} \text{Mo}(\text{C},\text{N})_x =$ $= 0,419 \pm 0,002$ нм
2	Д.С	0,207	111	0,359	ГЦК-Ni	
3	ср	0,179	200	0,358	ГЦК-Ni	
4	гало	0,149	220	0,421	ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$	
5	ср	0,126	220	0,357	ГЦК-Ni	
6	ср	0,107	311	0,355	ГЦК-Ni	
7	сл	0,103	222	0,357	ГЦК-Ni	
8	Д.сл	0,096	331	0,418	ГЦК- $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$	

Розглянемо експериментальні дані отримані нами для плівкових сплавів $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$. Як приклад на рисунку 4.9 приведено результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень таких зразків до та після термообробки. Розшифрування електроннограм приведено в таблиці 4.8. На електроннограмі (див. рис.4.9а) спостерігаються дифракційні кільця від кристалографічних площин ОЦК-фази Fe та дуже слабка розмита лінія від а-Mo. Подібна ситуація спостерігається і в двошарових плівках Fe/a-Mo. Після відпалювання до температури $T_g \cong 750$ К на дифракційній картині (рис.4.9в) поряд з лініями ОЦК-фази Fe з'являються нові лінії, які відповідають метастабільній ОЦК-фазі Fe_2Mo (на рис.2.13 інтерметалід λ -фаза), оксиду Fe_3O_4 та ОЦК-фазі Mo. Відомо [104-106], що активна взаємодія атомів Fe с киснем при проміжних температурах у технологічному вакуумі як правило призводить до утворення оксидів Fe_3O_4 або Fe_2O_3 . Останнє також було зафіксовано для систем Fe/a-Mo, отриманих при пошаровій конденсації та відпалених до температури 800 К (див., наприклад, п. 3.1.2).

У невідпаленому стані плівкові сплави $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ мають дисперсну будову з середнім розміром кристалітів $L \cong 10$ нм (див. рис.4.9б), які мають світлий та темний контрасти. Після відпалювання (див. рис.4.9в) кількість останніх збільшується, що пов'язано з активацією процесу окислення поверхні плівки, а також свідчить про присутність оксидних фаз Fe. Величина середнього розміру зерен становить $L \cong 30$ нм.

Відмітимо, що в своїй роботі [158] автори приводять результати, отримані методами просвічуючої електронної мікроскопії та комп'ютерного моделювання, які свідчать про те, що відпалювання сплавів $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$ протягом 20 годин при температурі 773 К викликає процеси самоорганізації, а саме призводить до утворення у матриці Fe спрямованих наноланцюжків збагачених атомами Mo.

Отже, утворення метастабільної інтерметалідної ГЦК-фази Ni_3Mo та ОЦК-фази Fe_2Mo в інтервалі вказаних концентрацій та температур узгоджується з діаграмою стану та знаходиться у рамках теорії фазового

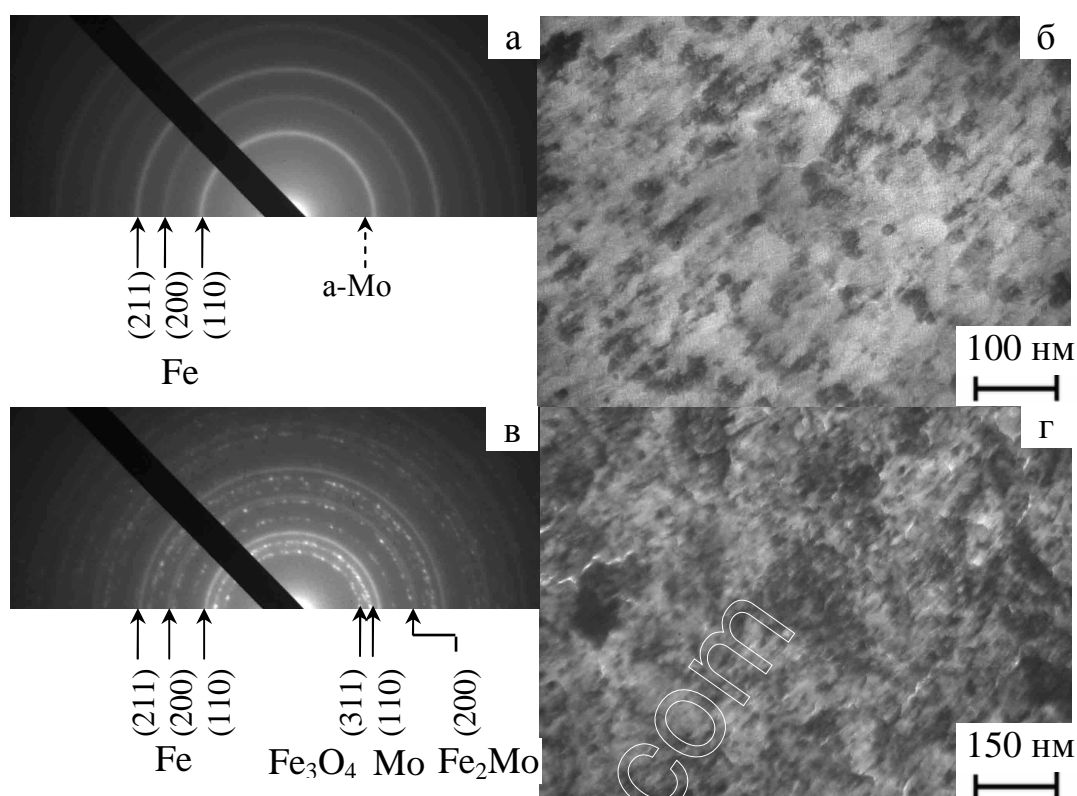


Рис.4.9. Електронограми і мікроструктура плівкового сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ при $d \cong 30$ нм після конденсації (а,б) і відпаленого при $T_e \cong 750$ К (в,г)

Таблиця 4.8

Розшифрування електронограм плівкового сплаву $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$

№	I , в.о.	d_{hkl} , нм	hkl	a , нм	Фаза	\bar{a} , нм
невідпалений зразок						
1	гало	0,232	-	-	а-Мо	Фазовий склад: ОЦК-Fe + а-Мо, $\bar{a}(\text{Fe}) = 0,287 \pm 0,001$ нм,
2	Д.С	0,202	110	0,286	ОЦК-Fe	
3	сл	0,143	200	0,286	ОЦК-Fe	
4	ср	0,117	211	0,287	ОЦК-Fe	
відпалений зразок						
1	С	0,254	311	0,842	Fe_3O_4	Фазовий склад: ОЦК-Fe+ОЦК-Мо + Fe_3O_4 + + ОЦК- Fe_2Mo , $\bar{a}(\text{Fe}) = 0,286 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,841 \pm 0,002$ нм, $\bar{a}(\text{Fe}_2\text{Mo}) = 0,296 \pm 0,001$ нм, $a_0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,839$ нм [97]
2	С	0,224	110	0,317	ОЦК-Мо	
3	Д.С	0,202	110	0,286	ОЦК-Fe	
4	сл	0,172	422	0,843	Fe_3O_4	
5	ср	0,148	200	0,296	ОЦК- Fe_2Mo	
6	сл	0,144	200	0,288	ОЦК-Fe	
7	сл	0,128	533	0,839	Fe_3O_4	
8	сл	0,124	222	0,296	ОЦК- Fe_2Mo	
9	ср	0,116	211	0,284	ОЦК-Fe	

розмірного ефекту. Розраховані величини параметрів кристалічних ґраток підтверджують цей висновок. Також фіксується типове утворення домішкових фаз $\text{Mo}(\text{C},\text{N})_x$, Fe_3O_4 та Fe_2O_3 , що пов'язано з активною взаємодією з атомами залишкових газів при конденсації та термовідпалюванні зразків. Відмітимо, що у двошарових плівкових системах Ni/Mo [159] та Fe/Mo [160] отриманих при пошаровій конденсації нами спостерігалось збереження індивідуальності окремих компонентів при відпалюванні до 750 К.

4.2.2. Електрофізичні властивості

Розглянемо результати досліджень електрофізичних властивостей плівкових сплавів на основі α -Mo і Ni або Fe.

Як приклад на рисунку 4.10 наведені типові деформаційні залежності для плівкових зразків $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ та $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ товщиною близько до 30 нм. На всьому деформаційному інтервалі зразки залишалися пружними, а величина КТ становила близько до 6,0 (див. рис.4.10а) та 4,7 (див. рис.4.10б) одиниць. Слід відмітити, що у даному випадку величина чутливості питомого опору до деформації становить 10^{-6} - 10^{-5} Ом·м/%. Таким чином, тензорезистивні властивості плівкових сплавів залишаються подібними до гетерогенних плівок.

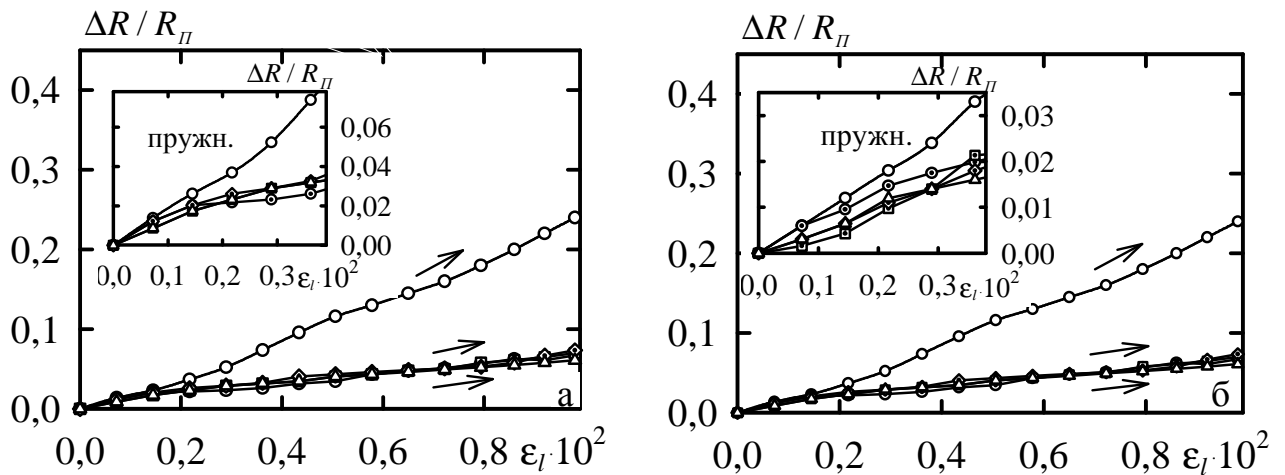


Рис.4.10. Деформаційні залежності відносної зміни опору для плівкових сплавів $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ (а) та $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ (б)

Це пов'язано з тим, що в обох випадках фіксується у декілька разів більший питомий опір у порівнянні з плівковими системами.

Як приклад розглянемо характер температурних залежностей питомого опору та ТКО плівкових сплавів. На рисунку 4.11 відповідно приведені такі залежності для $Ni_{65}Mo_{35}$ та $Fe_{65}Mo_{35}$, отримані при охолодженні для III термостабілізаційного циклу. В даних випадках величина ТКО в декілька разів більша порівняно з гетерогенними плівками (див., наприклад, рис. 4.6) та приймає близькі значення до двошарових плівкових матеріалів (див., наприклад, рис. 3.8). Подібно до останніх, фіксується типове зростання питомого опору при збільшенні температури та спад для ТКО. Поблизу критичних температур (θ_{0D} , θ_{0C}) також фіксуються незначні відхилення від монотонності на кривих для питомого опору та ТКО. Слід відмітити, що на залежності спостерігається дуже слабе заломлення поблизу температури Кюрі для Ni (див. рис. 4.11a), що свідчить про слабкий феромагнетизм зразка. Як приклад, згідно [161], він повністю відсутній у сплавах Ni-Mo при концентрації атомів Mo більше 8%. Температура Кюрі для Fe знаходиться за межами температурного інтервалу досліджень, тому подібної особливості на температурній залежності не спостерігалось.

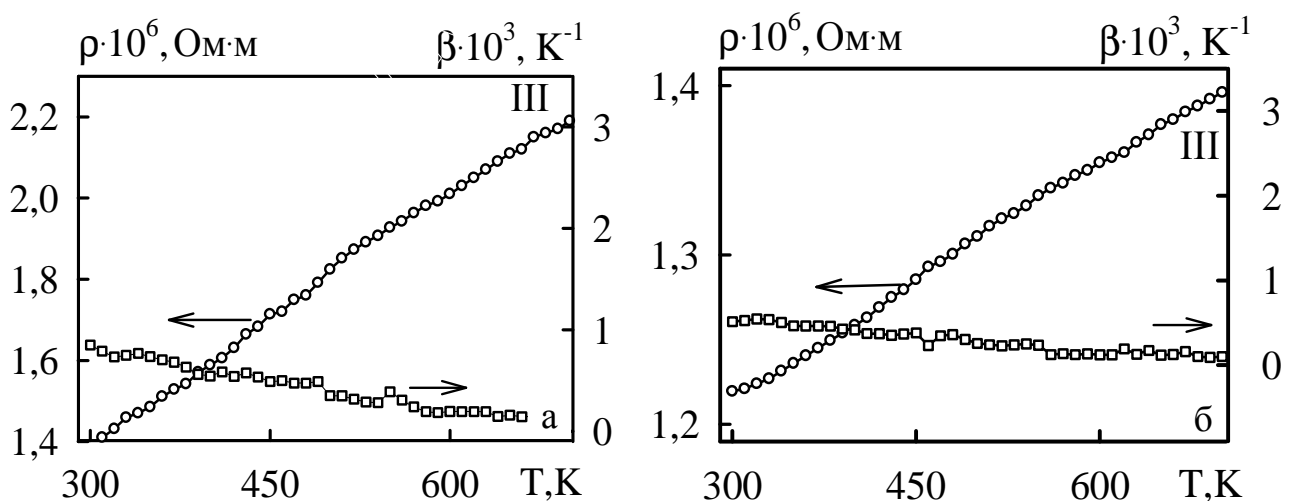


Рис.4.11. Температурні залежності питомого опору та ТКО для плівкових сплавів $Ni_{65}Mo_{35}$ (а) та $Fe_{65}Mo_{35}$ (б)

Після порівняння розрахункових даних для КТ та ТКО, отриманих на основі феноменологічних співвідношень для плівкового сплаву та біпластини, з експериментальними, слід відмітити більшу відповідність в першому випадку. Як приклад для КТ плівкових сплавів $\text{Ni}_{65}\text{Mo}_{35}$ та $\text{Fe}_{65}\text{Mo}_{35}$ (при $d \cong 30$ нм) точність становить близько до 9 та 11 %, у той час як для біпластини – 18 та 26%. Розрахункові та експериментальні значення ТКО (при 300 К) у першому випадку мають більш низьке розходження (15 та 12 %), ніж у другому (23 та 19%). Це пояснюється адекватністю вибору теоретичної моделі та структурного стану плівкових зразків. В даному випадку також проявляється залежність від загальної товщини (зовнішній розмірний ефект).

4.3. Кореляційна залежність КТ і ТКО та числа (s+d) електронів

У процесі дослідження тензорезистивних властивостей плівкових матеріалів було запропоновано ряд класичних і напівкласичних моделей тензоефекту (у роботі [63] представлено їх узагальнення стосовно одношарових плівок). Аналіз вказує на те, що моделі мають складну математичну структуру і містять велику кількість невизначених параметрів. Це спричиняє практичну неможливість прогнозу величини КТ шляхом числових розрахунків чи моделювання. Певним вирішенням цієї проблеми може бути прогнозування величини γ_{lg} на основі гіпотези про взаємозв'язок між величиною γ_{lg} і числом $n = s + d$ електронів провідності [63], яка була експериментально перевірена [82] для плівок Al, Ti, Re, Au, Ag, Cu та інших металів. Виходячи з цього, проведемо експериментальну перевірку результатів прогнозування величини γ_{lg} для плівок металів з ГЦК (Ni, $n = 10$) і ОЦК (Fe, $n = 8$; Cr і Mo, $n = 6$) ґраткою на основі кореляції, встановленої у роботі [82].

У результаті проведених досліджень [162] було встановлено, що зпрогнозовані величини γ_{lg} ($2,0 \div 2,2$ (Ni), $2,4 \div 2,6$ (Fe), $1,9 \div 2,1$ (Cr, Mo, W) та $2,2$ (Re)) та β_g ($3,1 \div 3,3 \cdot 10^{-3}$ (Ni), $2,0 \div 2,2 \cdot 10^{-3}$ (Fe), $0,8 \div 1,6 \cdot 10^{-3}$ (Cr, Mo,

W) та $1,9 \div 2,1 \cdot 10^3$ (Re) K^{-1}) задовільно відповідають експериментально отриманим даним (рис. 4.12). У випадку плівок Ni спостерігається якісна відповідність [163], де КТ становив близько 2,0 одиниць. Однак, для плівок Mo, W, Re зпрогнозована величина γ_{lg} в значній мірі відрізнялась від отриманої експериментально (див. п. 3.2.3), що пояснюється структурним станом зразків. Краще узгодження експериментальних та зпрогнозованих даних, в цьому випадку, було отримано для величини β_g плівок.

На основі отриманих даних проведемо аналіз тензорезистивних характеристик у плівках із різними питомими опорами (ρ_g). Як приклад плівки Cu [82] та Ni мають близькі γ_{lg} , однак їх ρ_g відрізняються у декілька разів. Легко показати, що величина S_g^ρ для плівок Ni буде значно вищою. Провівши подібне порівняння для плівок Ni та Fe можна прийти до висновку, що у даному

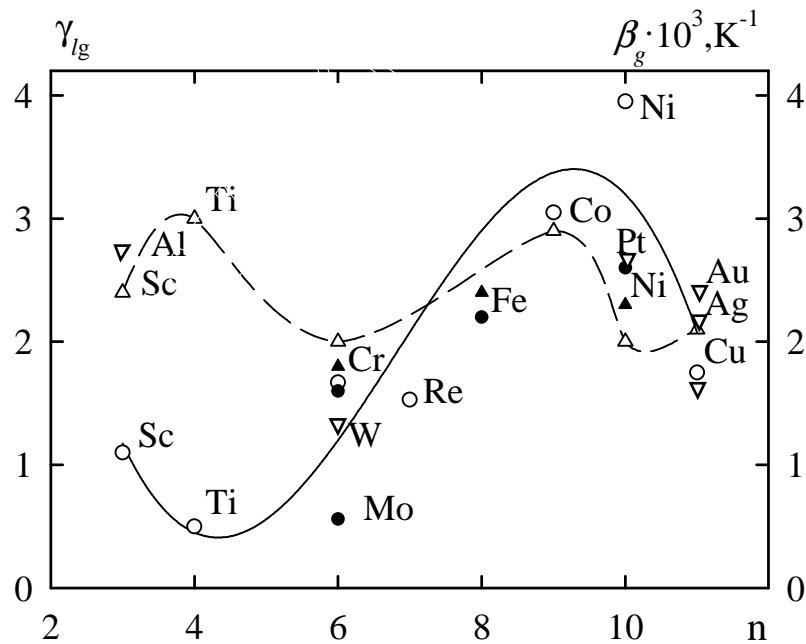


Рис. 4.12. Кореляція між асимптотичними величинами КТ (пунктирна лінія) і ТКО (суцільна лінія) плівок та числом (s+d) електронів. Прийняті такі позначення: $\nabla, \Delta, \blacktriangle$ – γ_{gl} та \circ, \bullet – β_g (∇ – із роботи [63], \circ, Δ – із роботи [82], \blacktriangle, \bullet – наші результати)

випадку величина S_g^ρ збільшується в напрямку зростання величини ρ_g . В такому разі, ще вищою повинна була б бути величина S_g^ρ для плівок Cr, але насправді спостерігається зовсім протилежна ситуація. Якщо порівняти між собою тензорезистивні характеристики плівок Cr та Mo, то можна бачити, що величина S_g^ρ останнього зменшується.

У рамках підходу [83] було визначено n для плівок сплавів. Після порівняння величин $\mathcal{Y}_l \cong 2,5$, взятих з роботи [26], та зпрогнозованих на основі вказаної вище кореляції, отримано якісне узгодження (точність 12 %) результатів для ніхрому ($n \approx 9$). Це також спостерігається у масивних зразках хромелю ($\mathcal{Y}_l \cong 2,5$ при $n \approx 10$), а для константану ($\mathcal{Y}_l \cong 2,1$ при $n \approx 10$) точність збільшується до 5%. Однак, для платино-іридієвого ($\mathcal{Y}_l \cong 5,0$ при $n \approx 10$) або паладій-сріблевого ($\mathcal{Y}_l \cong 0,8$ при $n \approx 10$) сплавів спостерігається низька відповідність. Можливо для покращення прогнозу КТ необхідно встановлювати декілька кореляційних залежностей $\mathcal{Y}_{gl}(n)$, зокрема для металів з близькими атомними радіусами.

4.4. Особливості тензоефекту в металевих дротах Ni і Mo при пластичній деформації

Підсумовуючи результати досліджень тензорезистивних властивостей слід відмітити, що не дивлячись на довгу історію дослідження явища тензочутливості (було відкрите в 1856 р. Кельвіном [61]) і накопичення значного теоретичного та експериментального матеріалу (див., наприклад, [41]) деякі аспекти цієї проблеми залишаються ще не до кінця розробленими і вивченими. Це постійно стимулює проведення різнопланових досліджень, але, в основному, на прикладі тонких плівок або товстопліткових резисторів.

Не дивлячись на те, що теоретичні основи тензочутливості металевих дротів в області пружної деформації ($\varepsilon_l \leq 0,6\%$) були закладені ще в роботі [61], деякі проблеми залишаються невирішеними, оскільки спостерігається значна неузгодженість результатів різних авторів. Найбільш незрозумілою проблемою залишається питання про величину і знак т.зв. деформаційного коефіцієнта питомого опору. Оскільки в класичному наближенні $\rho \sim (\lambda_o \cdot n)^{-1}$, де λ_o – середня довжина вільного пробігу електронів в об'ємі зразка (СДВП), а n – їх концентрація, то КТ (для випадку поздовжньої деформації (для поперечної – аналогічно)) можна записати так:

$$\gamma_l^p = -\frac{d\lambda_o}{\lambda_o d\varepsilon_l} - \frac{dn}{n d\varepsilon_l} = \eta_{\lambda_o l} + \eta_{nl}, \quad (4.1)$$

де $\eta_{\lambda_o l}$ і η_{nl} – деформаційні коефіцієнти СДВП і концентрації n (їх можна представити і таким чином: $\eta_{\lambda_o l} = -\frac{d \ln \lambda_o}{d\varepsilon_l}$, $\eta_{nl} = -\frac{d \ln n}{d\varepsilon_l}$).

Враховуючи, що $n = 2\pi k$ (k – хвильове число) і $k \approx (1 - \beta \cdot \varepsilon_l)$, де β – коефіцієнт в лінійному розкладенні хвильового числа по деформації, при відносно малих значеннях ε_l можна записати $\ln k \cong \ln(1 - \beta \varepsilon_l) = -\beta \varepsilon_l$. Однак, трудність вимірювання питомого опору плівок не дозволяє визначити величину параметра β , хоча із загальних міркувань [61] його величина $|\beta| \sim 1$ (автор [61] не аналізував можливість $\beta < 0$, оскільки виходив із припущення, що в процесі деформації $dn < 0$).

Таким чином співвідношення для деформаційного коефіцієнта СДВП можна представити так [164]:

$$\gamma_l^p \cong -\frac{\ln \lambda_o}{d\varepsilon_l} + \beta, \quad (4.2)$$

де $\beta \cong -1$, якщо при деформації $dn > 0$ (стиснення зразка або збільшення числа зіткнень електронів при його розтязі), або $\beta \cong +1$ якщо при деформації $dn < 0$

(розтяг зразка або зменшення числа зіткнень при його стисненні), а $\eta_{\lambda_l} < 0$ коли при деформації збільшується СДВП, електрон гальмується, і $\eta_{\lambda_l} > 0$, коли СДВП зменшується, електрон прискорюється.

На основі співвідношень (1.1) та (4.2), де замість γ_l^p було взято γ_{gl}^p , та враховуючи попередні дані (див. рис. 3.8а,б), нами було встановлено, що для ультрадисперсних плівок Мо, W та Re $\eta_{\lambda_l} > 0$ при $\beta \cong \pm 1$, а у плівках Ni, Cr та Fe $\eta_{\lambda_l} < 0$ при $\beta \cong +1$ або $\eta_{\lambda_l} > 0$ при $\beta \cong -1$. Згідно даних таблиці 3.5 як правило величина $\Delta\lambda_g < 0$, а отже $\eta_{\lambda_l} > 0$. Таким чином, у плівках Ni, Cr та Fe фіксується випадок коли $\beta \cong -1$, що пояснюється збільшенням числа зіткнень електронів провідності при розтязі зразків.

Враховуючи дані кореляційної залежності (див. рис.4.12) для величини γ_{lg} , яка змінюється близько від 2,0 до 3,0 одиниць, можна зробити висновок про те, що в плівках d-металів при типових значеннях коефіцієнта Пуасона 0,25-0,35 повинні реалізовуватись наступні умови: $\eta_{\lambda_l} < 0$ при $\beta \cong +1$; $\eta_{\lambda_l} > 0$ при $\beta \cong -1$.

Слід відмітити, що автор [34], в припущенні, що при зерномежовому проковзуванні зерен їх об'ємний опір не змінюється (т.б. $\gamma_l^p \cong 0$), робить висновок, що при пластичній деформації $\gamma_l \cong 2$. Цей результат в якійсь мірі підтверджується у випадку масивних крупнокристалічних зразків. Наприклад, згідно даних, одержаних на дротах Ni і Мо (діаметр D від 0,06 до 0,44 мм; довжина від 7 до 50 см), величина $\gamma_l^p \cong 0,3$ при $\mu \cong 0,32 - 0,35$ (Ni) або $\gamma_l^p > 0$ при $\mu < 0,3$ (Mo), відповідно (на рисунку 4.13, як приклад, наведені дані для тонких дротів Ni та Mo), що узгоджується стосовно величини μ із даними [165,166]. Відмітимо, що розтяг зразків нами продовжувався до розриву

дротів, що дозволило визначити деформацію їх руйнування: $\varepsilon_{l_{\max}}^{Ni} \cong 0,5\%$ ($D = 0,44$ мм) і $\varepsilon_{l_{\max}}^{Mo} \cong 1,06\%$ ($D = 0,21$ мм).

Розглянемо представлені на рисунку 4.13 залежності $\Delta R / R_{II}$ і μ від ε_l для дротів Ni і Mo, які ілюструють розмірний ефект, аналогічний для деформації руйнування. Величину μ розраховували на основі співвідношення (1.1) (хоча в [34] підставлялися табличні дані [61] при допущенні, що $\beta=1$). Для дротів Mo і Ni має місце монотонне зменшення коефіцієнта Пуассона із кутовими коефіцієнтами залежності $\partial\mu/\partial\varepsilon_l = -0,33$ (Ni) та $-0,63$ (Mo). Ці результати дозволяють говорити про такі особливості тензоефекту в масивних дротах Ni та Mo при пластичній деформації.

По-перше, необхідно вказати, що розрахункова на основі (1.1) величина μ лежить далеко за межами величини 0,50, згідно висновку [34] (із рис.4.14б видно, що $\mu \approx 0,35$ лише при максимумах залежності), що може бути пояснено виходом кристалітів на бокову поверхню дроту.

По-друге, звертає на себе увагу мале значення γ_l^p . Для порівняння, для пружно здеформованих дротів приблизно таких же діаметрів, як і в наших експериментах, згідно [61], 0,80 (Mo) і -12 (Ni), що в принципі відрізняється від наших даних як абсолютною величиною, так і знаком. Хоча додатне значення

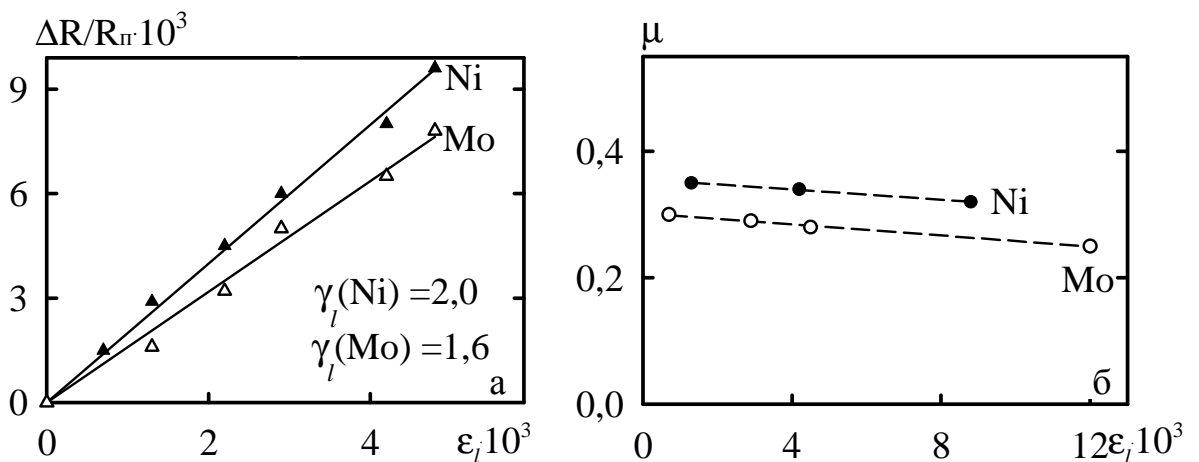


Рис. 4.13. Залежність відносної зміни опору (а) та розрахункової на основі (1.1) величини μ (б) для дротів Mo і Ni

γ_i^p для дроту Ni в нашому випадку, вузький інтервал деформації (до 0,5%) і розрахункова величина $\mu \cong 0,32$ говорять на користь пружної деформації, а від'ємне значення γ_i^p у випадку [61] – на користь пластичної деформації. Наш погляд, відмінність даних автора [61] від наших може бути пов'язана не тільки з типом деформації, а зі структурним станом зразків.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що у гетерогенних плівках ГЦП-Re+ГЦК-Re(N,O)_x до та після відпалення при $T_e \cong 800\text{K}$ двофазний склад не змінюється, а параметр ґратки складає 0,404-0,405 нм; у плівкових сплавах отриманих методом сумісної конденсації α -Mo (аморфна фаза) та металевих компонент Ni або Fe у невідпаленому стані електронографічно фіксується дифракція ГЦК-фази Ni або ОЦК-фази Fe та розмита лінія α -Mo, що пояснюється відсутністю суттєвого фазоутворення; при термообробці цих зразків в області проміжних температур поряд з дифракцією від металевих компонент фіксуються нові лінії, які належать метастабільним інтерметалідним фазам у відповідності з діаграмою стану та домішковим фазам.

2. Встановлено, величина КТ набуває максимальних значень близько до 12,4 одиниць у тришарових системах Fe/ α -Mo/Fe у той час коли у гетерогенних плівках Re+Re(N,O)_x та Mo+Mo(C,N)_x наближається близько до 8 та 4 одиниць, а у плівкових сплавах Ni₆₅Mo₃₅ та Fe₆₅Mo₃₅ – до 6 та 4,7 одиниць; у гетерогенних плівках модуль ТКО становить $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{K}^{-1}$, причому у плівках Re+Re(N,O)_x та Mo+Mo(C,N)_x фіксуються від'ємні значення, а в плівках Fe₃O₄+Mo додатні; у плівкових сплавах α -Mo та Ni або Fe величина ТКО приймає додатні значення $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

3. Узагальнено результати досліджень тензо- та терморезистивних властивостей плівок перехідних d-металів, які представлено у вигляді кореляційних залежностей асимптотичних КТ і ТКО та числа (s+d) електронів;

вони мають осциляційний характер (КТ змінюється від 1,9 до 2,6 одиниць, а ТКО приймає значення від $0,8 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) та дають можливість кількісного прогнозу для чистих металевих плівок.

4. На основі співвідношень між відносною зміною СДВП електронів провідності в об'ємі плівкового зразка та відносною зміною середнього розміру кристалітів показано, що при пластичній деформації ($dL \cong 0$) існують можливості як збільшення ($\Delta\lambda_0 > 0$), так і зменшення ($\Delta\lambda_0 < 0$) СДВП електронів провідності в об'ємі плівкових зразків, яке безпосередньо зафіксовано в даній роботі для плівок d-металів (Mo, W, Fe, Cr, Ni та Re), хоча в масивних зразках (дроти Ni та Mo) фіксується лише збільшення даної величини ($\Delta\lambda_0 > 0$).

5. Розрахована залежність коефіцієнта Пуассона для дротів Mo і Ni від деформації в інтервалі 0 - 1,2 %; в усіх випадках має місце монотонне зменшення його величини із кутовими коефіцієнтами залежності $\partial\mu / \partial\varepsilon_l = -0,33$ (Ni) та $-0,63$ (Mo).

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведені комплексні дослідження взаємозв'язку між структурно-фазовим складом та електрофізичними властивостями двокомпонентних і гетерогенних плівкових систем на основі d-металів та їх хімічних сполук, які можуть бути використані для розроблення тензо- і терморезисторів, датчиків деформації і тиску з високостабільними робочими характеристиками.

1. Дослідження кристалічної структури та фазового складу свіжосконденсованих і відпалених двокомпонентних плівкових систем у вигляді дво- і тришарових плівок та плівкових сплавів і гетерогенного складу плівкових зразків на основі Cr, Mo, W, Fe, Ni і Re та їх хімічних сполук дозволили установити температурні і концентраційні інтервали стабілізації дво- чи тришарових плівкових систем; аморфних фаз; твердих розчинів та інтерметалідів і гетерогенного складу плівкових матеріалів.

2. Експериментальні дослідження тензочутливості в області пружної і пластичної деформації дозволили вперше встановити таке:

– величина КТ у дво- та тришарових системах має значення 5,4 - 7,6 (Ni/Mo); 4,8 - 9,8 (Fe/Mo); 3,5 - 4,3 (Ni/Cr); 9,1 (Ni/Mo/Ni); 11,5 (Fe/Mo/Fe) і 6,6 (Ni/Cr/Ni), що узгоджується з уявленнями про розмірний ефект в КТ; у плівкових сплавах, близьких до складу $Ni_{65}Mo_{35}$ і $Fe_{65}Mo_{35}$, дорівнює 6,0 і 4,7 одиниць, відповідно, а у гетерогенних плівках – близько 8,0 ($Re + Re(N,O)_x$) та 4,0 ($Mo + Mo(C,N)_x$) одиниць;

– при пружній або пластичній деформації плівок основний внесок у чутливість питомого опору до деформації дають процеси зерномежового розсіювання електронів, у той час як поверхневе розсіювання - помітний внесок лише при малій товщині зразків;

– величина чутливості питомого опору до деформації при пластичній деформації має більше значення, ніж при пружній, що пов'язано із певним збільшенням ефективності зерномежового розсіювання електронів, оскільки

величина R збільшується від 0,22 - 0,24 до 0,27 - 0,30; межа переходу від пружної (квазіпружної) до пластичної деформації плівок становить величину $\varepsilon_{lmp} \cong 0,15 - 0,30 \%$;

– уперше проаналізовано питання про чутливість питомого опору до деформації і проведено числовий розрахунок параметрів електро-перенесення ($\lambda_0, p, R, \eta_{\lambda_0}, \eta_p$ та величин $\Delta l_{nk}/\Delta l_{np}$ і $\Delta l_{nr}/\Delta l_{nm}$; отримані співвідношення, які дозволяють аналізувати зміну величини СДВП при зміні умов розсіювання на поверхні плівки або на межі зерна в умовах поздовжньої деформації.

3. Розмірна залежність чутливості питомого опору до деформації (10^{-7} - 10^{-6} Ом·м/% для дво- та тришарових плівкових систем та 10^{-6} - 10^{-5} Ом·м/% для плівкових сплавів і гетерогенного складу плівок) визначається доданком, пов'язаним із внеском поверхневого розсіювання електронів, а її абсолютне значення – доданками, пов'язаними із внесками зерномежового та об'ємного розсіювання.

4. Величина ТКО плівкових матеріалів залежить від фазового складу плівок і при загальній товщині зразка від 40 до 60 нм в інтервалі температур 300 - 800 К має такі значення:

- $(1,0 - 0,6) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Fe/Mo); $(0,8 - 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Ni/Mo) і $(1,7 - 1,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Ni/Cr);
- $(0,6 - 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Fe₆₅Mo₃₅) і $(0,8 - 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (Ni₆₅Mo₃₅);
- $(0,1 - 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (ГЦП-Re + ГЦК-Re(N,O)_x); - $(0,2 - 0,3) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (ОЦК-Mo + ГЦК-Mo(C,N)_x) та $(0,5 - 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (ОЦК-Mo + Fe₃O₄ + Fe₂O₃).

5. Здійснена апробація феноменологічних моделей для КТ і ТКО плівкових зразків, у яких зберігається індивідуальність окремих шарів; утворюються тверді розчини; має місце залежність параметрів електроперенесення від деформації зразка і отримана задовільна відповідність розрахункових та експериментальних результатів.

ПРИМІТКИ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у співавторстві з Однодворець Л.В., Проценком І.Ю. і Гричановською Т.М..

Однодворець Л.В. – запропонувала тематику дисертаційної роботи пов'язати з вивченням електрофізичних властивостей двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі перехідних d-металів; внесла значний внесок у постановку вирішених задач, приймала участь у обговоренні результатів та підготовці статей.

Проценко І.Ю. – надавав ґрунтовні консультації та цінні рекомендації щодо вирішення проблемних питань за темою роботи, приймав участь у обговоренні результатів та підготовці статей.

Гричановська Т.М. – брала участь у обговоренні результатів досліджень.

Електронно-мікроскопічні та електронографічні дослідження плівкових матеріалів здійснювались за участі Чешко І.В., Пазухи І.В., Степаненка А.О. і Ткач О.П. У дослідженнях дифузійних процесів методом ВІМС прийняв участь Шпетний І.О.

Вважаю приємним своїм обов'язком висловити щиро подяку науковому керівнику к.ф.-м.н., доценту Однодворець Ларисі Валентинівні за вибір теми, керівництво, зацікавленість до роботи і постійну підтримку. Особливо подяка Заслуженому діячу науки і техніки України, д.ф.-м.н., професору Проценку Івану Юхимовичу за неоціненну допомогу та зацікавленість до роботи. Також хочу щиро подякувати к.ф.-м.н. Бібику В.В. і к.ф.-м.н. Гричановській Т.М. за увагу і співпрацю.

Автор вдячний колективам кафедр прикладної фізики Сумського державного університету та електронних приладів і автоматики Конотопського інституту Сумського державного університету за дружню підтримку і активне обговорення результатів дисертаційної роботи на наукових семінарах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. – М. : Наука, 1972. – 320 с.
2. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты / Комник Ю. Ф. – М. : Атомиздат, 1979. – 264 с.
3. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / [Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П. и др.] ; под ред. Н. Т. Гладких. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 276 с.
4. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках / К. Л. Чопра ; [пер. с англ. А. Ф. Волкова и др.]. – М. : Мир, 1972. – 432 с.
5. Ларсон Д. К. Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок / Ларсон Д. К. // Физика тонких пленок. – М. : Мир, 1973. – Т6. – С. 97–170.
6. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии : учебное пособие / [Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк и др.] – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – 209 с.
7. Nanocomposite protective coatings based on Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe, their structure and properties / A. D. Pogrebnyak, M. M. Danilionok, V. V. Uglov [et al.] // Vacuum. – 2009. – V. 83. – P. S235–S239.
8. Bagmut A. G. Structure, phase states and change of magnetic properties at recrystallization of thin-film Ni laser condensates / A. G. Bagmut, I. G. Shipkova, V. A. Zhuchkov // Functional Mater. – 2009. – V. 16, № 2. – P. 161–169.
9. Tripathi C. C. Atom beam sputtered Mo₂C films as a diffusion barrier for copper metallization / C. C. Tripathi, M. Kumar, D. Kumar // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 225. – P. 3518–3522.
10. Amorphous Ni–Mo–P diffusion barrier deposited by non-isothermal deposition / Y.H. Chou, Y. Sung, Y.-M. Liu [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V. 203. – P. 1020–1026.

11. Structure and stressed state of molybdenum layers in Mo/Si multilayers / V. I. Pinegyn, E. N. Zubarev, V. V. Kondratenko [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 2973–2980.
12. Characterization of tantalum oxynitride thin films as high-temperature strain gauge / I. Ayerdi, E. Castano, A. Garcia-Alonso [et al.] // *Sens. Actuat. A*. – 1995. – V. 46 – 47. – P. 218–221.
13. Карпенков С. Х. Материалы для магниторезистивных преобразователей / С.Х. Карпенков // *Электроника: наука, технология и бизнес*. – №2. – 2002. – С. 66–67.
14. Chung G.-S. Characterization of tantalum nitride thin film strain gauges for harsh environments / G.-S. Chung // *Sens. Actuat. A*. – 2007. – V. 135. – P. 355–359.
15. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсаторов системы Zr-Ti-Si-N / В. М. Береснев, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк [и др.] // *ЖТФ*. – 2010. – Т. 80, Вып. 6. – С. 117–120.
16. Vionnet S. Firing, quenching and annealing studies on thick-film resistors / S. Vionnet, Th. Maeder, P. Ryser // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 1889–1892.
17. The influence of firing temperature on the electrical and microstructural characteristics of thick-film resistors for strain gauge applications / M. Hrovat, A. Bercan, D. Belavic [et al.] // *Sens. Actuat. A*. – 2003. – V. 103. – P. 341–352.
18. Thick-film resistors on zirconia substrates for possible strain gauge applications / M. Hrovat, D. Belavic, A. Bercan [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2003. – V. 23. – P. 1441–1448.
19. Hrovat M. Characterization of thick resistor series for strain sensors / M. Hrovat, D. Belavic, Z. Samardzija // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21. – P. 2001–2004.
20. A characterisation of thick film resistors for strain gauge applications / M. Hrovat, D. Belavic, Z. Samardzija [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2001. – V. 36. – P. 2679–2689.

21. Belavic D. Vertical thick-film resistors as load sensors / D. Belavic, M. Hrovat, M. Pavlin // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 21. – P.1989–1992.
22. Проценко С.І. Про температурну залежність коефіцієнтів поздовжньої і поперечної тензочутливості металевих плівок / С. І. Проценко // *ФХТТ.* – 2002. – Т. 3, № 3. – С. 401–403.
23. Петренко С.В. Эффект тензочувствительности в дисперсных металлических пленках / С. В. Петренко, И. Е. Проценко, В. Г. Шамония // *Металлы.* – 1989. – №1. – С.180–186.
24. New thick-film strain gauge / O. Abe, Y. Taketa, M. Haradome [et al.] // *Rev. Sci. Instrum.* – 1988. – V. 59, № 8. – P. 1394–1398.
25. Ni-Ag thin films as strain-sensitive materials for piezoresistive sensors / H. Chiriac, M. Urse, F. Rusu [et al.] // *Sens. Actuat. A.* – 1999. – V. 76. – P. 376–380.
26. Characterization of sputtered nichrome (80/20 wt.%) films for strain gauge applications / I. H. Kazi, P. M. Wild, T. N. Moore [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 2602–2606.
27. The electromechanical behavior of nichrome (80/20 wt.%) film / I. H. Kazi, P. M Wild, T. N. Moore [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 433. – P. 337–343.
28. Angadi M.A. Longitudinal and transverse strain sensitivity of nichrome films / M. A. Angadi, R. Whiting // *Mater. Sci. Engin. B.* – 1990. – V. 7. – P. L1–L4.
29. Rajanna K. Strain sensitivity and temperature behavior of invar alloy films / K. Rajanna, M. M. Nayak // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2000. – V. B 77. – P. 288–292.
30. Кузьменко А. И. Электрические свойства двухслойных пленок переходных металлов / А. И. Кузьменко, И. Е. Проценко, З. В. Стасюк // *ВАНТ. Серия : Ядерно-физические исследования.* – 1992. – Вып. 22 (1). – С. 74–76.
31. Size effect and processes of interdiffusion in multilayer films / I. Protsenko, L. Odnodvoretz, S. Petrenko [et al.] // *Cryst. Res. Technol.* – 1995. – V. 30, № 8. – P. 1077–1081.
32. Проценко И. Е. Исследование температурной зависимости сопротивления двухслойных пленочных систем Co/Cr и Co/Ni /

- И. Е. Проценко, А. Н. Черноус, Л. А. Яременко // ВАНТ. Серия: Ядерно-физические исследования. – 1994. – Вып. 1. – С. 83–84.
33. Однодворець Л. В. Кінетичні явища в багатошарових плівкових конденсатах на основі Cr, Co, Ni та Ge : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / Л. В. Однодворець. – Суми, 1996. – 25 с.
34. Клокова Н. П. Тензорезисторы: теория, методики расчета, разработки / Н. П. Клокова. – М. : Машиностроение, 1990. – 224 с.
35. Мікроелектронні сенсори фізичних величин / [Вуйцик В., Готри З. Ю., Готри О. З. та ін.] ; за ред. З. Ю. Готри. – Львів : Ліга-Прес, 2003. – Т.2. – 595 с.
36. Тензорезисторы. Общие технические указания : ГОСТ 21616 – 91. – [Дата введения 1992-01-01].– М. : Изд-во стандартов, 1991. – 47с.
37. Виглеб Г. Датчики: устройство и применение / Г. Виглеб ; [пер. нем. М. А. Хацернова]. – М. : Мир, 1989. – 196 с.
38. Вагонов В. И. Интегральные тензопреобразователи / В. И. Вагонов. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 136 с.
39. Искаков Б.М. Сверхмалый температурный коэффициент электро-сопротивления двухфазных металлических сплавов / Б. М. Искаков // Металлы. – 1991. – №6. – С. 177–178.
40. Cao J. Electromechanical properties of metallic, quasimetallic and semiconducting carbon nanotubes under stretching / J. Cao , Q. Wang , H. Dai // Phys. Rev. Let. – 2003. – V. 90, № 15. – P. 157601-1–157601-4.
41. Ефект тензочутливості в металевих плівкових матеріалах / Л. В. Однодворець, С. І. Проценко, А. М. Черноус и др. // Успехи физ. мет. – 2007. – Т. 8, № 2. – С. 109–156.
42. Структура, дифузійні процеси і магніторезистивні та електрофізичні властивості плівкових матеріалів / [С. І. Проценко, І. В. Чешко, Л. В. Однодворець, І. М. Пазуха] ; за заг. ред. І. Ю. Проценка. – Суми : Наукове видання Вид-ва СумДУ, 2008. – 197 с.

43. Андриевский Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // ФММ. – 2000. – Т. 89, № 1. – С.91–112.
44. Поздняков В.А. Структурные механизмы пластической деформации нанокристаллических материалов / В. А. Поздняков, А. М. Глезер // ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 4. – С. 705–709.
45. Глезер А.М. Недислокационные моды пластической деформации твердых тел / А. М. Глезер // Известия АН. Серия физическая. – 2003. – Т. 67, № 6. – С. 810–817.
46. Носкова Н. И. Исследование деформации методом «in situ» нанокристаллической меди / Н. И. Носкова, Е. Г. Волкова // ФММ. – 2001. – Т.91, №6. – С.100–107.
47. Носкова Н. И. Исследование деформации «in situ» нанокристаллического сплава $Fe_{73,5}CuNb_3Si_{13,5}B_9$ / Н. И. Носкова, Е. Г. Волкова // ФММ. – 2001. – Т. 92, № 4. – С. 107–111.
48. Lee H.-J. Stress relaxation of free-standing aluminium beams for microelectromechanical systems applications / H.-J. Lee, G. Cornella, J. C. Bravman // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76, № 23. – P. 3415–3417.
49. Lee H. Tensile failure by grain thinning in micromachined aluminum thin films / H. Lee, P. Zhang, J.C. Bravman // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, №3. – P. 1443–1451.
50. Legros M. In situ deformation of thin films on substrates / M. Legros, M. Cabie, D. S. Gianola // Microscopy Res. Techn. – 2009. – V.72, № 3. – P. 270–283.
51. Emery R. D. Tensile behavior of free-standing gold films. Part I. Coarse-grained films / R. D Emery, G. L. Povirk // Acta Mater. – 2003. – V. 51. – P. 2067–2078. 51a Emery R. D. Tensile behavior of free-standing gold films. Part II. Fine-grained films / R. D. Emery, G. L. Povirk // Acta Mater. – 2003. – V. 51. – P. 2079–2097.
52. Механічні властивості мікронних і нанорозмірних металевих плівок / О. П. Ткач, Л. В. Одноворець, С. І. Проценко, и др. // Ж. нано- електрон. фіз. – 2010. – Т. 2, № 1.– С. 51–59; 52 а. Особенности тензорезистивного эффекта в

тонких металлических пленках в области упругой и пластической деформации / И. П. Бурыйк, Д. В. Великодний, Л. В. Одиногорец, И. Е. Проценко, Е. П. Ткач // ЖТФ. – 2011. – Т.81, вып.2. – С. 75-81; (English translation : Tensoresistive effect in thin metal films in the range of elastic and plastic strain / I. P. Buryk, D. V. Velykodnyi, L. V. Odnodvoretz, I. E. Protsenko, E. P. Tkach // Techn. Phys. – 2011. – V. 56, № 2. – P. 232–237.)

53. Espinosa H. D. Plasticity size effects in free-standing submicron polycrystalline FCC films subjected to pure tension / H. D. Espinosa, B. C. Prorok, B. Peng // J. Mech. Phys. Solids. – 2004. – № 52. – P. 667–689.

54. Деформация и разрушение материалов / В. М. Иевлев, Е. К. Белоногов, А. А. Максименко [и др.] – М. : Изд-во МГИУ, 2006. – Т.1. – С. 468–471.

55. Huang H. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers / H. Huang, F. Spaepen // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – P. 3261–3269.

56. Судзуки К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото – М. : Металлургия, 1987. – 328 с.

57. Забіла Є.О. Особливості тензочутливості в плівкових матеріалах при великих статичних і динамічних деформаціях / Є. О. Забіла, І. В. Коплик, І. Ю. Проценко // Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка. – 2003. – № 10 (56). – С. 63–70.

58. Electrophysical properties of Ni/V and Cr/Fe multilayer films / L. Odnodvoretz, S. Protsenko, O. Synashenko [et al.] // Cryst. Res. Technol. – 2009. – V. 44, № 1, 1-6. – P. 74–81.

59. Electrophysical properties of Cu/Cr and Fe/Cr film systems within elastic and plastic deformation range / S. I. Protsenko, D. V. Velykodnyi, V. A. Kheraj [et al.] // J. Mater. Sci. – 2009. – V. 44, № 18. – P. 4905–4910.

60. Meiksin Z. H. A theoretical study of the effect of elastic strain on the electrical resistance of thin metal films / Z. H. Meiksin, R. A. Hudzinski // J. Appl. Phys. – 1967. – V. 38, №11. – P. 4490–4494.

61. Kuczynski G. C. Effect of elastic strain on the electrical resistance of metals / G. C. Kuczynski // Phys. Rev. – 1954. – V. 94, № 1. – P. 61–64.

62. Warkusz F. Electrical and mechanical properties of thin metal films: size effects / F. Warkusz // *Progr. Surface Sci.* – 1980. – V. 10, № 3. – P. 287–382.
63. Tellier C. R. Size effects in thin films / C. R. Tellier, A. J. Tosser. – Amsterdam-Oxford-New York : ESPS, 1982. – 309 p.
64. Mayadas A. F. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces / A. F. Mayadas, M. Shatzkes // *Phys. Rev. B.* – 1970. – V.1, № 4. – P. 1382–1389.
65. Experimental test of a three-dimensional model for electrophysical properties of metal films / A. M. Chornous, N. M. Opanasyuk, A. D. Pogrebnyak [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39, № 12 B. – P. L1320 –L1323.
66. Проценко І.Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості)/ І. Ю. Проценко, В. А. Саєнко. – Суми : Вид-во СумДУ, 2002. – 187 с.
67. Lasyuchenko O. B. Contribution of the grain-boundary and surface scattering electrons in the size effect of tensosensibility / O. B. Lasyuchenko, I. Yu. Protsenko, A. M. Chornous // *Functional Mater.* – 1999. –V. 6, № 5. – P. 880–883.
68. Проценко С. І. Дослідження і прогнозування тензорезистивних властивосте й плівкових систем на основі Cr, Cu і Sc / С. І. Проценко, А. М. Чорноус // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 587–601.
69. Lasyuchenko O. Microscopic theory of tensosensibility of multilayer polycrystalline films / O. Lasyuchenko, L. Odnodvoretz, I. Protsenko // *Cryst. Res. Technol.* – 2000. – V. 35, № 3. – P. 329–332.
70. Проценко И. Е. Фазообразование, диффузионные процессы и электрофизические свойства многослойных металлических пленочных структур / И. Е. Проценко, А. Н. Чорноус, В. А. Хворост // *Тонкие пленки в оптике и электронике.* – Х. : ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 6–22.
71. Ефект тензочутливості у тонких металевих металевих полікристалічних плівках / Л. В. Дехтярук, Є. О. Забіла, С. І. Проценко [та ін.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2004. – Т. 26, № 10. – С. 1333–1345.
72. Khater F. Strain coefficients of electrical resistance of double-layer thin metallic films / F. Khater, M. El-Hiti // *phys. stat. sol.(a).* – 1988. – V. 108, № 1. – P.241–249.

73. Khater F. Temperature coefficient of the strain coefficient of electrical resistivity of double-layer thin metallic films / F. Khater, M. El-Hiti // *phys. stat. sol.(a)*. – 1988. – V. 109, № 2. – P. 517–523.
74. El-Hiti M. Dependence of temperature coefficient of the strain coefficients of resistance of double-layer thin metallic films of thermal strains / M. El-Hiti // *phys. stat. sol.(a)*. – 1989. – V. 155, № 1. – P. 185–189.
75. Кузьменко А. И. Эффект тензочувствительности в двухслойных пленках переходных металлов / А. И. Кузьменко, С. В. Петренко, И. Е. Проценко // ВАНТ. Серия : Ядерно-физические исследования. – 1990. – Вып. 2. – С. 87–89.
76. Protsenko I. Electroconductivity and tensosensibility of multilayer films / I. Protsenko, L. Odnodvoretz, A. Chornous // *Металлофиз. новейшие технол.* – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 36–44.
77. Дехтярук Л. В. Эффект тензочувствительности в поликристаллических многослойных структурах общего типа / Л. В. Дехтярук, С. И. Проценко, А. Н. Черноус // *Тонкие пленки в оптике и электронике*. – Х. : ННЦ ХФТИ. – 2003. – С. 185–188.
78. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / С. І. Проценко, І. В. Чешко, Д. В. Великодний [та ін.] // *Успехи физ. мет.* – 2007. – Т. 8, № 4. – С. 247–278.
79. Черноус А. М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівкових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / А. М. Черноус. – Суми, 2006. – 37 с.
80. Дифузійні процеси та інтерфейсне розсіювання електронів в багатошарових металевих плівках (огляд) / І. М. Пазуха, С. І. Проценко, І. Ю. Проценко [та ін.] // *Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка*. – 2006. – №9 (93). – С. 7–37.

81. Дифузійні процеси в нанокристалічних двошарових плівкових системах на основі металів / В. В. Бібик, Т. М. Гричановська, М. Маршалек [та ін.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 707–715.
82. Ласюченко Е. Б. Корреляция электрофизических свойств металлических пленок с числом (s+d) электронов / Е. Б. Ласюченко, И. Е. Проценко // *ВАНТ. Серия : Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* – 1999. – Вып. 2 (10). – С. 94–96.
83. Хоменко Е. В. Взаимосвязь состава, структурных и магнитных свойств в пленках Co-Ni-Fe и в системе Co/IrMn : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.11 “Физика магнитных явлений” / Е. В. Хоменко. – М., 2009. – 24 с.
84. Проценко И.Е. Образование примесных фаз в тонких пленках металлов с ОЦК и ГПУ решеткой / И.Е. Проценко // *Получение и свойства тонких пленок.* – К. : ИПМ, 1977. – С. 195–204.
85. Проценко И.Е. Размерные примесные эффекты в тонких пленках переходных металлов / И.Е. Проценко // *Получение и свойства тонких пленок.* – К. : ИПМ, 1990. – С. 30–44.
86. Размерные примесные эффекты в кристаллической структуре тонких металлических пленок / Л. В. Одноворец, Н. И. Шумакова, Е. П. Ткач [и др.] // *Ж. нано- і електрон. фіз.* – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 29–41.
87. Яременко А.В. Размерно-температурные эффекты в тонких пленках переходных металлов : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Физика твёрдого тела” / А. В. Яременко. – К., 1985. – 21 с.
88. Проценко И.Е. Исследование структуры и электрофизических свойств пленок молибдена / И. Е.Проценко, А. В. Яременко // *Металлофизика.* – 1982. – Т.4, №1. – С. 71–75.
89. Проценко И.Е. О возможной природе ГЦК–фаз, наблюдаемых в тонких пленках титана и молибдена / И. Е. Проценко, В. Г. Шамония, А. В. Яременко // *Ультрадисперсные частицы и их ансамбли.* – К. : Наук. думка, 1982. – С.42–46.

90. Петренко С.В. Электросопротивление и тензочувствительность тонких пленок металлов VA и VIA групп : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07“Физика твёрдого тела” / С.В. Петренко. – К., 1989. – 24 с.
91. Влияние остаточной атмосферы на структуру вакуумных конденсатов молибдена / Ю. И. Суров, С. А. Молодежникова, В. А. Зуев [и др.] // ФиХОМ. – 1989. – №2. – С. 59–61.
92. Суров Ю.И. Структурно–фазовые превращения в вакуумно–осажденных пленках молибдена с ГЦК структурой при отжиге / Ю. И. Суров, С. А. Молодежникова // Известия АН. Серия : Неорг. материалы. – 1990.– Т.6. – С. 1333–1334.
93. Температура перехода в сверхпроводящее состояние и структура пленочных образцов молибдена, легированного углеродом / В. М. Голянов, А. П. Демидов, М. Н. Михеева [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1972. – Т.15, Вып.7. – С. 365–367.
94. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт. – М. : Мир, 1971. – Т. 1. – 424 с.
95. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения / Х. Дж. Гольдшмидт. – М. : Мир, 1971. – Т. 2. – 463 с.
96. Protsenko I.Yu. Investigation of the structure of thin rhenium films / I. Yu. Protsenko, V. M. Severin, A. F. Skorobogat'ko // Krist. und Techn. – 1976. – V. 11, № 9. – P. 941–945.
97. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно–оптический анализ. Приложение / С. С. Горелик, Л. И. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М. : Metallurgia, 1970. – 107 с.
98. Структура тонких пленок ванадия и хрома / Н. Т. Гладких, Н. В. Жукова, И. Е. Проценко [и др.] // ФММ. – 1973. – Т. 36, № 1. – С. 84–90.
99. Зміна параметра ґратки тонких плівок ванадію і хрому / М. Т. Гладких, А.І. Песін, І.Ю. Проценко [та ін.] // УФЖ. – 1973. –Т. 18, № 2. – С. 208–212.
100. Белевский В. П. Электронографическое исследование пленок хрома, полученных методом термоионного осаждения / В. П. Белевский,

- И. Е. Котенко, С. И. Сидоренко // *Металлофизика*. – 1979. – Вып. 76. – С. 102–105.
101. Ориентационные соотношения и ферромагнетизм при трансформации кристаллической решетки лазерных конденсатов Ni / А.Г. Багмут, В. М. Косевич, И. Г. Шипкова [и др.] // *ФИП*. – 2009. – Т.7, №1-2. – С. 5–13.
102. Багмут А.Г. Структура нанодисперсных пленок, осажденных лазерным распылением никеля / А. Г. Багмут, И. Г. Шипкова, В. А. Жучков // *Наноматериалы. Том 1. Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи*. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2008. – Т. 2. – С. 48–50.
103. Лобода В. Б. О возможной природе гексагональной фазы, наблюдаемой в тонких пленках никеля / В. Б. Лобода, И. Е. Проценко, А. Ф. Скоробогатько // *Изв. ВУЗ. Физика*. – 1976. – Т. 11. – С. 135–136.
104. Фазообразование и электрофизические свойства двух- и трехслойных пленок на основе переходных и благородных металлов / В. В. Бирик, Т. М. Гричановская, Л. В. Ордорец [и др.] // *Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике*. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2006. – Т. 2. – С. 95–106.
105. Xu H. Microstructural changed during annealing of FePd-based thin films / H. Xu, H. Henrich, J. M. K. Wiezorek // *Intermetallics*. – 2003. – V.11. – P. 963–969.
106. Qadri S.B. Structural and magnetic properties of nano-crystalline FePd alloys prepared by organo-metallic synthesis / S. B. Qadri, T. M. Keller, C. A. Little // *Applied Physics A*. – 2005. – A81. – P. 587–590.
107. Панфилов Ю. В. Оборудование для нанесения тонких пленок в вакууме / Ю.В. Панфилов // *Тонкие пленки в оптике и электронике*. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2002. – С.204–216.
108. Кучеренко Е. Т. Справочник по физическим основам вакуумной техники / Е. Т. Кучеренко. – К. : Вищ. шк., 1981. – 261 с.
109. Забіла Є. О. Фізико-механічні процеси у тонкоплівковому тензорезисторі / Є. О. Забіла, І. Ю. Проценко // *Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка*. – 2005. – № 4 (76). – С. 108–124.

110. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения / А. М. Шур. – М. : Высш. шк., 1966. – 450 с.
111. Технология тонких пленок : справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; [пер. с англ. под ред. М. И. Елисона, Г. Г. Смолко]. – М. : Сов. радио, 1977. – Т.1. – 664 с.
112. Электростатическая стабилизация капли металла при электронно-лучевом испарении в диодной пушке / И.Е. Проценко, В. Г. Шамония, А. В. Яременко [и др.] // ПТЭ. – 1991. – Т. 2. – С. 206–207.
113. Проценко І. Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Черноус, С. І. Проценко ; за заг. ред. І. Ю. Проценка. – Суми : Наукове видання Вид-ва СумДУ, 2007. – 263 с.
114. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ / В. Т. Черепин. – К. : Наук. думка, 1992. – 334 с.
115. Бэнглин Дж. Взаимодиффузия в системах металл–металл / Дж. Бэнглин, Дж. Поут // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М. : Мир, 1982. – С. 309–360.
116. Гупта Д. Диффузия по границам зерен / Д. Гупта, Д. Кэмпбелл, П. Хо // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. – М. : Мир, 1982. – С. 163–249.
117. Фазоутворення та дифузійні процеси у плівковій системі на основі Ni та Fe / В. В. Бібик, С. І. Проценко, А. І. Салтикова [та ін.] // Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка. – 2002. – № 5(38)-6(39). – С. 66–71.
118. Температурні та розмірні ефекти в електрофізичних властивостях двошарових плівок на основі Ni і V / Т. М. Гричановська, І. Ю. Проценко, А. М. Черноус [та ін.] // Металофіз. новейшие технол. – 2006. – Т. 28. – С. 267–279.
119. Шпетний І.О. Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co, і Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / І. О. Шпетний. – Суми, 2005. – 23 с.

120. Effect of chromium addition on the ordering behaviour of Ni-Mo alloy: experimental results vs. electronic structure calculations / A. Arya, G. K. Dey, V. K. Vasudevan [et al.] // *Acta. mater.* – 2002. – V. 50. – P. 3301–3315.
121. Microstructural evolution in laser deposited Ni-25 at.% Mo alloy / R. Banerjee, C. A. Brice, S. Banerjee [et al.] // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2003. – V. 347. – P. 1–4.
122. Short range order structures in fcc-based Ni-Mo studied by high resolution transmission electron microscopy with image processing / S. Hata, T. Mitate, N. Kuwano [et al.] // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2001. – V. 312. – P. 160–167.
123. Structural stability of Ni-Mo compounds from first-principles calculations / Y. Wang, C. Woodward, S. H. Zhou [et al.] // *Scripta Mater.* – 2005. – V. 52. – P. 17–20.
124. First principles calculation and thermodynamic modeling of the Ni-Mo system / S. H. Zhou, Y. Wang, C. Jiang [et al.] // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2005. – V. 397. – P. 288–296.
125. Диаграммы состояния двойных металлических систем / [Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. и др.]; под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 249–251.
126. Карапетьянц М. Х. Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Высш. шк. – 1970. – 312 с.
127. Ампилогов В. П. Рост и структура наноразмерных ориентированных гетероструктур с ограниченной взаимной растворимостью компонентов : автореф. дис. на соискание научн. степени канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Физика твёрдого тела” / В. П. Ампилогов. – Воронеж, 2007. – 18 с.
128. Малыгин Г.А. Размерные эффекты при пластической деформации микро- и нанокристаллов / Г. А. Малыгин // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, Вып. 1. – С.48–55.
129. Florando J. N. A microbeam bending method for studying stress-strain relations for metal thin films on silicon substrates/ [J.N. Florando, W.D. Nix] // *J. Mech. Phys. Solids.* – 2005. – V. 53. – P. 619–638.

130. Тензочутливість тонких плівок на основі тугоплавких металів: матеріали наук.-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету Сумського державного університету (Суми, 20-29 квіт. 2006 р.) / Ю. П. Міщай, І. П. Бурик, Л. В. Олександрович. – Суми : Вид-во СумДУ, 2006. – С. 25.
131. Деякі особливості тензорезистивного ефекту в плівкових зразках Мо : матеріали наук.-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету Сумського державного університету (Суми, 19-26 квіт. 2007 р.) / Ю. П. Міщай, І. П. Бурик, Л. В. Олександрович. – Суми : Вид-во СумДУ, 2007. – С. 40–41.
132. Тензоефект в нанокристалічних плівках молібдену : матеріали 8-ї Міжнар. конф. [“Фізичні явища в твердих тілах”], (Харків, 11-13 груд. 2007 р.) / І. П. Бурик, Л. В. Олександрович. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2007. – С. 77.
133. Бурик І. П. Тензорезистивні властивості тонких плівок молібдену і заліза / І. П. Бурик, Д. П. Дудецький, Л. В. Олександрович // Нанотехнологии. Том 1. Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2008. – С. 151–154.
134. Тензорезистивні властивості багатошарових плівок Ni/V, Ni/Ti та Cr/Fe / В. В. Бібик, Т. М. Гричановська, Д. П. Дудецький [и др.] // Тонкие пленки. Том 2. Сборник докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – Х. : ННЦ ХФТИ, 2007. – Т.2. – С.108–119.
135. Пазуха І.М. Фізичні процеси в чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук: спец. 01.04.01 “Фізика приладів, елементів і систем” / І. М. Пазуха. – Суми, 2009. – 25 с.
136. Бурык И. П. Тензорезистивные свойства пленочных материалов на основе Ni и Mo или Cr / И. П. Бурык, С. И. Воробьев, Л. В. Олександрович // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 115–118.

137. Особливості тензоефекту в плівкових матеріалах при великих поздовжніх деформаціях: матеріали Міжнар. конф. молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [“ЕВРИКА-2004”], (Львів, 19-21 трав. 2004 р.) / І. П. Бурик, Є. О. Забіла. – Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2004. – С. 145–146.
138. Дослідження тензочутливості двошарових металевих матеріалів : матеріали наук.-техн. конф. викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету Сумського державного університету (Суми, 18-29 квіт. 2005 р.) / Я. О. Марченко, І. П. Бурик, Л. В. Однорець. – Суми : Вид-во СумДУ, 2005. – С. 121–122.
139. Вплив розсіювання електронів на міжфазній межі на тензорезистивні властивості металевих плівкових матеріалів : матеріали 7-ї Міжнар. конф. [“Фізичні явища в твердих тілах”], (Харків, 14-15 груд. 2005 р.) / І. П. Бурик, Л. В. Однорець. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2005. – С. 64.
140. Тензорезистивні властивості нанокристалічних плівкових матеріалів на основі Fe, Cr та Mo : матеріали Міжнар. конф. [“Сучасні проблеми фізики твердого тіла”], (Київ, 8-11 жовт. 2007 р.) / І. П. Бурик, Д. П. Дудецький, Л. В. Однорець, М. Маршалек. – К. : КНУ ім. Т. Шевченка, 2007. – С. 97–98.
141. Тензорезистивные свойства пленочных материалов на основе металлов и их оксидов : материалы 9-й Международ. научн.-практ. конф. [“Современные информационные и электронные технологии”], (Одесса, 19-23 мая 2008 г.) / И. П. Бурик, Д. П. Дудецкий, В. А. Соломаха, Е. П. Ткач, Л. В. Однорець. – Одесса : ОНПУ, 2008. – С. 145.
142. Vand V. Theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum / V. Vand // *Proc. Phys. Soc.* – 1943. – N 55. – P. 222–246.
143. Физико-химические свойства элементов: справочник / Под. ред. В. Г. Самсонова. – К. : Наук. думка, 1965. – 870 с.
144. Бурик І.П. Структура та електрофізичні властивості нанокристалічних плівок молибдену / І. П. Бурик, Є. А. Білинський, Л. В. Однорець // *Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка.* – 2007. – №2. – С.74–78.

145. Терморезистивні властивості двошарових плівкових систем Ni/Cr та Ni/Mo : матеріали XII Міжнар. конф. [“Фізика і технологія тонких плівок”], (Івано-Франківськ, 18-23 трав. 2009 р.) / І. П. Бурик, Т. М. Гричановська, Л. В. Однорець. – Івано-Франківськ : ПНУ ім. В. Стефаника, 2009. – С. 141–143.
146. Бурик І. П. Тензорезистивні властивості плівкових матеріалів на основі Mo, Ni та Fe / І. П. Бурик, Т. М. Гричановська, Л. В. Однорець // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 345–356.
147. Білоус О. А. Вплив ступеню дисперсності кристалітів на параметри електропереносу металевих матеріалів / О. А. Білоус, І. Ю. Проценко, А. М. Черноус // *ФХТТ.* – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 48–57.
148. Латышев А. В. Точное решение задачи о прохождении тока через границу раздела кристаллитов в металле / А. В. Латышев, А. А. Юшканов // *ФТТ.* – 2001. – Т. 43, Вып.10. – С. 1744–1750.
149. Магниторезистивные свойства многослойных наноразмерных пленочных систем / О. В. Сынашенко, Е. П. Ткач, И. П. Бурик, Л. В. Однорець, С.И. Проценко, Н.И. Шумакова // *ВАНТ. Серия : Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* – 2009. – №6(18). – С. 169–174.
150. *Технология тонких пленок : справочник* / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга ; [пер. с англ. под ред. М. И. Елисона, Г. Г. Смолко]. – М. : Сов. Радио, 1977. – Т.2. – 768 с.
151. Бурик І. П. Терморезистивні властивості плівкових матеріалів метал/напівпровідник / І. П. Бурик, Л. В. Однорець, А. О. Степаненко // *Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка.* – 2004. – № 10(69). – С. 110–118.
152. Бурик І.П. Електрофізичні властивості плівкових систем на основі металів і напівпровідників : матеріали Ювелейної Х Міжнар. конф. [“Фізика і технологія тонких плівок”], (Івано-Франківськ, 16-21 трав. 2005 р.) / І. П. Бурик, Л. В. Однорець, Н. М. Опанасюк. – Івано-Франківськ : ПНУ ім. В. Стефаника, 2005. – С. 287–288.

153. EXAFS study of mixed nickel molybdenum oxide thin films at the Ni and Mo K-edges / J.Gaidelen, R. Kalendarev, A.Kuzmin [et al.] // Nucl. Instrum. Meth. – 2004. – V.531. – P. 321–326.
154. An attempt to predict the mechanism of Mo-Ni-O powders electrodeposition from the results of their TEM analysis / V. D. Jovic, B. M. Jovic, V. Lacnjevac [et al.] // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 4188–4193.
155. Бурик І. П. Тензорезистивні властивості гетерогенних плівкових матеріалів на основі тугоплавких металів / І. П. Бурик, Л. В. Однодворець // Ж. нано – та електрон. фіз. – 2009. – Т. 1, № 3. – С. 24–29.
156. Електропровідність і тензочутливість плівкових оксидів металів : матеріали І наук.-техн. конф. з міжнародною участю [“Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”], (Кременчук, 15-17 квіт. 2004 р.) / Т. М. Гричановська, В. А. Соломаха, А. М. Черноус. – Кременчук : ІЕНТ, 2004. – С.46–47.
157. Hydrogen evolution on hot and cold consolidated Ni-Mo alloys produced by mechanical alloying / P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik-Czachor // Mater. Sci Eng. – 2001. – V. 300. – P. 105–112.
158. Atomic-scale study of second-phase formation involving large coherency strains in Fe – 20 at.% Mo / D. Ishiem, O. C. Hellman, D. N. Seidman [et al.] // Scripta mater. – 2000. – V. 42. – P. 645–651.
159. Кристалічна структура, фазовий склад і дифузійні процеси в двошарових плівкових матеріалах на основі Ni і Mo / І. П. Бурик, І. О. Шпетний, Л. В. Однодворець // Вісник СумДУ. Серія : Фізика, математика, механіка. – 2008. – №2. – С. 118–123.
160. Бурик І. П. Фазовий склад плівкових структур Fe/Pd і Fe/Mo : матеріали 9-ї Міжнар. конф. [“ Фізичні явища в твердих тілах”], (Харків, 1-4 груд. 2009 р.) / І. П. Бурик, О. П. Ткач, Л. В. Однодворець. – Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2009. – С. 20.

161. Khan F.A. Magnetization and magnetocrystalline anisotropy of Ni-Mo single crystal alloy / F.A. Khan, M.A. Asgar, P. Nordblad // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – V. 174. – P. 121–126.
162. Тензорезистивні властивості металевих плівок: прогноз і експеримент : матеріали наук.-техн. конф. факультету електроніки та інформаційних технологій Сумського державного університету (Суми, 19-23 квіт. 2010 р.) / І. П. Бурик, К. В. Тищенко, Ю. М. Шабельник, Ш. Хамідреза, І. Ю. Проценко, Л. В. Однорець. – Суми : Вид-во СумДУ, 2010. – С. 87–88.
163. Nickel containing diamond like carbon thin films / [R. Koppert, D. Goettel, O. Freitag-Weber [et al.] // *Sol. Stat. Sci.* – 2009. – V. 11. – P. 1797–1800.
164. Деякі особливості тензорезистивного ефекту в металевих дротах при їх пластичній деформації / І. П. Бурик, Д. В. Великодний, Л. В. Однорець, І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова // *ФХТТ.* – 2006. – Т.7, №2. – С. 241–244.
165. Шпак А.П. Атомные механизмы деформации и разрушения нанокристаллов хрома. I / А. П. Шпак, В. В. Огородников, К. В. Малишевский [и др.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2003. – Т.25, № 8. – С. 1061–1077.
166. Шпак А.П. Атомные механизмы деформации и разрушения нанокристаллов ниобия. II / А. П. Шпак, В. В. Огородников, К. В. Малишевский [и др.] // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2003. – Т. 25, № 9. – С. 1201–1217.