Сумський державний університет

На правах рукопису

Пазуха Ірина Михайлівна

УДК 621.315.8

ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТАХ ДАТЧИКІВ ТЕМПЕРАТУРИ, ДЕФОРМАЦІЇ І ТИСКУ

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник

Проценко Іван Юхимович,

заслужений діяч науки і техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор

Суми - 2009

3MICT

	СТ	op.
ЗАГ	АЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	4
PO3	ДІЛ 1 Використання плівкових матеріалів як чутливих елеме-	
	нтів датчиків неелектричних величин (літературний	
	огляд)	9
1.1.	Фізико-технологічні основи та принцип плівкового мікроприладо-	
	будування	9
1.2.	Особливості фізичних процесів у багатошарових плівкових систе-	
	мах і гібридних нанодротах	16
1.3.	Інтерфейсне розсіювання електронів	26
1.4.	Стабільність інтерфейсів у чутливих елементах датчиків неелектри-	
	чних величин	28
Виси	новки до Розділу 1	31
PO3	ДІЛ 2 Техніка і методика експерименту	33
2.1.	Обладнання і методика одержання плівкових багатошарових систем	
	на основі Cr, Fe, Cu i Ag	34
2.2.	Розробка конструкції чутливого елементу термо-, тензо- і датчика	
	тиску	37
2.3.	Дослідження фазового складу, кристалічної структури та дифузій-	
	них процесів	41
2.4.	Використання малокутової рентгенографії для дослідження струк-	
	турного стану інтерфейсу в плівкових системах	46
Виси	новки до Розділу 2	47
PO3	ДІЛ 3 Роль інтерфейсного розсіювання електронів у електро-	
	фізичних і тензорезистивних властивостях чутливих	
	елементів	48
3.1.	Оцінка впливу інтерфейсного розсіювання електронів на термо- і	
	тензорезистивні властивості плівкової системи [Cu/Cu] _n /П при шту-	
	чному моделюванні межі поділу шарів	48

	3.1.1. Терморезистивні властивості	48
	3.1.2. Тензорезистивні властивості	58
3.2.	Дослідження електрофізичних властивостей плівкових систем на	
	основі Cu і Cr або Ag та Fe і Cr в умовах інтерфейсного розсіювання	
	електронів	64
3.3.	Роль інтерфейсного розсіювання електронів у чутливому елементі	
	датчика тиску на основі. Cr і Cu або Fe	72
Висн	ювки до Розділу 3	78
PO3,	ДІЛ 4 Фазоутворення і дифузійні процеси на межі поділу шарів	
	на основі Cu і Cr або Ag та Fe і Cr або Cu	80
4.1.	Плівкові системи із стабільним інтерфейсом	87
	4.1.1. Система Cu/Cr	88
	4.1.2. Система Cu/Fe	95
4.2.	Плівкові системи з нестабільним інтерфейсом	102
	4.2.1. Система Fe/Cr	103
	4.2.2. Система Cu/Ag	110
4.3.	Апробація теоретичної моделі провідності полікристалічної двоша-	
	рової плівки в умовах взаємної дифузії атомів	116
4.4. \	Узагальнення результатів дослідження	122
Висн	ювки до Розділу 4	125
вис	СНОВКИ	127
ПРИ	ІМІТКИ	129
СПИ	ІСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	130

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні тенденції розвитку мікро- і наноелектроніки, сенсорної техніки [1-3] та ін. галузей приладобудування стимулюють пошуки нових матеріалів для створення елементної бази, які б мали більш широкий спектр функціональних можливостей та задовольняли вимоги матеріалознавців і конструкторів. Серед таких матеріалів можна виділити багатошарові плівкові структури загального типу та мультишари. Широке використання плівкових матеріалів як чутливих елементів різноманітних датчиків неелектричних величин стимулює як фізико-технологічні, так і фундаментальні дослідження процесів, які дають можливість підвищити ефективність датчиків. У зв'язку з цим на даний час актуальним залишається вивчення електрофізичних (питомий опір, термічний коефіцієнт опору (ТКО), коефіцієнт тензочутливості (КТ)), магніторезистивних (магнітоопір), оптичних та ін. властивостей тонкоплівкових матеріалів [4, 5]. Однак для покращання характеристик сенсорів, чутливими елементами яких є тонкоплівкові зразки, недостатньо тільки розуміти явища, які лежать в основі роботи приладу, наприклад, тензоефект або спін-залежне розсіювання електронів. Важливим залишається вивчення питань про взаємозв'язок між цими явищами та такими фізичними процесами, як взаємна дифузія атомів та фазоутворення з метою створення чутливих елементів з покращеними характеристикам, стабільних у широкому температурному інтервалі та під дією інших різноманітних факторів навколишнього середовища. Особливо це актуально, коли мова йде про багатошарові плівкові системи, оскільки фізичні процеси, що відбуваються на межі поділу шарів, можуть спричинити не тільки розмиття інтерфейсу, а й відіграти як позитивну, так і негативну роль у роботі датчика. Крім того, на межі поділу шарів виникає новий механізм розсіювання електронів провідності – інтерфейсний, за рахунок якого можна впливати на величину питомого опору, ТКО, КТ та ін. і який на даний час залишається майже не вивченим.

Із вищезазначеного випливають актуальність теми даної роботи та доцільність проведення дослідження фізичних процесів у чутливих плівкових елементах датчиків температури, деформації і тиску.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі прикладної фізики Сумського державного університету у рамках держбюджетних тем № 0103U000773 "Вплив статичної деформації і температури на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем" (2003-2005 рр.); №0106U001942 "Формування кристалічної структури і електрофізичних властивостей плівкових матеріалів на основі багатошарових металевих наносистем" (2006-2007 рр.); спільного проекту науково-технічного співробітництва №М/148-2006 "Дифузійні процеси і стабільність інтерфейсів в металевих багатошарових системах" (2006-2007 рр.) між Сумським державним університетом та Інститутом фізики САН (м. Братислава, Словаччина).

Здобувач брала участь у дослідженнях та підготовці проміжних і остаточних звітів зазначених НДР.

Мета і задачі досліджень. Основна мета даної роботи полягала у встановленні особливостей фізичних процесів у чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску, які представляють собою багатошарові плівкові системи на основі Cu i Cr або Ag, Fe i Cr або Cu.

Відповідно до поставленої мети необхідно було розв'язати такі конкретні наукові задачі:

 експериментально дослідити температурну залежність питомого опору і термічного коефіцієнту опору чутливих елементів;

 проаналізувати внесок у величину питомого опору і ТКО багатошарових плівкових систем об'ємного, поверхневого, зерномежевого та інтерфейсного розсіювання електронів провідності;

 розробити методику визначення внеску інтерфейсного розсіювання електронів у термо- та тензорезистивні властивості тонкоплівкових чутливих елементів датчиків; - встановити вплив інтерфейсного розсіювання на робочі характеристики датчиків температури, деформації і тиску;

- здійснити експериментальні дослідження особливостей процесів фазоутворення і дифузії та, як залежної від цих процесів, якості структурного стану двошарових плівок Cu/Cr, Fe/Cu, Fe/Cr та Ag/Cu.

Об'єкт дослідження: фізичні процеси, що відбуваються у дво- та багатошарових тонкоплівкових системах на основі Cu i Cr або Ag та Fe i Cr або Cu, які можуть бути використані як чутливі елементи датчиків температури, деформації і тиску.

Предмет дослідження: електрофізичні властивості, розсіювання електронів на внутрішніх межах поділу, фазоутворення та взаємна дифузія атомів у дво- і багатошарових плівках на основі Cu і Cr або Ag та Fe і Cr або Cu.

Методи дослідження: вакуумна пошарова конденсація і резистивний метод вимірювання при термовідпалюванні і деформації зразків у високому вакуумі, просвічуюча електронна мікроскопія, електронографія, рентгенографія, рентгенівська рефлектометрія, вторинно-іонна мас-спектрометрія (BIMC), числовий розрахунок термо- і тензорезистивних властивостей дво- та багатошарових плівкових систем.

Наукова новизна отриманих результатів. Проведення теоретичних і експериментальних досліджень фізичних процесів у чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску дозволило отримати такі нові наукові результати: 1. Виходячи із комплексних, систематичних досліджень, встановлені особливості структурно-фазового стану і дифузійних процесів на межі поділу окремих шарів у чутливих елементах датчиків на основі плівкових систем Cu/Cr, Fe/Cu, Fe/Cr і Ag/Cu та проаналізовано питання про стабільність інтерфейсів у них.

2. Вперше запропонована методика оцінки внеску інтерфейсного розсіювання електронів на межі поділу шарів у загальну величину питомого опору, термічного коефіцієнту опору та коефіцієнту тензочутливості багатошарових плівок. Показано, що створення штучної межі поділу призводить до відносного збіль-

шення питомого опору $\Delta \rho / \rho$ на (12-21)%, КТ $\Delta \gamma / \gamma - (7-11)$ % та відносного зменшення ТКО $\Delta \beta / \beta$ на (9-20) %.

3. Проаналізовано питання впливу розсіювання електронів на зовнішніх поверхнях плівки і межах зерен на термо- і тензорезистивні властивості плівок товщиною 50-100 нм. Показано, що поверхневе і зерномежеве розсіювання у цьому інтервалі товщин дають внесок у загальну величину питомого опору, ТКО і КТ у межах (57-76)% та (2-10)% відповідно.

4. Проведені дослідження дозволили розробити фізико-технологічні основи створення чутливих елементів датчиків температури, деформації і тиску.

5. Запропонована конструкція датчика тиску, чутливим елементом якого є плівкові структури Cu/Cr та Fe/Cr, а конструктивні особливості дозволяють використовувати його для вимірювання форвакууму ($p \approx 20-40$ Па) у вакуумних установках загального типу.

Практичне значення отриманих результатів. Наукові результати, отримані у ході виконання дисертаційної роботи, можуть бути використані при розробці чутливих елементів термо-, тензодатчиків і датчиків тиску з покращеними характеристиками і стабільною роботою в широкому температурному інтервалі. Запропонована модель провідності двошарової полікристалічної плівкової системи може бути використана для прогнозування кінетики розвитку і протікання дифузійних процесів у чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску при їх виготовленні та експлуатації.

Фундаментальне значення отриманих результатів полягає у подальшому розвитку уявлень про фізичні процеси (зовнішній та внутрішній розмірні ефекти, процеси фазоутворення та дифузії), які протікають у тонкоплівкових чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску.

Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні технологічних і фізичних досліджень. Автор особисто отримувала зразки, проводила вимірювання, обробку та інтерпретацію отриманих результатів, здійснювала математичні розрахунки. Самостійно проводила електронографічні та електронно-мікроскопічні дослідження. При консультаціях д-ра наук Кужела Р. (Карловий університет, м. Прага) автором самостійно були проведені дослідження методами рентгенографії та рентгенівської рефлектометрії. Постановку задач досліджень і узагальнення результатів зроблено спільно з науковим керівником д-ром фіз.-мат. наук, проф. Проценком І.Ю. В обговоренні результатів досліджень брали участь д-р фіз.-мат. наук Дехтярук Л.В., канд. фіз.-мат. наук Проценко С.І. та канд. фіз.-мат. наук Однодворець Л.В. Особисто автором підготовлено статті [155, 176], тези доповідей [157, 158, 172], підрозділи в [121] та [167, 168, 187], обговорювалися матеріали робіт в [121, 156, 157, 168-170, 172, 179, 187, 191]. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах і конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені і обговорені на таких конференціях: Х, ХІ Міжнародних конференціях "Фізика і технологія тонких плівок" (Івано-Франківськ, 2005, 2007 рр.); Харківських нанотехнологічних Асамблеях (Харків, 2006, 2008 рр.); на Всеукраїнських конференціях "ЕВРИКА" (Львів, 2004, 2006 рр.); 7-й, 8-й Міжнародних конференціях «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2005, 2007 рр.); Всеукраїнській конференції «Нанорозмірні системи. Будова, властивості, технології» (Київ, 2007 р.); Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики твердого тіла» (Київ, 2007 р.); XLII Zakopane School of Physics International Symposium (Закопане, Польща, 2008 р.); науково-технічних конференціях фізико-технічного факультету Сумського держуніверситету (Суми, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008 рр.).

Публікації. Основні матеріали дисертації відображені у 18 публікаціях, основними з них є 16 робіт, серед них 1 колективна монографія, 5 статей, опублікованих у фахових наукових журналах, 2 статті у нефахових виданнях та 8 тез доповідей. Назви публікацій наведені у списку опублікованих праць.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 198 найменувань. Дисертацію викладено на 149 сторінках друкованого тексту, ілюстровано 48 рисунками і 20 таблицями.

РОЗДІЛ 1

ВИКОРИСТАННЯ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЯК ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДАТЧИКІВ НЕЕЛЕКТРИЧНИХ ВЕЛИЧИН (літературний огляд)

1.1. Фізико-технологічні основи та принцип плівкового мікроприладобудування

Основні види технологій сучасного мікроприладобудування згідно [6-8] можна розділити на три групи: кремнієва; тонкоплівкова та товстоплівкова.

На основі цих трьох технологій можна виготовити різноманітні датчики тиску, газу, температури, магнітних характеристики та інші датчики неелектричних величин [9-13]. Всі три технології в більшій чи меншій мірі задовольняють вимогам стабільності, мініатюризації та рентабельності виробництва, які висуваються до датчиків. Але не дивлячись на це, в останні роки найбільш широко конструкторами і технологами [11, 12] застосовується товсто- та тонкоплівкова технології. Розвиток плівкового мікроприладобудування пов'язаний в першу чергу з дослідженнями в галузі тонкоплівкових технологій. Багатошарові багатокомпонентні плівкові системи у вигляді сплавів, мультишарів чи гранульованих сплавів можуть бути використані як чутливі елементи різноманітних датчиків неелектричних величин, оскільки саме ці матеріали мають більш широкі функціональні можливості. Комбінуючи плівки металів з різними фізичними властивостями, змінюючи товщину окремих шарів та їх чергування можна отримати структури з принципово новими електрофізичними властивостями. До нових ефектів, які спостерігаються в нанорозмірних системах, можна віднести ефект гігантського магнітоопору (ГМО), обумовлений спін-залежним розсіюванням електронів [14-16] і вперше відкритий в мультишарах Fe/Cr/П у 1988 році [17]; ефект «близькості» напівпровідник/ферромагнетик або ефект взаємодії надпровідності і феромагнетизму в тонкоплівкових гетероструктурах надпровідник/феромагнетик [18].

Базуючись на магніторезистивних властивостях та зокрема на ефекті ГМО створюються різноманітні мініатюрні датчики магнітного поля [19-21] з низьким енергоспоживанням, які використовуються для безконтактного вимірювання швидкості, кута, кутової швидкості, кутового прискорення та ін. [22-24]. Визначивши зміну ГМО сигналу, можна судити про переміщення, швидкість, прискорення та ін. Приклад такого датчика ГМО наведений на рисунку 1.1. Використання систем із спін-залежним розсіюванням електронів при виготовленні головок зчитування інформація із жорстких магнітних дисків дозволило значно збільшити щільність запису інформації [25, 26]. Використання мікрохвильових властивостей мультишарів відкриває можливості їх подальшого застосування при створенні широкосмугових ліній одночасної передачі двох сигналів у 3- і 5сантиметровому діапазоні хвиль [27, 28].

Робочим елементом магнітного датчика часто виступає т. зв. спін-клапанна структура на основі Co/Cu, Fe/Cr, Ag/Co та інших плівкових систем, після осадження яких проводиться формування конфігурації датчика за звичайною процедурою літографічного процесу. Спін-клапан складається з почергових феромагнітних і немагнітних шарів (немагнітні пари послаблюють обмінну феромагнітну взаємодію між магнітними шарами), причому в одному з магнітних шарів реалізується однонаправлена анізотропія [29]. Напрям вектора намагніченості у другому шарі змінюється під дією зовнішнього магнітного поля, внаслідок чого на межі поділу феромагнетик/намагнічений матеріал виникає інтерфейсне розсіювання електронів. Сигнал сенсора залежить від направленості спінів в магнітних шарах і залежних від цього процесів інтерфейсного розсіювання і



Рис. 1.1. Структура ГМО датчика, який використовується для знаходження положення елементу, що обертається (а), та залежність ГМОсигналу від кута обертання (б) [22] буде мінімальний, якщо вектори намагніченості магнітних шарів будуть направлені паралельно, та максимальний, якщо спіни та відповідно вектори намагніченості будуть направлені антипаралельно (більш детально див. [14, 30-32]). Перевага магніторезистивних датчиків з таким типом робочого елементу - досить висока чутливість до магнітного поля у порівнянні з датчиками, наприклад, з пермалою.

Інший тип датчиків, де знайшли широке використання тонкоплівкові чутливі елементи, це тензодатчики. Вони використовуються для перетворення даних про деформацію в електричний сигнал у промисловості, наприклад, при тензометрії лопаток турбін, в автоматизованих системах контролю стану несучих конструкцій архітектурних споруд, мостів, при виробництві сучасних ваговимірювальних приладів та ін. [33-36].

Як матеріали чутливого елементу тензодатчика використовують дроти, фольги, товсто- та тонкоплівкові матеріали [37-40]. Найбільш широке застосування при розробці тензорезисторів знайшли напівпровідникові матеріали, які характеризуються високим коефіцієнтом тензочутливості у ~ 100–1000. Однак галузі застосування напівпровідникових чутливих елементів обмежуються їх відносно вузьким температурним інтервалом вимірювань, що безумовно можна віднести до їх основних недоліків. Використання металевих тензорезисторів дозволяє позбутися цього недоліку і розширити температурний інтервал застосування. У таблиці 1 представлені термо- та тензорезистивні характеристики різних типів товстоплівкових тензорезисторів [41, 42]. Дослідження, проведені у інтервалі температур від 300 до 400 К, показали, що величини коефіцієнтів повздовжньої у і поперечної у тензочутливості мають значення від 2 до 20 одиниць, а ТКО може бути як додатнім, так і від'ємним. Однак, оскільки значення $\gamma \sim 1-10$ відносно мале, то постійно ведеться пошук шляхів збільшення величини КТ [43]. Перехід до багатошарових плівкових систем може бути одним із можливих варіантів вирішення цієї проблеми, а саме створення чутливого елемента тензодатчика з відносно великим значенням КТ при збереженні температурної стабільності. Так у літературі були запропоновані високотемпературні

Таблиця 1.1

T	•	•	•	•		•	F 4 1 7
	$1 T \Theta N I O I$	neoucrupui	D TOOTIJDOOT1	ΤΟΡΟΤΟΠΠΙΡΙΟΡ	UV TAUDONADUACTO	nin	1/111
10030-	I ICDMO	DOSHOTHDHI	DIACINDUCII	IUDUIUIIJIIDKUD		DID	1411
	1 1	L			1	1	L J

Decement	<i>R</i> □, кОм/□	γı	γ _t	$\beta \cdot 10^{6}, \mathrm{K}^{-1}$	$\beta \cdot 10^6$, K ⁻¹
Резистор				(від -300 до 300 К)	(від 300 до 400 К)
8029	1	10,5	7,5	-45	15
8031	1	2,5	2,0	-55	5
2031	1	7,5	5,5	5	20
QM-83	1	4,5	3,5	90	160
8039	10	12,5	10,5	-60	0
8041	10	4,0	3,5	60	70
2041	10	12,0	9,5	5	20
3414(ESL)	10	20,0	13,0	-135	-40
8049	100	14,5	13,0	15	70
2051	100	13,5	10,5	-20	35
QM-85	100	13,5	12,5	30	75
QM-95	100	13,0	12,0	75	-4,2
8059	1000	14,5	13,0	-35	30
2061	1000	14,5	13,0	-50	20
QM-86	1000	15,5	13,5	-35	35

тензодатчики на основі плівок оксинитридів Та ($\gamma_1 \cong 3,0-3,5$) [44] та TaN_x (γ_1 змінюється в межах від 3,4 при $x \cong 0,04$ до 6 при $x \cong 0,12$) [45] та на основі нанокристалічних плівок Si ($\overline{\gamma_1} = 10-25$ (р-тип) і $\gamma_1 = -(10-20)$ (п-тип)) [46]. Найбільш перспективними серед нових матеріалів виступають діамантові полікристалічні плівки (полі-С) ($\gamma_1 = 10^3$) [43, 47, 48], також волок на основі Fe, Si, B, Nb і Cu ($\gamma_1 = 520-5000$) [49].

На рисунку 1.2 представлені дві концепції вимірювання КТ, які лежать в основі роботи тензодатчиків: при згинанні підкладки консольного типу [43] та при динаміко-механічному методі вимірюванні [50]. Згідно схеми, представленої на рисунку 1.2,а тензорезистор кріпиться на пружний елемент або безпосередньо на деталь дослідження. Пружний елемент сприймає зміни досліджуваного параметра x (тиск, деформації вузла машини, прискорення і т. п.) і перетворює їх в деформацію $\varepsilon(x)$, що приводить до зміни опору тензорезистора.

Деформаційне співвідношення та співвідношення для розрахунку КТ, який здійснюється з точністю 5%, у даному випадку мають вигляд:

$$\varepsilon = \frac{3h}{2l^3} \left[l - \frac{(a+b)}{2} \right] \delta, \ \gamma = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon} = \frac{2(R - R_0)l^3}{3R_0h\delta[l - (a+b)/2]},$$

де *R* – опір тензорезистора при деформації;

*R*₀ – опір при нульовій деформації.

При визначенні КТ за схемою, представленою на рисунку 1.2.б, користуються співвідношенням

$$\gamma = \frac{1}{U_0} \frac{\Delta U}{\Delta \varepsilon} \cdot \frac{1}{2}$$

де U₀ – початкова напруга;

 ΔU – зміна напруги при деформації;

 $\Delta \varepsilon$ – величина деформації.

Принципова схема тензорезистивного сенсора з робочим елементом на основі плівки пермалою Ni_{0,45}Fe_{0,55}, товщиною 1 мкм, який використовується при вимірюванні сили, тиску та видовження, представлена на рисунку 1.3 [51].



Рис. 1.2. Схеми роботи тензорезистивного датчика консольного типу (a) [43] та при використанні динаміко-механічному методу (б) [50]



Рис. 1.3. Принципова схема (а) та зовнішній вигляд (б) тензорезистивного сенсора, робочим елементом якого є тонка плівка пермалою Ni_{0,45}Fe_{0,55} [41]



Рис. 1.4. Принципова схема (а) та зовнішній вигляд (б) багатофункціонального сенсора [52]

В основі принципу роботи лежить інверсійний магнітострикційний ефект Віларі, суть якого полягає в тому, що величина видовження зразка залежить від прикладеного зовнішнього магнітного поля. Деформаційне співвідношення в даному випадку має вигляд: $\Delta U/U = k \cdot (\Delta l/l)$, де $\Delta U/U$ – відносна зміна напруги у вторинному колі; $\Delta l/l$ – відносна зміна довжини; k – коефіцієнт чутливості до деформації на розтяг (1500 одиниць).

Більш ефективним є виготовлення багатофункціональних сенсорів, призначених для одночасового вимірювання декількох величин. На рисунку 1.4 представлена схема і зовнішній вигляд багатофункціонального сенсора [52]. Робочим елементом такого датчика виступають плівки TiB₂, TiSi₂, TaSi₂, WSi₂. Хоча величина КТ таких тензорезисторів низька (γ =0,7-2,2), вони стабільні при температурі до 600 К [53]. Нова сенсорна концепція, запропонована у роботі [54], дозволяє вимірювати одночасно температуру та деформацію. В основі принципу роботи лежить залежність опору терморезистора із плівки Pt від температури та залежність опору тензорезистор із ніхрому Ni_{0,8}Cr_{0,2} від деформації. Основні робочі співвідношення такого сенсора мають вид:

$$R(T) = R_n(1+\beta T); R(\varepsilon_l) = R_n(1+\gamma_l\varepsilon_l); R(T, \varepsilon_l) = R_n + R_n\beta T + R_n\gamma_l\varepsilon_l$$

Сфери застосування явища тензоефекту не обмежуються створенням тензодатчиків. Зокрема мова йде про датчики тиску, які використовуються при вимірюванні тиску в будь-яких рідких і газових середовищах, в умовах підвищеної вологості, прямої дії води та кислот, при наявності вібрацій, ударів, перенавантажень та багатьох інших сферах [55-59]. Так у роботі [57] був запропонований чутливий елемент для датчика тиску на основі манганіну, який характеризується високим п'єзорезистивним коефіцієнтом (k = 17,3 МПа⁻¹) і може бути використаний для вимірювання значних перепадів тисків. Відпалювання плівки манганіну до температури 360 °С протягом 1 год. призводить до збільшення коефіцієнта k до 20,5 МПа⁻¹. Авторами роботи [58] був розроблений прототип датчика тиску на основі плівки оксидів Іп та Sn. Такий чутливий елемент характеризується п'єзорезистивним коефіцієнтом $k = -4,3 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹, що відповідає коефіцієнту тензочутливості γ = -2,8 і дозволяє фіксувати перепад тисків у діапазоні від -6·10⁴ Па до 6·10⁴ Па.

При розробці будь-якого типу датчика завжди велика увага приділяється до стабільності його роботи. Значна кількість робіт по тонкоплівковим датчикам тиску присвячена зменшенню впливу зовнішніх негативних факторів (температура, віброприскорення та ін.) на роботу датчика [60-62]. Так у роботі [60] з метою забезпечення підвищеної вібростійкості була запропонована побудова структури тонкоплівкового датчика тиску, яка реалізується шляхом приєднання вихідних контактів до контактних майданчиків мембрани без зварювання або мікропайки.

1.2. Особливості фізичних процесів у багатошарових плівкових системах та гібридних нанодротах

Широке застосування різноманітних тонкоплівкових датчиків стимулює інтенсивні фізико-технологічні та фундаментальні дослідження фізичних процесів, які протікають у чутливих елементах. До таких процесів можна віднести зовнішній (проявляється у розсіюванні носіїв електричного струму на поверхнях плівки) та внутрішній (розсіювання електронів на фононах і дефектах, межах кристалітів, а також при переході до багатошарової системи на межі поділу шарів) розмірні ефекти [63], процеси взаємної дифузії атомів та фазоутворення, макронапруження термічного характеру. Оскільки при розробці датчиків до їх характеристик висуваються досить високі вимоги, то розуміння процесів, що зумовлюють термо-, тензо-, магніторезистивні або інші властивості, дозволить не тільки покращити їх ефективність та стабільність, але й зменшити затрати на виготовлення.

Нами був проведений аналіз фізичних процесів у термо- та тензорезисторах як об'єктів для подальшого створення на їх основі датчиків температури, деформації та тиску. На даний момент існує значна кількість напівкласичних [64-68] і феноменологічних [69] моделей розмірного ефекту (РЕ) в електропровідності і температурному коефіцієнті опору (ТКО); моделей, які описують вплив процесів фазоутворення у проміжному шарі [66, 70] або дифузійних процесів [65, 71, 72] на величину ТКО; моделей розмірного ефекту в тензочутливості [73-76].

Систематичні теоретичні дослідження РЕ в електрофізичних властивостях двошарових плівкових систем були започатковані у роботах Ф.Варкуша і Р.Дімміха. Цикл робіт [64, 77, 78] присвячений отриманню теоретичного співвідношення для провідності та температурного коефіцієнту опору двошарової плівкової системи з урахування зерномежевого та поверхневого розсіювання. Дане співвідношення має досить громіздкий вигляд і не дозволяє провести його пряму експериментальну перевірку, тому у роботах [72, 79, 80], було здійснено спрощення основного співвідношення для ТКО до виду:

$$\beta = A_1 \beta_{\infty 1} \left(1 - \frac{\partial \ln F_1}{\partial \ln k_1} - \frac{\partial \ln F_1}{\partial \ln m_1} \right) + A_2 \beta_{\infty 2} \left(1 - \frac{\partial \ln F_2}{\partial \ln k_2} - \frac{\partial \ln F_2}{\partial \ln m_2} \right),$$

де $F_i = \rho_{0i} / \rho_i$ - функція Фукса (*i*=1,2);

*k*_{*i*}, *m*_{*i*}- зведені товщина і середній розмір кристалітів;

 $a = \lambda_{01} m_2^* H_2 (\lambda_{02} m_1^* H_1)^{-1} (m^*$ - ефективна маса електрона);

β_{0i} – термічний коефіцієнт опору масивної монокристалічної плівки;

 $H_i = H_i(\alpha, \phi)$ - відома функція параметра α і кута підльоту ϕ електрона до поверхні плівки;

$$A_1 = d_1 \sigma_{01} F / (d_1 \sigma_{01} F_1 + d_2 \sigma_{02} F_2), \quad A_2 = 1 - A_1.$$

Воно дозволяє провести порівняння експериментальних результатів з розрахунками. Такий аналіз, проведений у роботі [72], свідчить про низьку відповідність теорії та експерименту. Серед причин такої невідповідності автори [79, 80] вказують, по-перше, вплив процесів дифузії, які призводять до розмиття межі поділу шарів і, як наслідок, до зміни коефіцієнтів розсіювання на інтерфейсі та на межі кристалітів; по-друге, вплив термічних макронапружень, що може призвести як до збільшення, так і до зменшення величини ТКО. Подальші експериментальні дослідження ТКО і електропровідності двошарових плівок із урахуванням макронапружень [67] або процесів взаємної дифузії [81] показали, що зерномежева дифузія при певних умовах може суттєво впливати на процеси електроперенесення на межі зерна. Роль макронапружень згідно роботи [67] незначна, тому їх дією можна знехтувати.

У роботі [71] були отримані точні та асимптотичні (для гранично товстих та тонких, у порівнянні із довжиною вільного пробігу електронів, шарів металу) вирази питомої провідності і ТКО двошарових полікристалічних плівок з урахуванням впливу температури, зміни товщини шарів та середнього розміру кристалітів.

Для коефіцієнта питомої електропровідності *σ* двошарової полікристалічної плівки було отримано співвідношення [71]:

$$\sigma = \frac{1}{d} \sum_{i=2}^{2} d_i \sigma_{0i} F_i$$

де σ_{0i} – питома провідність масивної монокристалічної плівки, а *F*_i – функція, яка визначає вплив розмірів шарів на провідність двошарової плівки.

Для ТКО двошарової плівки автори [71] запропонували співвідношення:

$$\begin{split} \beta &= A_1 \beta_{\infty 1} \{ 1 - \frac{3}{2} \alpha_1 - \frac{3}{16} \frac{\lambda_1}{d_1} \bigg[\left(2 - q_1 - P_{12} \right) \left(1 - \frac{12}{\pi} \alpha_1 \right) + \frac{3}{5\pi} Q_{21} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \alpha_1 \bigg] + \\ &+ \frac{3}{8} Q_{21} \frac{\lambda_2}{d_1} \frac{\beta_{\infty 2}}{\beta_{\infty 1}} \bigg[1 - \frac{32}{3\pi} \bigg(2\alpha_2 + \frac{1}{16} \alpha_1 \bigg) \bigg] \} + \\ &+ A_2 \beta_{\infty 2} \{ 1 - \frac{3}{2} \alpha_2 - \frac{3}{16} \frac{\lambda_2}{d_2} \bigg[(2 - q_2 - P_{21}) \bigg(1 - \frac{12}{\pi} \alpha_2 \bigg) + \frac{3}{5\pi} Q_{12} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \alpha_2 \bigg] + \\ &+ \frac{3}{8} Q_{12} \frac{\lambda_2}{d_1} \frac{\beta_{\infty 1}}{\beta_{\infty 2}} \bigg[1 - \frac{32}{3\pi} \bigg(2\alpha_1 + \frac{1}{16} \alpha_2 \bigg) \bigg] \}, \end{split}$$

де $A_i = 1/(1+B_{ji}) = d_i \sigma_{\infty i} F_i / (d_i \sigma_{\infty i} F_i + d_j \sigma_{\infty j} F_j).$

На основі представленого співвідношення були побудовані розмірні залежності ТКО та показано, що величина ТКО може зменшуватися або збільшуватися із зростанням товщини верхнього шару при фіксованій товщині базисної плівки у залежності від співвідношення між величинами $\beta_{\infty i}$ та $\beta_{\infty j}$. Апробація у граничному випадку $\alpha_i \ll 1$ показала, що запропонована модель може бути використана для прогнозу величини ТКО у двошарових плівках.

У роботі [69] запропоновано співвідношення для ТКО багатошарових полікристалічних плівок у рамках феноменологічного підходу, що враховує температурні ефекти у параметрах електроперенесення та має вид:

$$\begin{split} \beta &= A_1 \bigg\{ \beta_{01} - \bigg(1 - \frac{\beta_1}{\beta_{01}} \bigg) \cdot \bigg[\bigg(2\beta_{01} + \beta_{r_1} \cdot \frac{\partial \ln m_1}{\partial \ln r_1} + \beta_{p_1} \cdot \frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln p_1} + \beta_{Q_{12}} \cdot \frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln Q_{12}} \bigg) + \\ &+ \bigg(2\beta_{02} + \beta_{r_2} \cdot \frac{\partial \ln m_2}{\partial \ln r_2} + \beta_{p_2} \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln p_2} + \beta_{Q_{21}} \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln Q_{21}} \bigg) \cdot \frac{\beta_{01}}{\beta_{02}} \bigg] \bigg\} + \dots + \\ &+ A_3 \bigg\{ \beta_{03} - \bigg(1 - \frac{\beta_3}{\beta_{03}} \bigg) \cdot \bigg[\bigg(2\beta_{03} + \beta_{r_3} \cdot \frac{\partial \ln m_3}{\partial \ln r_3} + \beta_{p_3} \cdot \frac{\partial \ln k_3}{\partial \ln p_3} + \beta_{Q_{32}} \cdot \frac{\partial \ln k_3}{\partial \ln Q_{32}} \bigg) + \\ &+ \bigg(2\beta_{02} + \beta_{r_2} \cdot \frac{\partial \ln m_2}{\partial \ln r_2} + \beta_{p_2} \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln p_2} + \beta_{Q_{23}} \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln Q_{23}} \bigg) \cdot \frac{\beta_{03}}{\beta_{02}} \bigg] \bigg\}, \end{split}$$

де опущений доданок A₂, оскільки він аналогічний множникам біля A₁ і A₃;

$$k_i = \frac{d_i}{\lambda_{0i}}, \ m_i = \frac{L_i}{\lambda_{0i}}$$
 – зведені товщина і середній розмір зерна;

р – коефіцієнт дзеркальності;

- *r* коефіцієнт відбиття від межі зерна;
- *Q* коефіцієнт проходження межі поділу шарів.

Апробація показала (таблиця 1.2), що напівфеноменологічна модель узгоджується з точністю до 22% з експериментальними результатами і може бути використана для прогнозу величини ТКО у багатошарових плівках.

Таблиця	1.2
---------	-----

Порівняння експериментальни	к та розрахункових величин Т	CKO [69]
-----------------------------	------------------------------	----------

Плівкова система (д нм)	β ·10	$\frac{\beta - \beta_{pos}}{2}$ 0/2	
	експеримент	розрахунок	β , ,70
Cu(20)/Cr(10)/П	1,35	1,4	3,7
Cu(30)/Cr(30)/П	1,64	1,61	1,8
Cr(25)/Cu(30)/П	1,59	1,56	1,9
Cr(25)/Cu(45)/П	1,73	1,97	13,8
Cu(48)/Cr(15)/П	2,22	2,23	0,5
Cu(48)/Cr(55)/П	2,58	2,05	20,5
Sc(18)/Cu(48)/Π	2,10	1,67	20,4
Sc(65)/Cu(43)/П	1,90	1,50	21,0
Sc(93)/Cu(38)/П	1,69	1,32	21,9
Cu(40)/Cr(25)/Cu(55)/П	1,25	1,28	2,4
Cu(30)/Cr(25)/Cu(45)/П	1,35	1,10	18,5
Cr(20)/Cu(50)/Cr(35)/П	0,99	1,03	4,0
Cr(30)/Cu(30)/Cr(30)Cu(30)/П	1,83	2,05	12,0
Cu(22)/Cr(20)/Cu(22) /Cr(20)/П	1,60	1,70	6,3

Основні фактори, які дають внесок у величину коефіцієнта тензочутливості, це зміна у процесі деформації середньої довжини вільного пробігу електронів та зміна геометричних розмірів зразка. Другий фактор проявляється у зміні концентрації носіїв електричного струму внаслідок розвороту і видовження зерен, що призводить до зміни величини коефіцієнтів розсіювання на зовнішніх поверхнях плівки, межах кристалітів та на інтефейсі. Крім того необхідно враховувати дію макронапружень на межі плівка/підкладка та на інтерфейсі. Дослідивши більш детально кожен з цих процесів, можна досягти покращення характеристик датчиків деформації і тиску.

Теорія РЕ в тензочутливості для монокристалевих плівок була вперше запропонована у роботі [73] Катаром і Ель-Хіті і розповсюджена авторами роботи [74] на випадок двошарових полікристалічних плівок. У роботі [76] була запропонована модель розмірного ефекту для багатошарових систем із довільною кількістю шарів із урахуванням деформаційних ефектів для параметрів розсіювання на поверхні p та на межі зерна r, а також для коефіцієнта проходження межі поділу шарів O, але при допущенні про рівність O і r.

Для отримання робочого співвідношення в [76] скористалися означенням коефіцієнта повздовжньої тензочутливості $\gamma_l = d \ln R / (d \ln \varepsilon_l)$ і законом Ома для паралельного з'єднання $1/R = a \cdot (d_1 \sigma_{01} F_1 + d_2 \sigma_{02} F_2 + ... + d_n \sigma_{0n} F_{n1})/l$, де $R = \rho \cdot (l/ad)$ – опір плівкової системи.

У випадку, коли електричні властивості *i*-го шару обумовлюються електронами самого *i*-го та сусідніх (*i*±1) шарів, що можливо при виконанні умов: $\lambda_{01} \cong d_1 + d_2, \lambda_{02} \cong d_2 + (d_1 + d_3)$ та $\lambda_{03} \cong d_3 + d_2$, співвідношення для γ_1 тришарової плівки можна записати у такому вигляді:

$$\begin{split} \gamma_{l} &= A_{1} \left\{ \left(\gamma_{0ll}^{\rho} + \mu_{1}^{\prime} \right) - \left(1 - \frac{\beta_{1}}{\beta_{01}} \right) \left[\left(2\gamma_{0ll}^{\rho} - 1 - \mu_{1}^{\prime} - \eta_{p1l} \frac{d\ln k_{1}}{d\ln p_{1}} - \eta_{Q1l} \frac{d\ln k_{1}}{d\ln Q_{1}} - \eta_{r1l} \frac{d\ln m_{1}}{d\ln r_{1}} \right) + \left(\gamma_{02l}^{\rho} - 1 - \mu_{2}^{\prime} - \eta_{p2l} \frac{d\ln k_{2}}{d\ln p_{2}} - \eta_{Q2l} \frac{d\ln k_{2}}{d\ln Q_{2}} - \eta_{r2l} \frac{d\ln m_{2}}{d\ln r_{2}} \right) \frac{\beta_{01}}{\beta_{02}} \right] \right\} + \dots + \end{split}$$

$$+ A_{3} \left\{ \left(\gamma_{03l}^{\rho} + \mu_{3}^{\prime} \right) - \left(1 - \frac{\beta_{3}}{\beta_{03}} \right) \left[\left(2\gamma_{03l}^{\rho} - 1 - \mu_{3}^{\prime} - \eta_{p3l} \frac{d \ln k_{3}}{d \ln p_{3}} - \eta_{Q3l} \frac{d \ln k_{3}}{d \ln Q_{3}} - \eta_{r3l} \frac{d \ln m_{1}}{d \ln r_{3}} \right) + \left(\gamma_{02l}^{\rho} - 1 - \mu_{2}^{\prime} - \eta_{p2l} \frac{d \ln k_{2}}{d \ln p_{2}} - \eta_{Q2l} \frac{d \ln k_{2}}{d \ln Q_{2}} - \eta_{r2l} \frac{d \ln m_{2}}{d \ln r_{2}} \right) \frac{\beta_{03}}{\beta_{02}} \right] \right\} + 1 + \mu_{s},$$

де опущений доданок A₂, оскільки він аналогічний множникам біля A₁ і A₃. і припускається, що $Q_1 = Q_{12} = Q_{21}$, $Q_2 = Q_{21} = Q_{23}$ і $Q_3 = Q_{32} = Q_{23}$; $Q_{13} = (Q_{12} + Q_{23})/2$ і $Q_{31} = (Q_{12} + Q_{23})/2$.

Перевагою даної моделі є те, що вона описує плівкові системи з довільним значення товщини окремих шарів, добре узгоджується з експериментальними результатами (таблиця 1.3) [82, 83] та може бути використана для прогнозування тензорезистивних властивостей, а недоліком - неврахування змін параметрів електроперенесення, пов'язаних з деформацією. Зазначене вперше було сформульовано у роботі [75] і, в свою чергу, дало підставу авторам [76] запропонувати напівфеноменологічну модель розмірної залежності КТ багатошарових плівок.

При вивченні фізичних процесів, які протікають у тонкоплівкових чутливих елементах датчиків, особлива увага приділяється дифузійним процесам [87-91]. Особливість тонкоплівкових зразків полягає в тому, що вони мають нанорозмірну структуру. Це обумовлює інтенсивні дифузійні процеси по межам зерен та перемішування атомів на межі поділу окремих шарів, що може призвести до розмиття інтерфейсу і спричинити утворення проміжних фаз не тільки біля інтерфейсу, а й по всьому об'єму плівки, які не повністю відповідають діаграмам стану. Однією із причин цього є ефект зміщення розчинності в дисперсних середовищах [92, 93] та такий фактор, як концентраційний фазовий перехід [94]. Автори роботи [94] на прикладі системи Ag/Cu показали, що при зменшенні товщини зразка від d = 27 нм до 7 нм відбувається збільшення розчинності Cu в Ag відповідно від 6% ат. до 17% ат. Однак, згідно діаграми стану, система Ag/Cu відноситься до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонент [95], і максимальна розчинність Cu в Ag дорівнює 13,6% ат. Іншим яскравим прикладом впливу дифузійних процесів на структурно-фазовий стан

Таблиця 1.3

Порівняння експериментальних і розрахункових величин КТ для різних плівкових систем [82, 83]

Плівкова система (товщина, нм)	Коефіцієнт тензочутливості _{<i>γ</i>₁}		
	експеримент	розрахунок	$\left \frac{\gamma_l^{ecc}-\gamma_l^{posp}}{\gamma_l^{ecc}}\right , \ 0'_{0}$
Cr(20)/Co(20)/Ni(20)/П	23,10	24,30	50,0
Co(50)/Cr(50)/Co(55)/П	21,00	21,20	20,0
Cr(40)/Co(30)/Cr(40)/П	22,30	28,30	27,0
[Ni(50)/Cr(10)] ₂ /Π	20,70	22,20	70,0
[Ni(30)/Co(30)/Cr(30)] ₂ /Π	50,00	52,50	50,0
[Ni(50)/Cr(10)] ₄ /Π	22,70	22,90	10,0
[Ni(50)/Cr(10)] ₅ /Π	21,70	22,20	20,0
Ni(25)/V(25)/ Π	13,10	17,06	30,2
[Ni(25)/V(25))] ₂ /Π	24,70	32,36	31,0
[Ni(25)/V(25)] ₃ /Π	30,90	39,21	26,9
Cr(30)/Fe(60)/П	11,12	12,12	9,0
Cr(70)/Fe(50)/П	9,31	9,06	2,7
Ni(25)/Ti(20)/Ni(25)/Π	18,01	22,14	23,0
Ti(40)/Ni(25)/Ti(40)/Π	16,10	20,13	25,0

системи є результати роботи [96], згідно якої у системі Fe(40)/Cr(40)/П вже на стадії конденсації має місце значне взаємне проникнення атомів компонентів за рахунок конденсаційно-стимульованої дифузії, що призводить до утворення твердих розчинів, хоча згідно діаграми стану [97] вони повинні утворюватися в процесі відпалювання.

Одним із можливих варіантів зменшення інтенсивності дифузійних процесів на інтерфейсі і як наслідок покращення стабільності роботи тензо- або терморезисторів може бути введення буферних шарів. На рисунку 1.5 представлені результати дослідження структури інтерфейсів методом малокутової рентгенівської дифракції прикладі систем $[Co/Cu]_{10}/\Pi$, $[Co/Cu/Bi]_{10}/\Pi$, на [CoCuBi]₂/[CoCu]₈/П та [Co/Cu/Pb]₁₀/П [98-100]. Аналіз, проведених досліджень структури мультишарів Co/Cu із буферними шарами Ві та Рb, осадженими на поверхню двошарової плівки, показав, що буферні шари згладжують межі поділу між Со та Си, що веде до створення рівних інтерфейсів, а плівки мають однорідні товщини. На відміну від цього шорсткість інтерфейсів чистого мультишару Со/Си значно більша, і періодичність двошарових фрагментів не дуже добре зберігається.

Стрімкий розвиток нанотехнологій привів до того, що з'явилися нові об'єкти досліджень, які відкривають широкі перспективи розвитку різних



Рис. 1.5. Дані малокутової рентгенівської дифракції для систем [Co/Cu]₁₀ та [Co/Cu/Bi]₁₀, [CoCuBi]₂/[CoCu]₈, [Co/Cu/Pb]₁₀ [98, 99]

галузей наноелектроніки. До таких нанорозмірних систем можна віднести фулерени, нанотрубки, фотонні кристали та ін. Також багато сучасних робіт присвячено вивченню електронних, магнітних, оптичних та ін. властивостей [101-105] нанодротів, які відкривають потенційну можливість їх практичного використання у приладах та пристроях оптоелектроніки, сенсорної електроніки та ін. [106, 107].

При переході до нанодротів [108-110] на середню довжину вільного пробігу електронів накладають обмеження не тільки товщина, а й ширина та довжина зразка. У зв'язку з цим значна кількість експериментальних [111] і теоретичних [112, 113] робіт присвячена різним аспектам проблеми електроперенесення в нанодротах. У перших роботах [114, 115], присвячених даному питанню, об'єктом досліджень були монокристалеві дроти. Однак більшу перспективу для подальшого застосування мають полікристалічні нанодроти [106, 116]. Тому саме на них в останні роки звернена увага дослідників.

Аналіз основних експериментальних робіт, присвячених вивченню структурних, магнітних, магніторезистивних та інших властивостей нанодротів представлений у роботі [117], у даному ж підрозділі ми представляємо лише роботи, пов'язані з вивчення процесів електроперенесення у нанодротах.

Так у роботі [118] автори для оцінки внеску поверхневого та зернемежевого розсіювання на загальне значення опору для нанодротів з прямокутним перерізом застосували моделі Фукса – Зондгеймера [119] та Маядаса – Шатцкеса [120]. Для досліджень методом оптичної та електронно-променевої літографії було виготовлено серію золотих нанодротів, товщина яких складала h = 20 нм, ширина w змінювалась в межах від 15 до 80 нм, а довжина l = 500нм. Вимірювання опору проводилось по чотириточковій схемі.

Розрахункові та експериментальні результати наведені на рисунку 1.6. Згідно експериментальним даним питомий опір збільшується при зменшенні ширини нанодроту в інтервалі від 50-45 до 25 нм. Порівнюючи ці експериментальні дані з розрахунками можна зробити висновок, що при дослідженні розмірного ефекту в полікристалічних нанодротах необхідно враховувати



Рис. 1.6. Залежність питомого опору від ширини нанодроту: 1 – експериментальна залежність; 2 – розрахункова залежність на основі моделі Маядаса – Шатцкеса [120]; 3 – розрахункова залежність на основі моделі Фукса – Зондгеймера [119]

обидва зазначені вище механізми. Хоча треба відмітити, що узгодження розрахунків з експериментом спостерігається лише у випадку, коли ширина нанодроту більше або дорівнює середньому розміру зерен.

Більш детально фізичні властивості нанодротів та особливості методики їх отримання описані в [121, 122].

1.3. Інтерфейсне розсіювання електронів

Інтерфейсне розсіювання електронів – це механізм розсіювання носіїв електричного струму, який виникає на межі поділу окремих шарів у багатошарових плівкових системах, характеризується коефіцієнтом розсіювання Q [63]. Даний механізм суттєво впливає на електрофізичні властивості нанорозмірних плівкових систем і на даний час залишається майже не вивченим.

Робота [123] є однією з перших, в якій була здійснена спроба визначення внеску інтерфейсного розсіювання на випадок дифузійного розсіювання електронів на межі поділу з врахуванням величини коефіцієнта проходження межі поділу шарів Q та коефіцієнта дзеркальності поверхонь верхньої та нижньої плівок (p) на прикладі тришарової системи Au/X/Au (де X=Fe, Co, Ni). Методика експерименту і розрахунку не дозволяє розділити внесок коефіцієнтів p і Q, а дає змогу лише оцінити суму. У фуксівському наближенні (p+Q) дорівнює 1,3 (Au/Fe); 0,8 (Au/Co) та 1,2 (Au/Ni), що міститься у межах похибки розрахунків. При урахуванні зерномежевого розсіювання відповідні величини зменшуються до 0,6; 0,2 та 0,5. Узагальнюючи розрахунки величини (p+Q) можна зробити висновок, що параметри p та Q розміщені у межах $0 \le (p, Q) \le 0,6$ для Fe, $0 \le (p, Q) \le 0,6$ для Co та $0 \le (p, Q) \le 0,6$ для Ni. Основним недоліком роботи є те, що автори не пропонують жодного варіанту розділення коефіцієнтів p та Q.

У роботі [124] була здійснена оцінка внеску інтерфейсного розсіювання у величину питомого опору двошарової плівки. Автори запропонували теоретичну модель згідно якої межа поділу шарів представляє собою поверхневий бар'єр, крізь який може пройти тільки обмежена кількість електронів.

Скориставшись ідеями роботи [124], автори роботи [125] вирішили більш конкретну задачу, а саме на прикладі багатошарової системи на основі Ті/Al порівняли експериментальну величину питомого опору ρ з розрахунковими величинами ρ_{inf} , ρ_g , пов'язаними відповідно із інтерфейсним і зерномежевим розсіянням, та ρ_{ml} (питомий опір, розрахований для багатошарової плівки за моделлю Дімміха [64]). Було отримано, що лише при $k=d/\lambda_0 > 7$ (k – зведена товщина, d – загальна товщина плівкової системи, λ_0 – середня довжина вільного пробігу електрона) усі чотири величини приблизно однакові $\rho \approx \rho_{inf} \approx \rho_g \approx \rho_{ml}$, а при k < 7 відношення ρ_{inf}/ρ та ρ_{inf}/ρ_g зменшуються від 1 (k = 7) до 0,2 (k = 0,1).

Автори робіт [126-130] на основі експериментальних і розрахункових даних аналізують вплив розсіювання електронів на такі параметри електроперенесення як провідність, спін-залежні кінетичний потенціал і густина струму та ін.

Основним методичним прийомом роботи [131] було вимірювання опору системи Co/Cu/Co/NiO в процесі її конденсації. Оскільки в момент зупинки конденсації спостерігається максимум на залежності G(d), а при відновленні конденсації – зменшення провідності, то виходячи з цих даних, з'являється можливість розрахувати внесок інтерфейсу в провідність системи.

У роботах [132, 133] були проведені дослідження впливу інтерфейсного розсіювання на величину коефіцієнта повздовжньої тензочутливості. Автори роботи [112] на прикладі тришарової системи Cu/Sc/Cr/П показали, що величи-

на коефіцієнта повздовжньої тензочутливості γ_1 одношарових плівок, які входять як компоненти у тришарову систему, у декілька разів менше від γ_1 усієї плівкової системи. Так відношення $\gamma_1(Cu(265))$, $\gamma_1(Sc(265))$ і $\gamma_1(Cr(265))$ до $\gamma_1(Cr(120)/Sc(70)/Cr(75)/\Pi)$ має відповідно такі величини - 0,16; 0,10 і 0,27.

Що стосується нандротів, то в усіх цитованих у пункті 1.2 роботах [111-116] вивчалися лише гомогенні нанодроти, тому жодного разу мова не йшла про механізм розсіювання електронів на інтерфейсі нанодротів, які представляють собою багатошарову систему. На даний момент це питання знаходиться на початковому етапі вивчення.

1.4. Стабільність інтерфейсів у чутливих елементах датчиків неелектричних величин

Питання про стабільність інтерфейсів надзвичайно важливе з точки зору коректного трактування електрофізичних (питомий опір, термічний коефіцієнт опору, коефіцієнт тензочутливості) та магніторезистивних (магнітоопір, гігантський магнітоопір та ін.) властивостей.

Так в роботах [134, 135] автори, використовуючи метод конверсійної електронної месбаурівської спектроскопії (КЕМС), провели дослідження процесів перемішування біля інтерфейсу на прикладі системи $[Fe/Cr]_{20}/\Pi$ при опроміненні іонами Au⁺. Дослідження показали, що процеси перемішування атомів при опроміненні іонами Au⁺ призводять до зміни інтерфейсів, які в свою чергу, як наслідок, призводять до зменшення величини гігантського магнітоопору на 95% при збільшенні флюенсу від 0 до 1,5·10¹⁶ іон/м².

Автори [136] детально вивчили питання про структуру інтерфейсу в металевих наноструктурах типу Fe/X, де X=V, Mg, Mn, Cr, Ni, Cu, Pt, та типу Au/Y, де Y=Fe, Co, Ni, Sn, також використовуючи метод KEMC.

На рисунку 1.7 представлені приклади спектрів КЕМС при дослідженні інтерфейсів в плівковій системі Cr/Fe/Cr. Аналіз спектрів показав, що глибина області перемішування залежить від комбінації елементів та їх взаємної розчинності. Структура верхнього Cr/Fe та нижнього Fe/Cr інтерфейсів відрізняється і визначається дифузійними процесами, причому інтерфейс Fe/Cr більш гладкий у порівнянні із Cr/Fe. Аналогічний результат був отриманий у роботі [137]. Дослідження структури інтерфейсів двошарових систем Fe/Cr та Cr/Fe, проведені методом рентгенівської рефлектометрії (рисунок 1.8), показали, що шорсткість інтерфейсу Cr/Fe дещо більша у порівнянні із шорсткістю інтерфейсу Fe/Cr і дорівнює $\sigma \approx 0.8$ нм та 0,2 нм відповідно, причому шорсткість поверхні верхнього шару для обох систем однакова - $\sigma \approx 0.45$ нм.

Робота [138] присвячена дослідженню структури меж поділу в багатошарових тонкоплівкових металевих гетероструктурах, таких, як Fe/Nb/Fe, Fe/V/Fe, Fe/Pd/Fe, методом малокутової рентгенографії. Підбір компонентів систем здійснювався на основі діаграм стану [95, 97]. Згідно [95, 97] складові компоненти системи Fe/Nb/Fe мають дуже малу взаємну розчинність при наявності двох інтерметалідів, складові компоненти системи Fe/V/Fe утворюють безперервний ряд твердих розчинів, а складові компоненти системи Fe/Pd/Fe майже не розчинні. Дослідження показали, що найвища якість інтерфейсів спостерігається в зразках, компоненти яких мають необмежену об'ємну розчинність, що є характерним для системи Fe/V/Fe. Про це свідчить аналіз рентгенографічних спектрів, який показав, що шорсткість інтерфейсів даної системи дорівнює $\sigma \cong 0.3$ нм. Додатковий аналіз вказує на те, що оптимальним є варіант, коли одна компонента в іншій має практично необмежену розчинність, а друга в першій – максимально обмежену. Такий висновок до деякої міри підтверджують результати роботи [138], згідно якої, шорсткість інтерфейсу у системі Fe/Cr $\sigma \cong 0,2$ нм. Різкий перехід від одного матеріалу до іншого можна отримати при повній відсутності взаємної розчинності компонентів, що є характерним для системи Fe/Pd/Fe. Але в даному випадку геометрична шорсткість інтерфейсів досить значна. Найнижча якість інтерфейсу спостерігається в системі з обмеженою розчинністю компонент Fe/Nb/Fe (шорсткість $\sigma \cong 0,6$ нм). Аналогічні результати отримані авторами [139] на прикладі плівкової системи Аg/Со, компоненти якої мають обмежену розчинність (шорсткість інтерфейсів $\sigma \cong 0.5 - 4.0$ нм).



Рис. 1.7. Спектр КЕМС для верхнього та нижнього інтерфейсів (а) тришарової системи Fe/Cr/Fe (б) [136]



Рис. 1.8. Дані низькоенергетичної малокутової рентгенівської дифракції для двошарових систем Fe/Cr та Cr/Fe [137]

Висновки до Розділу 1

1. Сучасні світові тенденції розробки різноманітних датчиків полягають у комплексному підході до їх виготовлення, який включає:

- використання нових матеріалів, які мають нові та більш широкі функціональні можливості технічного застосування;

- вивчення фізичних процесів, які відбуваються в чутливих елементах з метою покращення їх характеристик;

- удосконалення технологій та методик одержання стабільних електрофізичних властивостей чутливих елементів.

2. Аналіз літературних даних стосовно перспективи застосування тонкоплівкових багатошарових систем як чутливих елементів датчиків неелектричних величин вказує на потребу розв'язання таких завдань:

- виготовлення чутливих елементів різноманітних датчиків неелектричних величин, які б давали можливість регулювання провідності в широких межах, мали малий термічний коефіцієнт опору $\beta \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ К⁻¹ або високий коефіцієнт тензочутливості $\gamma \sim 10^2 - 10^3$, мати стабільні характеристики у широкому діапазоні температур;

 провести аналіз інтерфейсів систем з різними компонентами з метою створення структур з їх високою якістю з метою покращення стабільність роботи функціональної бази мікро- і наноелектроніки;

- вивчити фізичні процеси, які відбуваються в плівковій системі (процеси дифузії, фазоутворення, розмірні ефекти та ін.), визначають її властивості і, як наслідок, можуть відігравати як позитивну, так і негативну роль у роботі датчиків;

вивчити вплив розсіювання електронів на межі поділу шарів на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем з різною взаємною розчинністю компонент, який може суттєво покращити термо-, тензорезистивні та ін.
властивості чутливих елементів;

- використовуючи класичні і напівкласичні теоретичні моделі можна розрахувати лише сумарну величину коефіцієнтів дзеркальності і проходження інтерфейсу; для того, щоб провести порівняльний аналіз відносного внеску у електрофізичні властивості інтерфейсного, поверхневого і зерномежевого розсіювання електронів, необхідне створення нової методики.

РОЗДІЛ 2

ТЕХНІКА І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Аналіз літературних даних визначив мету наших досліджень. Вона полягає у розробці методики визначення впливу інтерфейсного розсіювання на термо- і тензорезистивні властивості чутливих елементів датчиків температури, деформації і тиску, а також у вивченні процесів фазоутворення і дифузійних процесів, які відбуваються на межі поділу окремих шарів у багатошарових плівкових системах з різним типом розчинності компонентів. Крім того перед нами ставилась задача розробки та апробації теоретичної моделі провідності двошарової плівкової системи в умовах взаємної дифузії атомів з метою про подальшого прогнозування кінетики протікання дифузійних процесів при роботі датчиків в широкому діапазоні робочих температур. Вцілому було проведене комплексне дослідження, яке можна поділити на два етапи: перший етап полягає у експериментальному дослідженні зазначених вище фізичних процесів, другий етап у розробці та апробації теоретичних моделей.

Виходячи із поставленої задачі та сучасних тенденцій розвитку науки і техніки нами були вибрані наступні прилади та методи досліджень:

- одержання плівкових зразків у високому вакуумі в одному технологічному режимі;

- високоточний метод кварцового резонатора для вимірювання товщини компонентів багатошарових систем в процесі конденсації;

 резистивний метод вивчення електрофізичних властивостей отриманих зразків у високому вакуумі;

- малокутова рентгенівська рефлектометрія для дослідження структурного стану поверхні зразків та інтерфейсу;

- фазовий аналіз методом електронографії (ЕГ) та рентгенографії (РГ) ;

- метод просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) для дослідження кристалічної структури; - вторинно-іонна мас-спектрометрія (BIMC) для вивчення елементного складу та дифузійних процесів.

Розглянемо більш детально методики отримання та дослідження електрофізичних властивостей плівкових систем (питомий опір, ТКО та КТ), які можуть бути використані при виготовленні чутливих елементів датчиків неелектричних величин.

2.1. Обладнання і методика одержання багатошарових систем на основі Cr, Fe, Cu i Ag

Структура та електрофізичні властивості плівкових систем в значній мірі залежать від умов одержання (ступень вакууму, швидкість конденсації, матеріал і температури підкладки) [63, 140]. Тому для правильної інтерпретації і коректної оцінки результатів необхідно жорстке дотримання ідентичності умов конденсації зразків.

Детальне вивчення залежності кристалічної структури та фазового складу в одношарових плівках Fe, Cr, Cu та Ag від температури підкладки і швидкості конденсації було проведено у більш ранніх роботах (див., наприклад [86, 141]), тому це дозволило нам підібрати умови осадження таким чином, щоб при конденсації всі плівкові зразки мали кристалічну структуру (тобто не мали аморфної структури) та не мали взагалі або ж у невеликій кількості оксидні фази.

Виходячи з цього, отримання одно- і багатошарових плівкових систем проводилося у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М, яка забезпечує необхідні вакуумі умови (тиск газів залишкової атмосфери $p \sim 10^{-4}$ Па), методом термічного (Cu, Ag, Cr) та електронно-променевого (Fe) випарування [142] при температурі підкладки T_n =300 К.

Як уже відмічалося, фазовий склад вибраних нами тонких плівок як компонентів систем чутливих елементів досить суттєво залежать від швидкості конденсації, тому при виборі величини ω для кожного з металів ми користувалися наступними міркуваннями. Згідно діаграми стану [97], оксиди міді існують у двох стабільних фазах – Cu₂O (кубічна сингонія) і CuO (кубічна та моноклінна сингонії). При швидкостях $\omega < 0,1$ нм/с, згідно [162], у плівках Cu внаслідок хімічної взаємодії з киснем відбувається утворення оксидної фази ГЦК-Cu₂O з параметром гратки a=0,425 нм, а при відпалюванні до $T_{\rm B} > 800$ К – утворення твердого розчину (т.р.) ГЦК(Cu-O)+ ГЦК Cu₂O. Збільшення швидкості до $\omega=1,5-2$ нм/с при $T_{\rm n}=300$ К призводить до того, що плівки стають однофазними. Термообробка таких зразків у вакуумі при $T_{\rm B} \le (700-800$ К) не впливає на їх фазовий стан (рис.3.1а). Виходячи з цього, плівки Cu конденсувалися зі швидкістю $\omega = 1,5-2,0$ нм/с, температурний інтервал досліджень не перевищував 800 К, оскільки при цих значеннях можна отримати зразки без додаткових фаз. Підбираючи швидкість конденсації для плівок Ад ми користувалися тими ж міркування, що і при підборі швидкості випарування для зразків Cu. Оптимальною була вибрана величина $\omega = 2,0-2,5$ нм/с.

Для плівок Cr оптимальна, у тому сенсі, щоб не відбувалося утворення домішкових фаз, швидкість конденсації $\omega \approx 0,2-0,8$ нм/с. Це пояснюється тим, що при такому значенні не відбувається утворення квазіаморфної фази або домішкових фаз: Cr₃O із решіткою типу β-W та монооксид CrO.

На основі аналізу електронографічних досліджень плівок α -Fe можна зробити висновок, що оптимальною швидкістю конденсації можна вважати $\omega \approx 2,0-3,0$ нм/с, оскільки при $\omega > 2$ нм/с їх фазовий склад відповідає ОЦК α -Fe ($a = 0,2880\pm0,001$ нм). При швидкість конденсації менше 2 нм/с електронографічно завжди фіксується слабка лінія (311) Fe₃O₄, а це свідчить про те, що відбувається окислення зразка за рахунок атомів кисню, які надходять із залишкової атмосфери.

Вимірювання товщини зразків проводилося двома методами: 1) в процесі конденсації методом кварцового резонатора, згідно рекомендацій роботи [143]; 2) після конденсації (з метою контролю загальної товщини зразків) інтерферометричним методом (прилад МИИ-4) з похибкою 5% в інтервалі товщин від 10 до 100 нм.

Суть першого методу базується на вимірюванні зміни частоти кварцу при осадженні на нього тонкої металевої плівки. Як датчик товщини використовувалися кварцові пластини РГ-08 з резонансною частотою 10 МГц, що вмикалися у схему генератора. Для живлення генератора використовувалося стабілізоване джерело живлення Б5-50. Частота вихідного сигналу вимірювалася приладами Ф5035 або ЧЗ-34А. Товщина напиленої плівки розраховується за формулою

$$d = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f \cdot f^2} \cdot \left(f_q - f\right) \tag{2.1}$$

де N_q -частотна постійна для зрізу кристала кварцу, N_q =1,668·10⁵ Гц·см;

 ρ_q - густина кварцу, г/см³;

 f_q – резонансна частота кристалу без покриття;

f- резонансна частота після напилення;

d-товщина плівки;

 ρ_f - густина плівки, г/см³.

Чутливість вимірювальних приладів, які використовуються для фіксації частоти вихідного сигналу, та заданий діапазон частот (10 МГц) забезпечують невизначеність лише в діапазоні ±1 Гц і в цілому дозволяють проводити вимірювання товщини з похибкою 10%.

Перевага даного методу вимірювання товщини у порівнянні, наприклад, із інтерферометричним методом полягає також у тому, що він дозволяє встановити необхідну швидкість конденсації. Однак має і суттєвий недолік, який полягає у температурній нестабільності резонансної частоти кварцового резонатора. Це призводить до значної похибки при вимірюванні товщини. З метою термостабілізації датчика товщини та мінімізації вказаної похибки були встановлені захисні екрани.

Електричний опір плівок вимірювався з точністю ± 0,06% цифровим вольтметром АРРА-109 (здійснювалося два вимірювання за секунду). Темпера-
тура контролювалася за допомогою хромель-алюмелевої термопари і вольтметра UT-70B, що забезпечило точність ±1К.

2.2. Розробка конструкції чутливого елементу термо-, тензодатчика і датчика тиску

Сучасні тенденції розвитку сенсорної електроніки вимагають комплексного підходу до вивчення електрофізичних властивостей чутливих елементів з метою практичного створення плівкових термо- та тензорезисторів із стабільними характеристиками (ТКО, КТ та ін.). При розробці чутливих елементів датчиків до матеріалів, які застосовуються для виробництва терморезисторів, висуваються наступні вимоги: вони повинні давати можливість регулювати провідмалий термічний ність широких межах, мати коефіцієнт V опору $(\beta \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1})$ у випадку терморезисторів та великий коефіцієнт тензочутливості у випадку тензорезисторів, бути стабільними у широкому діапазоні температур.

На сьогоднішній день накопичений значний теоретичний та експериментальний матеріал з досліджень впливу температури та часу на електрофізичні властивості багатокомпонентних тонкоплівкових резисторів [144-147], однак, пошуки нових систем для створення чутливих елементів різноманітних датчиків неелектричних величин залишаються актуальними.

Нами була поставлена задача розробки чутливого елементу на основі багатошарової плівкової системи, в якому б був мінімізований вплив процесів дифузії та фазоутворення на межі поділу окремих шарів. При цьому нами була використана концепція виготовлення чутливого елемента тензодатчика, запропонована у роботі [148], в якій при використанні багатокомпонентного тензорезистора підвищення коефіцієнту тензочутливості забезпечується за рахунок появи додаткового механізму розсіювання носіїв електричного струму - межі розділу між шарами. У зв'язку з цим нами також була поставлена задача розробити методику визначення впливу інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості чутливого елементу і на основі отриманих результатів підібрати компоненти таким чином, щоб вплив даного механізму був максимальний, і досягти покращення характеристик резисторів.

При вивченні електрофізичних властивостей термо- та тензорезисторів були використані пристрої, схематичне зображення яких представлено відповідно на рисунках 2.1 і 2.2.

Для дослідження терморезистивних властивостей підкладка (2) (рисунок 2.1) з попередньо нанесеними контактними майданчиками у вигляді двошарової плівкової системи Cu/Cr (шар Cr, товщиною $d \cong 20$ нм забезпечує гарну адгезію до підкладки, а шар Cu, товщиною $d \cong 100$ нм, забезпечує низькоомний контакт з плівковим зразком) розташовується на монтажному столику (1) та фіксується притискними контактами (4) для вимірювання опору в процесі конденсації та термообробки. Поруч з підкладкою розташовувався кварц (3) для вимірювання товщини зразків. При виборі матеріалу підкладки виходили з наступних міркувань. Підкладки для дослідження терморезистивних властивостей повинні витримувати високі температури, не вступати у хімічну взаємодію із



Рис. 2.1. Схематичне зображення пристрою, який використовувався при дослідженні терморезистивних властивостей: 1 - монтажний столик, 2 - підкладка з нанесеним для дослідження тонкоплівковим зразком, 3 – кварц, 4 – притискні контакти, 5 – термопара, 6 - нагрівач



Рис. 2.2. Схематичне зображення пристрою, який використовувався при дослідженні тензорезистивних властивостей: 1 – монтажний столик, 2 – тефлонова підкладка, 3 – маска; 4 – мікрогвинт, 5 - потенціальні провідники

компонентами плівкових зразків, тому нами були вибрані пластини з ситалу марки СТ-3, які задовольняють всім вищезазначеним вимогам. Нагрівач (6), корпус якої виготовлений із Си, а нагрівна спіраль із дроту Мо або W, дозволяє задавати температурний режим експерименту.

Оскільки терморезистиві властивості значно залежать від геометричних розмірів плівкового зразка, тому температурні залежності опору R(T) перебудовувалися в координатах $\rho(T)$, де ρ - питомий опір, який розраховувався за відомим співвідношенням $\rho = R \cdot d \cdot a/l$ (*a*- ширина плівки, l – її довжина). Для того, щоб у всіх експериментах довжина і ширина плівки залишались постійними, використовувалися спеціальні маски, виготовлені із нержавіючої сталі шляхом точкового зварювання з розмірами 10 мм×1 мм.

Для визначення деформації один з кінців тефлонової підкладки (2) (рисунок 2.2) з початковою довжиною l_{n} жорстко фіксується на деформаційному столику (1), розташованому в об'ємі вакуумної установки. Інший – з'єднується з рухомим штоком мікрогвинта (4), мінімальний крок якого відповідає повздовжньому видовженню підкладки на 0,02 мм, або мінімальному кроку деформації 0,05%. При дослідженні тензорезистивних властивостей використовувалися підкладки з тефлону. Вони не руйнуються при нагріванні у вакууму, не вступають у хімічну взаємодію із матеріалом плівки, мають межу пружної деформації більше 2-3%, а також дозволяють сформувати низькоомні контактні майданчики (це необхідно, оскільки опір плівкових зразків дуже малий, і його зміна з деформацією становить величину до одного відсотка). Розмір зразка задається попередньо виготовленою з нержавіючої сталі маскою (3), яка має розміри 10 мм × 4 мм. Конденсація зразка здійснюється у вакуумі безпосередньо на підкладку між контактними майданчиками.

Для дослідження електрофізичних властивостей чутливого елементу датчика тиску нами була розроблена конструкція цього датчика, схематичне зображення якої представлене на рисунку 2.3. Робочою частиною датчика виступає тонка фторопластова мембрана (1), товщина якої d = 0,5 мм. На поверхню мембрани методом термічного випарування наноситься тонкоплівковий чутливий елемент (2) у вигляді одно- чи багатошарової плівки та мідні контактні майданчики (3) з попередньо нанесеним для кращої адгезії підшаром хрому (4), до яких приєднуються мікропайкою контактні дроти або срібні притискні



Рис. 2.3. Схематична конструкція датчика тиску (а) та принцип його роботи (б): 1 – фторопластова мембрана; 2 – чутливий елемент; 3 – мідні контактні майданчики; 4 – плівка Сг; 5 – гумові ущільнювачі; 6 – стінка вакуумної камери

контакти. Конструктивні особливості цього датчика тиску (розміри корпусу датчика відповідають розмірам посадкового гнізда для вакуумметра типу ПМТ) дозволяють використовувати його для вимірювання форвакууму (*p* ≅ 20-40 Па) у вакуумних системах різних типів. Гумові ущільнювачі (5) використовуються для кращої фіксації притискних контактів на поверхні контактних майданчиків.

Принцип роботи такого датчика полягає у наступному: при відкачуванні вакуумної камери за рахунок зміни тиску всередині камери та зовні відбувається деформація робочого елементу в наслідок чого змінюється його електричний опір (т.зв. тензоефект). Оскільки робочі характеристики датчика тиску напряму пов'язані з тензорезистивними властивостями чутливого елементу, то при підборі компонент робочої частини сенсора ми також користувалися концепцією, запропонованою у роботі [148].

2.3. Дослідження фазового складу, кристалічної структури та дифузійних процесів

Дослідження фазового складу та структури плівкових зразків проводилося при використанні електронографічного, рентгенографічного та електронномікроскопічного методів з метою отримання інформації про кристалічну гратку (міжплощинні відстані, тип та параметр гратки), середній розмір кристалітів та їх концентрацію, характер меж зерен та про дефекти кристалічної будови. Для проведення електронографічних і електронно-мікроскопічних досліджень використовувався просвічуючий електронний мікроскоп з високою розрізнювальною здатністю ПЕМ-125. Діапазон збільшень в режимі ПЕМ склав величину (1-200)·10³ разів. Як підкладки використовувалися пластини (001) NaCl та вільні плівки вуглецю. Після препарування на мікроскопічні мідні або платинові сіточки за методикою, описаною в [149], зразки відпалювалися у вакуумі до температур $T_{\rm B} = 630$ або 730 К. Як еталон при розрахунку електронограм для знаходження сталої приладу використовувалися плівки Al. Стала приладу (*C*), міжплощинна відстань (d_{hkl}) та параметр (a_{hkl}) гратки визначалися з точністю $\pm 0,001$ нм за допомогою співвідношень для кристалів кубічної сингонії [150]:

$$C = D_{hkl}^{0} \cdot d_{hkl}^{0}, \ d_{hkl} = C / D_{hkl}, \ a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^{2} + k^{2} + l^{2}}$$
(2.2)

Для одержання інформації про форму та розмір кристалітів із отриманих мікрознімків кристалічної структури плівок проводилися вимірювання розміру зерен L та їх концентрації N. За цими даними будувалися гістограми у вигляді залежності N=f(L).

Дослідження фазового складу методом рентгенівської дифракції проводилося при Карловому університеті (м. Прага) на приладі Х'Регt PRO, що забезпечує високу роздільну здатність і дозволяє досліджувати зразки малої товщини $(d \le 200 \text{ нм})$. Улаштування камери приладу представлено на рисунку 2.4. Для проведення досліджень зразки конденсувалися на пластини з SiO₂ та (110)Si.

Методика рентгенівської дифракції пов'язана з так званим симетричним розташуванням Брегг-Брентано (рисунок 2.5) [151]. Особливістю даної геометрії є те, що радіус фокусуючого кола змінюється з кутом дифракції, при цьому детектор рухається з швидкістю двічі більшою у порівнянні зі швидкістю



Рис. 2.4. Улаштування камери приладу X'Pert PRO





Рис. 2.5. Геометрія Брегга-Брентано з фільтром (а) та вторинним монохроматором (б)

зразка ω (Θ –2 Θ сканування). Фокусування по методу Брегга-Брентано не ϵ ідеальним, оскільки поверхня зразка лише в одній точці (на осі гоніометра) співпадає з віссю фокусування (рисунок 2.5,а). Саме тому для даної геометрії важливою ϵ система щілин, яка забезпечує зменшення вертикальної (щілина Солера, яка забезпечує вертикальну розбіжність пучка менше 2°) та горизонтальної розбіжності пучка рентгенівських промінів. Для посилення інтенсивності сигналу від джерела до величини достатньої, щоб його зміг прийняти детектор, використовуються атенюатори двох типів: Сu(0,1 мм) (збільшує сигнал у 100 разів) та Cu(0,2 мм) (збільшує сигнал у 1000 разів). Для того, щоб позбутися впливу паразитних довжин хвиль K_{β} -випромінення, пучок може бути фільтрований відповідним фільтром (рисунок 2.5, а) або ж у дифрагований промінь встановлюється монохроматор (рисунок 2.5,б) для послаблення як K_β, так і флуоресцентного випромінення. Як правило в якості монохроматора використовується звичайний графітовий мозаїковий монокристал.

У даній роботі всі дослідження у спектральному режимі проводилися з постійним кроком повороту детектора $\Delta(2\theta)=0,01^{\circ}$ та постійним кроком повороту зразка $\Delta\omega=0,05^{\circ}$ при використанні рентгенівського випромінення Cu- K_{α} ($\lambda = 1,5405$ Å) та Ni β -фільтру.

Дослідження дифузійних процесів проводилося методом BIMC, який є високоточним але руйнівним методом, що дозволяє досліджувати зразки довільної товщини. Однак, якщо товщина окремих шарів становить менше 10 нм, то проаналізувати їх не вдається внаслідок розпилення зразка під дією первинних іонів та інертності приладу. Отже, одним із недоліків даного методу виступає саме неможливість досліджувати зразки, товщина яких ~ 1 нм. Аналіз проводився безпосередньо в камері мас-спектрометра, в той час як отримання зразків відбувалося в камері установки ВУП-5М. Тому у результаті цього, використовуючи метод BIMC, можна спостерігати дифузійні процеси, які відбулися в наслідок дії конденсаційно-стимульованої (КСД) та іонно-стимульованої дифузії, а при термообробці зразків свій певний внесок дає і термодифузія (ТД), причому як у бік стимулювання, так і гальмування дифузійних процесів. Термообробка призводить до виникнення термодифузії, яка може призвести як до стимулювання так і до гальмування дифузійних процесів. Для проведення досліджень методом ВІМС використовувався прилад МС 7201М. Прискорююча напруга складала величину 25 кеВ, первинними іонами були H⁺, Ar⁺ або N⁺. Як підкладки використовувалися ситалові пластини. Розшифровка мас-спектрів вторинних іонів здійснювалась згідно методики, описаної в [152]. За результатами розшифровки будувалися дифузійні профілі по товщині зразка для кожного виду іонів.

Однак, як показано в роботі [140], крім зерномежевої дифузії в кінцевому значенні масоперенесення в тонких плівках слід враховувати ще й об'ємну, поверхневу дифузію, а також дифузію по дислокаціям. У зв'язку з цим нами були проведені розрахунки ефективного коефіцієнта дифузії за співвідношенням:

$$c/c_0 = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right),\tag{2.3}$$

де c/c_0 - відносна концентрація (якщо допустити, що концентрація атомів однієї із компонент системи елементу в еталонних пластинах дорівнює 100%, то *c* - буде абсолютною концентрацією);

- х глибина дифузії вліво чи вправо від межі поділу (МП) шарів;
- τ час дифузії;
- *D* ефективний коефіцієнт дифузії.

Необхідно відмітити, що відношення c/c_0 для кожної з систем знаходилося із дифузійних профілів при нормуванні величини c на c_0 при фіксованому значенні x, яке не відповідає x = 0. Це пов'язане із тією обставиною, що безпосередньо на і поблизу поверхні зразка локалізується велика кількість вакансій та інорідних атомів, що суттєво зменшує вихід вторинних іонів і оже-електронів. Також треба відмітити, що при розрахунку коефіцієнтів дифузії у невідпалених зразках за час протікання дифузії використовували час конденсації верхнього шару, а для відпалених плівок – час, який дорівнює сумі часу конденсації верхнього шару та часу термовідпалювання.

Треба також відмітити, що хоча метод ВІМС не дозволяє вести достатньо коректно елементний аналіз тонких плівок, він має і очевидну перевагу, оскільки дозволяє отримати дифузійні профілі для компонент по усій товщині зразка. У зв'язку з цим метод ВІМС може бути використаний як додатковий спосіб контролю збереження індивідуальності окремих шарів у дво- та багатошарових зразках причому як у вихідному стані, так і після відпалювання.

2.4. Використання малокутової рентгенографії для дослідження структурного стану інтерфейсу в плівкових зразках

Важливі структурні характеристики багатошарових структур, такі як товщина та густина кожного з шарів, шорсткість поверхні та інтерфейсів, можна отримати використовуючи результати малокутової дифракції рентгенівських променів [153]. В основі даного методу лежить ефект повного зовнішнього відбиття рентгенівського випромінювання в області малих кутів ($0,5^{\circ} < 2\theta < 8^{\circ}, \theta$ кут відбиття). При цьому спостерігається різке збільшення глибини проникнення рентгенівських променів у зразок, а на рентгенограмах фіксуються додаткові рефлекси, які будуть обумовлені періодичністю гратки. При роботі приладу в режимі рефлектометрії можливі два варіанти отримання даних при скануванні, тобто можлива реалізація двох варіантів роботи: θ-скан та ω-скан. У першому випадку при рухомому детекторі фіксується позиція зразка, тобто кут повороту зразка залишається незмінним (*ω*=const). У другому – фіксується позиція детектора на положенні $\Delta(2\theta)$ =const, яке зазвичай вибирається на значенні "позиції Брегга" [153], і зразок рухається в діапазоні від $\omega=0^{\circ}$ до $\omega=\Delta(2\theta)=$ const. У наші й роботі був використаний режим, при якому кут повороту зразка дорівнював $\omega = 1^{\circ}$ і залишався постійним протягом всього часу сканування. Час фіксації випромінювання детектором на кожному кроці складав 30 с.

У роботі методом рентгенівської рефлектометрії (прилад X'Pert PRO) були проведені дослідження шорсткості поверхні та інтерфейсів, а також додаткове визначення товщини окремих шарів таких систем як: [Cu/Cr]_n/П, [Fe/Cu]_n/П, [Fe/Cu]_n/П, [Fe/Cr]_n/П і [Ag/Cu]_n/П. Обробка отриманих результатів проводилася за допомогою програмного забезпечення X-Pert Reflectivity.

Висновки до Розділу 2

1. У відповідності із проблемами, які вивчаються у роботі, нами були освоєні і розроблені методи отримання та вимірювання електричних властивостей чутливих елементів датчиків неелектричних величин:

- вакуумна конденсація плівкових систем при збереженні ідентичності умов одержання та високоточному вимірюванні товщини;

2. При дослідженні структурно-фазового стану, кристалічної структури, топології поверхні та дифузійних процесів необхідно використовувати такі методи:

- електронна мікроскопія і електронографія (визначення середнього розміру кристалітів, фазовий аналіз);

- вторинно-іонна мас-спектрометрія (розподіл елементів, визначення коефіцієнтів дифузії);

- рентгенографія (дослідження фазового складу та якості структури інтерфейсів).

3. Були вибрані оптимальні параметри конденсації одношарових плівок Fe, Cr, Cu та Ag за рахунок вибору умов осадження (P, ω і T_{Π}), що дало можливість отримувати достатньо чисті зразки.

РОЗДІЛ З

РОЛЬ ІНТЕРФЕЙСНОГО РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ У ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ І ТЕНЗОРЕЗИСТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ

- 3.1. Оцінка впливу інтерфейсного розсіювання електронів на термо- і тензорезистивні властивості плівкової системи [Cu/Cu]_n/П при штучному моделюванні межі поділу шарів [120, 154-158]
- 3.1.1. Терморезистивні властивості

Для вирішення задачі визначення впливу зовнішніх поверхонь та внутрішніх меж поділу (межі зерен і поділу окремих шарів, які характеризуються такими параметрами електроперенесення як коефіцієнти дзеркальності зовнішніх поверхонь (p), розсіювання (R) і проходження межі зерен (r) та інтерфейсу (Q), а також їх термічні і деформаційні коефіцієнти) на функціональні властивості чутливих елементів датчиків існує ряд методик. Вони дозволяють розділити внесок поверхневого і зерномежевого розсіювання електронів у величину ТКО і КТ [159], розрахувати сумарну величину p+Q (підхід де Врайса [122]) або величину відносного внеску в питомий опір плівкової системи інтерфейсного [123, 124] та зерномежевого [124, 159], а також здійснити розрахунок залежності опору інтерфейсу в залежності від його параметра дифузності [160].

В цілому ж при дослідженні електрофізичних властивостей плівкових зразків треба враховувати розсіювання електронів провідності в об'ємі плівки на фононах і дефектах (ρ_0), на зовнішніх поверхнях плівки (ρ_d), на межах зерен (ρ_{gb}) та на інтерфейсі (ρ_{int}). Вважаючи внески цих механізмів адитивними, можна записати таке співвідношення:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{\rm gb} + \rho_{\rm d} + \rho_{\rm int} , \qquad (3.1)$$

де величина $\rho_0 + \rho_{gb} = \rho_g$ – питомий опір полікристалічної плівки нескінченої товщини (тобто $d \rightarrow \infty$).

Виходячи із (3.1) і враховуючи, що $\beta = \frac{d \ln \rho}{dT}$, отримуємо:

$$\beta = \frac{\rho_0}{\rho} \beta_0 + \frac{\rho_{gb}}{\rho} \beta_{gb} + \frac{\rho_d}{\rho} \beta_d + \frac{\rho_{\text{int}}}{\rho} \beta_{\text{int}}.$$
(3.2)

Непрямий аналіз величини внеску інтерфейсного розсіювання електронів на терморезистивні властивості (питомий опір, температурний коефіцієнт опору) можна здійснити на прикладі систем типу [Me/Me]_n/П зі штучно змодельованою межею поділу. Суть даної методики полягає у порівняння величини питомого опору, ТКО двох металевих плівкових зразків однакової загальної товщини, один з яких представляє собою одношарову металеву плівку, а другий – багатошарову гомогенну плівкову систему на основі того ж металу, в якій штучно змодельована внутрішня межа поділу шляхом зупинки процесу конденсації на певний проміжок часу (10 хв.). Особливість даної методики полягає в тому, що для коректної оцінки впливу інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості необхідне жорстке дотримання наступних вимог:

ідентичні умови отримання одношарової плівки і багатошарової плівкової системи (однакові вакуумні умови, стала швидкість конденсації (точність повинна складати ± 0,1 нм/с), матеріал і температура підкладки);

високоточне вимірювання товщини плівок з точністю ±0,5 нм;

високоточне вимірювання опору плівкових зразків з точністю ± 0,06%,
 що забезпечується цифровими вольтметрами типу АРРА-109.

Крім того треба звести до мінімуму вплив на питомий опір плівок інших вагомих факторів, які б могли привести до його зміни. До таких факторів можна віднести розсіювання носіїв електричного струму на дефектах кристалічної будов та межах зерен. Концентрація дефектів вакансійного типу та кристалітів з дефектами пакування повинна бути приблизно однакова, оскільки саме вони починають заліковуватися при низьких температурах відпалювання і мають відносно велику енергію активації залікування. Розподіл кристалітів за розмірами повинен бути ідентичним з відхиленням їх середньої величини не більше 10%, оскільки зміна розмірів зерна може призвести до зміни коефіцієнтів проходження носіями еклектичного струму межі кристалітів r, дзеркальності *p* та коефіцієнта розсіювання електронів на межі шарів i, як наслідок, до зміни загальної величини питомого опору.

Виконавши вказані умови та проаналізувавши результати досліджень електрофізичних властивостей можна визначити вплив інтерфейсного розсіювання.

На рисунку 3.1 наведені типові температурні залежності питомого опору та ТКО для плівкових зразків Cu(65)/П, Cu(28)/Cu(37)/П, Cu(20)/Cu(20)/Cu(25)/П Cu(75)/П, Cu(35)/Cu(40)/П та Cu(25)/Cu(25)/Cu(25)/П. Електрофізичні властивості міді досить детально були вивчені у більш ранніх роботах (див. наприклад [86, 161]) і тому нами будуть проаналізовані лише загальні особливості температурної залежності опору і ТКО для Cu з метою проведення подальшого порівняльного аналізу одношарових та пошаровонапилених зразків.

Як видно з рисунка 3.1 характер температурної залежності відповідає результатам робіт [86, 161]. На кривих нагрівання можна виділити три ділянки: на першій (температурний інтервал 300 – 420 K) опір зростає при збільшенні температури, на другій (температурний інтервал 420 – 590 K) спостерігається різке зменшення опору, яке обумовлене заліковуванням дефектів кристалічної будови, на третій (температурний інтервал 590 – 630 K) залежність має поведінку характерну для металів, тобто при збільшенні температури опір починає зростати. Така поведінка спостерігається при охолодженні до температури 300 K та на другому циклі відпалювання. Термообробка до температур більших за $T_{\rm B} = 630$ K не проводилася, оскільки, як показали результати роботи [161], вже при температурі 700 K розпочинаються інтенсивні окислювальні процеси, які по-різному впливають на електрофізичні властивості в залежності від товщини зразків і як наслідок спричиняють негативну роль у роботі датчиків.



Рис. 3.1. Температурні залежності питомого опору і ТКО (на вставках) для двох термостабілізаційних циклів для одно- (а, г), дво- (б, д) та тришарових (в, е) плівок Си. Товщина, нм: а, б, в – 65; г, д, е – 75

На основі розрахунків ТКО, які проводилися за загальновідомим співвідношенням $\beta = \frac{1}{\rho_n} \frac{d\rho}{dT}$, будувалися температурні залежності, які представлені на рисунку 3.1 на вставках. При цьому температурний інтервал ΔT на залежності $\rho(T)$ вибирався таким чином, щоб в нього не попадали характерні температури (для плівок міді це температура Дебая) і при збільшенні його в два рази величини ТКО для ΔT і 2 ΔT не повинні відрізнятися більш, ніж на $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Розрахунок відносного зміни питомого опору та ТКО проводився за співвідношеннями:

$$\frac{\rho(Cu/Cu)_n - \rho(Cu)}{\rho(Cu)} \operatorname{Ta} \frac{\beta(Cu) - \beta(Cu/Cu)_n}{\beta(Cu)},$$

де n = 2 (двошарова плівка) або 3 (тришарова плівка). Ці розрахунки показали, що створення штучної межі поділу призводить до відносного збільшення питомого опору $\Delta \rho / \rho$ на 12-21% та зменшення $\Delta \beta / \beta$ на 9–20%. При переході до тришарової плівкової системи відбувається подальше відносне зростання питомого опору та зменшення ТКО на 5-6%.

Одним з можливих пояснень такої зміни електрофізичних величин можна пояснити дією додаткового механізму розсіювання електронів на штучно створеному інтерфейсі. З іншого боку, крім межі поділу в плівках існує велика кількість інших дефектів різних типів та різної концентрації, які в свою чергу могли б спричинити збільшення питомого опору і, як наслідок, зменшення ТКО. Відомо [162], що величина додаткового опору, який вносять дефекти різного типу у залишковий питомий опір металевих плівок, може змінюватися від 0,1·10⁻⁸ Ом·м (дислокації) до 180·10⁻⁸ Ом·м (рівноважні домішки). Саме тому для того, щоб переконатися у вірності нашого ствердження проводилися додатковий аналіз отриманих зразків: визначалися концентрація та енергії активації заліковування дефектів кристалічної будови шляхом побудови спектру дефектів за методикою Венда [163]; розподіл кристалітів за розмірами та концентрація зерен з дефектами пакування (визначалися методом просвічуючої електронної мікроскопії).

Згідно до теорії Венда функція розподілу дефектів $F_0(E)$ з одного боку пов'язана з величинами r(E) (описує внесок в електричний опір одного дефекту в одиниці об'єму) та N(E,t) (визначає кількість вказаних дефектів з енергією заліковування від E до $E+\Delta E$ в одиниці об'єму), а з іншого боку - із швидкостями відпалювання $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ (перше нагрівання) і $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_1$ (перше або друге охолодження) співвідношенням

$$F_0(E) = -\left(\frac{1}{kU}\right) \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_1\right),$$

де *k* – стала Больцмана;

E = nkT– енергія активації заліковування дефектів;

U = u(u+2)/(u+1) - функція, яка пов'язана із числом ступенів вільності системи дефектів.

Величина и знаходиться із логарифмічного рівняння:

$$u + \lg u = \lg (4nt\omega_{\max} / 2\pi),$$

де *n* – число атомів у дефекті;

t – час відпалювання до певної температури;

 $\omega_{\max} = k \Theta_D / \hbar$ - дебаєвська частота.

 $\Theta_{\rm D}$ – температура Дебая.

Таким чином, можна зробити висновок, що числове значення функції розподілу дефектів пропорційне концентрації дефектів у плівках.

Для побудови функції $F_0(E)$ були використані температурні залежності опору одношарових плівок та плівок зі штучно створеним інтерфейсом для



Рис. 3.2. Порівняння спектрів дефектів для плівок Cu(24) (a), Cu(36) (б) і плівкової системи Cu(24)/Cu(36)/П (в); для плівки Cu(65) (г) і плівкових систем Cu(27)/Cu(38)/П (д) та Cu(20/Cu(20)/Cu(25)/П (е). У дужках вказана товщина у нм. Стрілками вказані основні максимуми на спектрі та особливість, пов'язана з наявністю інтерфейсу

першого термостабілізаційного циклу. На рисунку 3.2. представлено зовнішній вигляд спектру дефектів для плівкової системи Cu(24)/Cu(36)/П, її верхнього (Cu(24)/П) і нижнього (Cu(36)/П) шарів, а також для плівки Cu(65)/П та плівкових систем Cu(27)/Cu(38)/П, Cu(20)/Cu(20)/Cu(25)/П. Як видно з рисунка зовнішній вигляд спектрів дефектів для всіх вказаних вище зразків майже ідентичний. Це говорить на користь того, що умови отримання були дужі близькі і задовольняють вимогам, яка висувалася нами при розробці даної методики. На спектрах для одношарових плівок спостерігаються два основних максимуми, які відповідають структурним дефектам двох різних типів і припадають на інтервал енергій E = 0,60 - 0,75 еВ. Треба зауважити, що результати наших досліджень дещо не співпадають з результатами, представленими у роботах [164, 165]. Згідно [164] у плівках Cu виявляються дефекти з енергією активації залі-

джень дещо не співпадають з результатами, представленими у роботах [164, 165]. Згідно [164] у плівках Си виявляються дефекти з енергією активації заліковування в інтервалі E = 0,94 - 1,59 еВ. Однак, в нашій роботі відпалювання проводилося в дещо інших умовах. З метою зменшення ймовірності дифузного розмиття інтерфейсу вибиралися менша температура відпалювання та більша швидкість нагрівання. Також звертає на себе увагу поява в спектрі для пошаровонапиленої плівки Cu(24)/Cu(36)/П третього піка з енергією $E_m = 0,66$ еВ (рисунок 3.2,в), який не спостерігається на спектрах дефектів для верхнього та нижнього шару даної системи. Наявність цього піку обумовлена появою нового типу дефектів – штучної межі поділу. Аналогічна особливість спостерігається і на спектрах дефектів для зразків Cu(27)/Cu(38)/П (рисунок 3.2,д) та Cu(20/Cu(20)/Cu(25)/П (рисунок 3.2,е).

Розподіл кристалітів за розмірами та концентрація зерен з дефектами пакування визначалися методом електронної мікроскопії. Аналіз кристалічної структури буде проведений у розділі 4, а в даному підрозділі представлені результати дослідження мікроструктури одношарових плівок та пошаровонапилених плівок Си для цілісного аналізу впливу інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості вказаних зразків. Аналіз мікроструктури для одношарової плівки Сu(65)/П і двошарової плівкової системи Cu(28)/Cu(37)/П дозволяє виділити наступні особливості: гістограми від кристалічної структури одно- та двошарової плівки мають подібний характер; середній розмір кристалітів майже однаковий (\overline{L} = 44,5 нм для Cu(65)/П та \overline{L} = 49,5 нм для Cu(28)/Cu(37)/П)) та концентрації кристалітів із дефектами пакування мають близькі значення ($N_{\mu} \approx 3,57 \cdot 10^{14}$ м⁻² для Cu(65)/П та $N_{\mu} \approx 3,60 \cdot 10^{14}$ м⁻² для Cu(36)/Cu(24)/П).

Проаналізувавши все вище сказане можна зробити висновок про те, що наявність штучної межі поділу впливає не тільки на величину питомого опору і ТКО, а й на зовнішній вигляд функції розподілу дефектів.

Таким чином, нами була вирішена задача визначення внеску інтерфейсного розсіювання у величину питомого опору і ТКО.

Задача розділення внеску зернограничного та поверхневого розсіювання у величину питомого опору та термічного коефіцієнту опору на прикладі металевих плівок була розв'язана у роботі [159]. Основні співвідношення, запропоновані авторами [159] мають вид:

$$\rho_{gb}(T) = (\beta_g \rho_g - \beta_0 \rho_0) T + (\rho_{gb})_0, \qquad (3.3)$$

$$\beta_{gb}(T) = \frac{\left(\beta_g \rho_g - \beta_0 \rho_0\right)}{\left(\beta_g \rho_g - \beta_0 \rho_0\right)T + \left(\rho_{gb}\right)_0} \sim \frac{1}{T}, \qquad (3.4)$$

$$\rho_d(T) = \rho(T) - \rho_g(T), \tag{3.5}$$

$$\beta_d(T) = \frac{(\beta \rho - \beta_g \rho_g)}{(\beta \rho - \beta_g \rho_g)T + (\rho_d)_0}.$$
(3.6)

де $(\rho_{gb})_0 \cong \rho_g(0) - \rho_0(0) \cong \rho_g(0)$ - постійна інтегрування, яка дорівнює $\rho_{gb}(T)$ при *T* \rightarrow 0 K; $(\rho_d)_0 \cong \rho(0) - \rho_g(0) \cong \rho(0)$ - постійна інтегрування, яка дорівнює $\rho_d(T)$ при *T* \rightarrow 0 K.

Використовуючи експериментальні дані, отримані для одношарових плівок Си нами були проведені розрахунки внеску поверхневого і зерномежевого розсіювання електронів у величину питомого опору і ТКО за співвідношеннями (3.3-3.6). Результати розрахунків ρ_{gb} , β_{gb} , ρ_d і β_d занесені до таблиці 3.1. При розрахунках нами були використані наступні величини: $\rho_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [166];

Таблиця 3.1

Внесок зерномежевого і поверхневого розсіювання електронів у питомий опір і ТКО

Плівка	ρ _{gb} ·10 ⁸ , Ом∙м [159]	$egin{split} & eta_{gb} \cdot 10^3, \ & K^{-1} \ & [159] \end{split}$	<i>р</i> ·10 ⁸ , Ом∙м	$\begin{array}{c} \beta \cdot 10^3, \\ \mathrm{K}^{-1} \end{array}$	ρ(0)·10 ⁸ , Ом∙м	ρ _d ·10 ⁸ , Ом∙м	$\beta_{\rm d} \cdot 10^3,$ K ⁻¹	$rac{ ho_{gb}}{ ho_{d}}$	$rac{eta_{gb}}{eta_{d}}$
Cu(60)/П	0,19	0,14	6,75	1,17	4,50	5,15	0,44	0,03	0,32
Cu(65)/П			6,25	1,34	4,24	4,65	0,56	0,04	0,25
Cu(75)/П			6,36	1,40	4,00	4,76	0,75	0,04	0,18
Cu(90)/П			6,13	2,13	3,89	4,53	1,50	0,04	0,09

 $\beta_0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [166]; $\rho_g = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$; $\beta_0 = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; $\rho_0(0) = 0,15 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (отримано шляхом екстраполяції експериментальних залежностей $\rho(T)$ для плівкових і масивних зразків від 80-100 К на 0 К); $\rho_g(0) = 0,34 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (бралась такою, як $\rho(0)$ для плівки максимальної товщини).

Отримані нами результати узгоджуються з результатами роботи [159]. Спостерігається тенденція у зменшенні величини β_{gb}/β_d з ростом товщини (пояснюється збільшенням розмірів зерен або зменшенням їх площі при зростанні товщини). Внесок поверхневого розсіювання електронів та розсіювання на фононах і дефектах у вибраному нами інтервали товщин майже не змінюється, прицьому внесок у питомий опір ρ_d при незалежному від товщини значенню ρ_{gb} проявляється сильніше.

Оскільки раніше було показано, що зміна питомого опору і ТКО при переході від одношарових зразків до систем зі штучно створеною межею поділу однакової загальної товщини відбувається за рахунок інтерфейсного розсіювання, то можна прийняти, що величини ρ_{gb} , β_{gb} , ρ_d і β_d будуть однаковими для суцільних та пошаровонапилених плівок. З цієї точки зору можна провести розрахунки статистичної ваги різних механізмів розсіювання електронів у величину питомого опору і визначити яку роль відіграють розглянуті нами механізми

Таблиця	3	.2
	-	

Плівкова система	<i>d</i> , нм	$rac{ ho_0}{ ho}$	$rac{ ho_{gb}}{ ho}$	$\frac{\rho_d}{ ho}$	$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{\rm int}$
Cu(24)/Cu(36)/П	60	0,16	0,02	0,70	0,12
Cu(27)/Cu(38)/П	65	0,17	0,03	0,67	0,13
Cu(35)/Cu(40)/П	75	0,18	0,04	0,57	0,21
Cu(60)/Cu(30)/П	90	0,19	0,05	0,57	0,19

Статистична вага різних механізмів розсіювання електронів у величину питомого опору

розсіювання (таблиця 3.2). Як видно з таблиці 3.2, для плівок Си поверхневе і зерномежеве розсіювання дають внесок у загальну величину питомого опору в межах (57-70)% та (2-5)% відповідно, а інтерфейсне розсіювання – в межах від 12 до 21%. Автори роботи [159] для плівок Си отримали подібний результат: $\rho_d/\rho = 48-62\%$, $\rho_0/\rho = 38-48\%$ (дещо більше значення у порівнянні з нашими розрахунками), $\rho_{gb}/\rho = 5-10\%$. Аналізуючи, наведені вище результати, можна відмітити, що величина питомого опору, який обумовлений розсіюванням на зовнініх поверхнях плівки зменшується з ростом товщини. Це свідчить про те, що роль розсіювання зменшується з товщиною, а основним механізмом релаксації електронів провідності стає зіткнення їх з фононами, дефектами кристалічної будови та зернами, як і у масивних зразках.

3.1.2. Тензорезистивні властивості

До фізичних процесів, що в першу чергу обумовлюють тензорезистивні властивості багатошарових тонкоплівкових систем, можна віднести такі процеси, як розсіювання електронів провідності на фононах і дефектах (γ_{0l}), на межах зерен (γ_{gbl}), на зовнішніх поверхнях плівки (γ_{dl}) та на межі поділу окремих шарів. Для визначення кожного з зазначених вище механізмів скористаємося співвідношенням (3.1) для питомого опору, тобто $\rho = \rho_0 + \rho_{\rm gb} + \rho_{\rm d} + \rho_{\rm int}$. Виходячи із

(3.1) та, враховуючи те, що $\gamma_l^{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\varepsilon_l}$, отримуємо:

$$\gamma_{l}^{\rho} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho_{0}}{d\varepsilon_{l}} + \frac{\partial \rho_{gb}}{d\varepsilon_{l}} + \frac{\partial \rho_{d}}{d\varepsilon_{l}} + \frac{\partial \rho_{int}}{d\varepsilon_{l}} \right).$$
(3.7)

Після домноження лівої та правої частини співвідношення (3.7) на ρ та домноження і ділення кожного з доданків у правій частині на ρ_0 , ρ_{gb} , ρ_d і ρ_{int} отримуємо вираз

$$\gamma_l^{\rho} \rho = \gamma_{0l}^{\rho} \rho_0 + \gamma_{gbl}^{\rho} \rho_{gb} + \gamma_{dl}^{\rho} \rho_d + \gamma_{intl}^{\rho} \rho_{int} = \gamma_{gl}^{\rho} \rho_{gb} + \gamma_{dl}^{\rho} \rho_d + \gamma_{intl}^{\rho} \rho_{int}, \quad (3.7')$$

який дозволяє отримати правило адитивності для коефіцієнта тензочутливості:

$$\gamma_l^{\rho} = \frac{\rho_0}{\rho} \gamma_{0l}^{\rho} + \frac{\rho_{gb}}{\rho} \gamma_{gbl}^{\rho} + \frac{\rho_d}{\rho} \gamma_{dl}^{\rho} + \frac{\rho_{\text{int}}}{\rho} \gamma_{\text{int}l}^{\rho} , \qquad (3.8)$$

де ρ_0/ρ , ρ_{gb}/ρ , ρ_d/ρ і ρ_{int}/ρ – статистична вага внеску кожного з механізмів розсіювання у коефіцієнт тензочутливості.

Непрямий аналіз величини внеску інтерфейсного розсіювання електронів на тензорезистивні властивості (коефіцієнт повздовжньої тензочутливості) також був здійснений на прикладі систем типу [Me/Me]_n/П зі штучно змодельованою межею поділу. Дослідження були проведені на прикладі суцільних та пошаровонапилених плівок Cu(45)/П, Cu(20)/Cu(25)/П, Cu(15)/Cu(15)/Cu(15)/П та Cu(90)/П, Cu(45)/Cu(45)/П, Cu(30)/Cu(30)/Сu(30)/П. Результати наведені на рисунку 3.3. На основі цих деформаційних залежностей проводився розрахунок величини середнього ($\overline{\gamma_1}$) та миттєвого коефіцієнтів тензочутливості за спів-

відношенням
$$\gamma_l = \frac{1}{R} \frac{dR}{d\varepsilon_l}$$
.



Рис. 3.3. Деформаційні залежності для чотирьох циклів «навантаженнязняття навантаження» (номера циклів подані римськими цифрами) одно- (а, г), дво- (б, д) та тришарових плівок Си. На вставках – залежності γ₁ від ε₁. Товщина, нм: а, б, в – 45; г, д, е – 90

Проаналізуємо отримані результати. Як видно з графіків при пружній деформації до 1% у плівках Си вже після другого циклу завершуються релаксаційні процеси, такі як переорієнтація і розворот зерен, утворення дефектів, поява локалізованих енергетичних рівнів, мікропластичній деформації та ін. При зростанні номеру деформаційного циклу відбувається зменшення величини коефіцієнта поздовжньої тензочутливості, а починаючи з третього-четвертого циклів деформації величина γ_1 досягає мінімального значення і потім практично не змінюється. Ці результати узгоджуються з результатами роботи [68, 70].

Розрахунок відносної зміни коефіцієнта повздовжньої тензочутливості, проведений за співвідношенням $\frac{\gamma(Cu/Cu)_n - \gamma(Cu)}{\gamma(Cu)}$, дає величину $\Delta \gamma/\gamma = 7-11\%$. Враховуючи ідентичність умов отримання та обробки зразків цю зміну також можна пояснити впливом інтерфейсного розсіювання.

Таким чином була вирішена задача визначення відносного внеску розсіювання носіїв струму на межі поділу шарів у загальну величину коефіцієнта тензочутливості.

Для того, щоб визначити відносний внесок у загальну величину γ_l^{ρ} зерномежевого та інтерфейсного розсіювання нами був використаний наступний підхід. Скориставшись співвідношенням (3.7') та $\rho_g = \rho_0 + \rho_{gb}$, а також вважаючи, що розсіювання електронів на інтерфейсі не відбувається, отримуємо вирази для γ_{dl}^{ρ} та γ_{gbl}^{ρ} однокомпонентних зразків:

$$\gamma_{dl}^{\rho} = \left(\gamma_l^{\rho} \rho - \gamma_{gl}^{\rho} \rho_g\right) \rho_d^{-1}, \qquad (3.9)$$

$$\gamma_{gbl}^{\rho} = \left(\gamma_{gl}^{\rho} \rho_{g} - \gamma_{0l}^{\rho} \rho_{0}\right) \rho_{gb}^{-1}$$
(3.10)

Із (3.7') також знаходимо співвідношення для похідної $\frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l}$:

$$\frac{\gamma_l^{\rho}}{\gamma_{gl}^{\rho}} = \frac{1}{\rho} \left(\rho_g + \frac{1}{\gamma_{gl}^{\rho}} \cdot \frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l} \right) \Longrightarrow \frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l} = \left(\frac{\gamma_l^{\rho} \rho}{\gamma_{gl}^{\rho}} - \rho_g \right) \gamma_{gl}^{\rho}.$$
(3.11)

Використовуючи експериментальні дані, отримані для одношарових плівок Си та літературні дані [159] проводимо оцінку величин γ_{dl}^{ρ} та γ_{gbl}^{ρ} (співвідношення 3.10, 3.11) та відносного внеску поверхневого і зерномежевого розсіювання електронів у загальну величину коефіцієнта повздовжньої тензочутливості γ_1^{ρ} (співвідношення 3.11). Результати розрахунків, одержаних при Т = 300 К, занесені до таблиці 3.3. При розрахунках нами були використані наступні величини: $\rho_0 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [167]; $\rho_g = 1,6 \cdot 10^{-8}$ Ом·м; $\rho_{gb} = 0,19 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [160]; $\gamma_{0l}^{\rho} = 1,60; \gamma_{gl}^{\rho} = 2,2$. Треба зауважити, що величини γ_{0l}^{ρ} знаходилася шляхом екстраполяції експериментальної розмірної залежності $\gamma_{l}^{\rho}(d)$ для плівкових зразків, γ_{gl}^{ρ} - шляхом екстраполяції відповідної розрахункової розмірної залежності $\gamma_{gl}^{\rho}(d)$. Також треба підкреслити, що експериментальні значення γ_{l} отримані при вимірюванні опору в процесі деформації, в той час як у робочих співвідношеннях мають місце величини γ_l^{ρ} і γ_{gl}^{ρ} , пов'язані з питомим опором. Відомо, що величини γ_l та γ_l^{ρ} пов'язані між собою співвідношенням $\gamma_{l} = \frac{d \ln R}{d\varepsilon_{l}} = \frac{d \ln \rho}{d\varepsilon_{l}} + 1 + 2\mu_{f} = \gamma_{l}^{\rho} + 1 + 2\mu_{f} \quad (\mu_{f} = -\frac{d \ln a}{d \ln l} \cong -\frac{d \ln d}{d \ln l} - \text{ koepiuieht}$ Пуассона, для плівок Си $\mu_{\rm f}$ = 0,35 [166]), за яким і проводився перерахунок γ_l^{ρ} і γ_{gl}^{ρ} .

Проаналізувавши результати розрахунків, представлені у таблиці 3.3, можна зробити висновк про те, що внесок зерномежевого розсіювання у величину γ_l^{ρ} не залежить від товщини плівки і за величиною додатній, в той час як внесок поверхневого розсіювання може бути як від'ємним (при відносно великих товщинах, тобто при d \geq 90 нм), так і додатнім (при відносно малих товщинах, d < 90 нм). У зв'язку з цим порівняння між собою величини доданків γ_{dl}^{ρ} і γ_{gbl}^{ρ} є дещо некоректним, оскільки поверхневе розсіювання призводить до зміни коефіцієнта повздовжньої тензочутливості не лише за величиною, а й за знаком. Це

Плівка	<i>р</i> ·10 ⁸ , Ом∙м	ρ _d ·10 ⁸ , Ом∙м	γ_{I}	γ_l^{ρ}	γ_{dl}^{ρ}	$\gamma^{ ho}_{gbl}$	$\frac{\gamma_{gbl}^{\rho}}{\gamma_{dl}^{\rho}}$	$\frac{\partial \rho_d}{\partial \varepsilon_l} \cdot 10^8,$ Om·m
Cu(45)/П	6,75	5,15	5,44	3,74	4,21	6,68	1,58	21,72
Cu(60)/П	5,50	3,90	4,19	2,49	2,60		2,56	10,17
Cu(90)/П	3,80	2,20	2,19	0,49	-0,75		8,90	-1,65
Cu(100)/П	3,75	2,15	2,02	0,32	-1,08		6,18	-2,32

Внесок зерномежевого і поверхневого розсіювання електронів у коефіцієнт повздовжньої тензочутливості

повністю узгоджується з уявленням про зовнішній та внутрішній розмірні ефекти (при збільшенні товщини роль поверхневого розсіювання зменшується, в той час як роль зерномежевого розсіювання залишається незмінним).

Раніше нами було показано, що зміна коефіцієнта тензочутливості при переході від одношарових зразків до систем зі штучно створеною межею поділу однакової загальної товщини відбувається за рахунок інтерфейсного розсіювання, то можна прийняти, що величини γ_{dl}^{ρ} і γ_{gbl}^{ρ} будуть однаковими для суцільних та пошаровонапилених плівок. Тому скориставшись даними таблиці 3.3 можна провести розрахунки статистичної ваги різних механізмів розсіювання електронів у величину коефіцієнта тензочутливості. Отримані результати, представлені у таблиці 3.4 і аналогічні тим, що представлені у таблиці 3.2, а статистична вага зерномежевого розсіювання у порівнянні з іншими механізмами найменша, найбільша ж статистична вага у поверхневого розсіювання.

Таким чином виготовлення терморезистора із тонкої плівки Си зі штучно змодельованою межею поділу дозволить отримати термодатчик зі стабільними характеристиками у температурному інтервалі 300-630 К та досягти зменшення величини ТКО. Що стосується тензорезисторів, то на прикладі зразків з Си вдалося досягти хоч і незначного, але все ж таки збільшення КТ. Як показали наші

Таблиця 3.4

Плівкова	dнм	ρ_0	ρ_{gb}	ρ_d	$\Delta \rho$
система	и, пм	ρ	ρ	ho	ρ
Cu(20)/Cu(25)/П	45	0,17	0,02	0,71	0,10
Cu(30)/Cu(30)/П	60	0,22	0,03	0,64	0,11
Cu(45)/Cu(45)/П	90	0,31	0,05	0,49	0,16
Cu(50)/Cu(50)/П	100	0,31	0,06	0,51	0,12

Статистична вага доданків коефіцієнту повздовжньої тензочутливості

дослідження це можна досягти за рахунок появи інтерфейсного розсіювання. Однак, загально відомий факт, що матеріали, які використовуються для виробництва терморезисторів, повинні мати відносно мале значення ТКО ($\beta \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а матеріали, які застосовуються для виробництва тензорезисторів, повинні мати відносно велике значення КТ ($\gamma_1 \sim 10^2 \cdot 10^3$). Для того, щоб досягти більш значного зменшення ТКО та відповідно збільшення КТ, необхідно використовувати багатошарові, шаруваті або багатокомпонентні матеріали при виготовленні терморезисторів. Цей висновок підтверджують результати робіт [145, 146], згідно яких плівкові системи Ni_xAg_{1-x} та Ni-Cr мають $\beta \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ і завдяки своїм стабільним електричним, електромеханічним і структурним характеристикам дають можливість їхнього використання як чутливих елементів датчиків сили і тиску. Тому подальшим розвитком наших досліджень стало вивчення інтерфейсного розсіювання в багатошарових плівкових системах на основі різних металів.

3.2. Дослідження електрофізичних властивостей плівкових систем на основі Cu i Cr або Ag та Fe i Cr в умовах інтерфейсного розсіювання електронів [154-157, 167-172]

Широкі перспективи для створення чутливих елементів різноманітних датчиків неелектричних величин відкривають багатошарові або багатокомпонентні системи [див., наприклад, 44, 173, 174], оскільки вони мають унікальні механічні, тензо-, термо-, магніторезистивні, оптичні та інші властивості. Для надійної роботи різноманітних датчиків необхідно підбирати компоненти системи таким чином, щоб вони задовольняли вимогам стабільності та мали задовільні характеристики. Покращення характеристик чутливих елементів можна здійснити за рахунок вивчення впливу на їх властивості різноманітних фізичних процесів. Одним із таких процесів є розсіювання носіїв електричного струму на межі поділу шарів.

Для проведення аналізу електрофізичних (питомий опір та ТКО) властивостей багатошарових плівкових систем в умовах інтерфейсного розсіювання нами були вибрані три системи: Cu/Cr, Ag/Cu та Fe/Cr, в яких згідно діаграми стану [95, 97] реалізується різний структурно-фазовий стан. Фазовий стан системи Cu/Cr відповідає біпластині, системи Ag/Cu – тришаровій плівці з проміжним шаром біля інтерфейсу, а системи Fe/Cr - одношаровій плівці твердого розчину (α-Fe, Cr). Крім того, температурні та розмірні залежності опору і ТКО для цих систем досить добре вивчені.

В основу аналізу впливу інтерфейсного розсіювання на величину питомого опору і ТКО вказаних вище плівкових систем була покладена методика, детально описана у пункті 3.1. Однак при конденсації багатошарових зразків накладається додаткова умова – системи, порівняльний аналіз властивостей яких здійснювався, повинні мати однакову загальну товщину та незмінну концентрацією складових компонент та різну кількістю інтерфейсів (меж поділу між окремими шарами у багатошаровій системі).

Термостабілізація електрофізичних властивостей систем Cu/Cr, Ag/Cu та Fe/Cr проводились за схемою "нагрівання \leftrightarrow охолодження" протягом трьох циклів, причому з кожним циклом температура відпалювання збільшувалася на 100 К. Це здійснювалося з метою прослідкувати, як будуть змінюватися питомий опір та ТКО з номером циклу та при збільшенні кількості інтерфейсів. Типові залежності опору від температури у процесі термовідпалювання для плівкових систем Cu/Cr, Ag/Cu та Fe/Cr показані на рисунках 3.4 – 3.6, відповідно. Проаналізуємо залежності $\rho(T)$ для кожної з систем. При нагріванні під час першого циклу на кривих $\rho(T)$ для системи Cu/Cr (рисунок 3.4) можна відмітити дві ділянки з різною тенденцію до зміни опору з ростом температури: на першій (300 – 350 K) спостерігається незначне зростання питомого опору, на другій (350 – 400 K) – різкий спад при зростанні температури, який завершується незначним зростанням опору. Крива охолодження першого циклу і залежності $\rho(T)$ протягом наступних циклів ідуть паралельно одна одній, а в деяких випад-ках навіть накладаються. Така поведінка є характерною для металів і свідчить про те, що вже на першому циклі відбулося заліковування дефектів кристалічної будови у плівкових зразках.

На графіках на залежностях $\rho(T)$ для систем Ag/Cu та Fe/Cr спостерігається ряд особливостей. Так, наприклад у системі Ag/Cu процеси заліковування дефектів кристалічної будови розпочинаються при 350 К на першому циклі нагрівання, а в деяких випадках навіть при температурі 450 К (див. рисунок 3.5,а), і завершуються на третьому циклі відпалювання. Про це говорить той факт, що на кожному з трьох циклів нагрівання спостерігається зменшення питомого опору з ростом температури і тільки на третьому циклі має місце при температурах T > 700 К незначне зростання опору. Особливістю для системи Fe/Cr є те, що на залежності $\rho(T)$ для першого циклу нагрівання відсутня ділянка, на якій опір зростає з температурою. Вже, починаючи з 300 К, спостерігається зменшення опору, обумовлене, як і у випадку систем Cu/Cr та Ag/Cu, заліковуванням дефектів. Крім того звертає на себе увагу відносно велике значення питомого опору і, як наслідок, дуже малі величини ТКО. Треба також підкреслити, що питомий опір і ТКО плівкових систем на основі α-Fe і Cr досить сильно залежать від товщини окремих шарів і, як наслідок, від концентрації компонентів. Такий висновок підтверджують результати роботи [175]. Тому при дослідженні впливу інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості необхідно, щоб загальна товщина зразків та концентрації Fe і Cr залишалися сталими.

Розрахунок відносного збільшення питомого опору і відносного зменшення ТКО проводився відповідно за співвідношеннями:



Рис. 3.4. Залежність питомого опору від температури для плівкових систем $Cr(30)/Cu(30)/\Pi$ (а), $[Cr(15)/Cu(15)]_2/\Pi$ (б) та $[Cr(10)/Cu(10)]_3/\Pi$ (в). Величина β розрахована за першими трьома кривими охолодження



Рис. 3.5. Залежність питомого опору від температури для плівкових систем Ag(20)/Cu(20)/П (a), [Ag(10)/Cu(10)]₂/П (б) та [Ag(6)/Cu(7)]₃/П (в)



Рис. 3.6. Залежність питомого опору від температури для плівкових систем Fe(40)/Cr(40)/П (a), [Fe(20)/Cr(20)]₂/П (б) та [Fe(13)/Cr(13)]₃/П

$$\frac{\rho[Me_1 / Me_2]_n - \rho(Me_1 / Me_2)}{\rho(Me_1 / Me_2)}, \frac{\beta[Me_1 / Me_2]_n - \beta(Me_1 / Me_2)}{\beta(Me_1 / Me_2)}$$

де $\rho(Me_1/Me_2)$ і $\beta(Me_1/Me_2)$ – відповідно питомий опір і ТКО двошарової системи;

 $\rho[Me_1/Me_2]_n$, $\beta[Me_1/Me_2]_n$ – відповідно питомий опір і ТКО багатошарової системи;

n – кількість повторів.

Розрахунки показали, що при переході від дво- до чотиришарової системи при однаковій загальній товщині зразків відбувається відносне збільшення питомого опору та відносне зменшення ТКО, а саме $\Delta \rho / \rho = 0,30-0,40$ (Cu/Cr): 0,14-0,25 (Ag/Cu); 0,07-0,16 (Fe/Cr) та $\Delta \beta / \beta = -(0,31-0,38)$ (Cu/Cr); -(0,11-0,14) (Ag/Cu) та -(0,11-0,15) (Fe/Cr). Таку зміну електрофізичних властивостей можна пояснити дією додаткового механізму розсіювання електронів на інтерфейсі.

Крім того, як видно з графіків, величина ТКО залежить не тільки від кількості інтерфейсів в системі, а й від номеру термостабілізаційного циклу.

Таким чином, застосовуючи описану вище методику та підбираючи компоненти системи можна підійти до практичного створення плівкового чутливого елемента датчика із задовільними характеристиками.

Деякі питання стосовно інтерфейсного розсіювання електронів можна вирішувати не тільки використовуючи запропоновану нами методику порівняльного аналізу величини питомого опору або ТКО двох плівкових систем, а і шляхом порівняння експериментальної величини ТКО із розрахунковою. Для цього необхідно скористатися співвідношеннями для плівкової системи, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів (біпластина) або утворюється гомогенна система у вигляді плівкового сплаву по всій товщині вихідного зразка. У найбільш простому вигляді для двошарової плівки як складової частини багатошарової системи ці співвідношення мають вигляд:

$$\beta \cong \beta_1 + \beta_2 - \frac{d_1 \beta_2 \rho_2 + d_2 \beta_1 \rho_1}{d_1 \rho_2 + d_2 \rho_1} («біпластина»),$$
(3.11)

$$\beta \cong \frac{\beta_1}{1 + \frac{c_2 \rho_2}{c_1 \rho_1}} + \frac{\beta_2}{1 + \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}} (плівковий сплав),$$
(3.12)

де $c_{1,2}$ – концентрація атомів першого або другого шару, яка розраховується за співвідношенням $c_i = \left(\frac{D_i d_i}{\mu_i}\right) / \left(\frac{D_1 d_1}{\mu_1} + \frac{D_2 d_2}{\mu_2}\right),$

D_i, *µ_i* - густина і молярна маса металу *i*-го шару.

Таблиця 3.5 містить результати порівняння експериментальних і розрахункових значень температурного коефіцієнту опору на основі робочих співвідношень (3.11) та (3.12). Дана таблиця дає уявлення про те, як змінюються величини ТКО для систем Fe/Cr, Cr/Cu та Ag/Cu при переході від двошарової

Таблиця 3.5

Порівняння експериментальних та розрахованих за співвідношеннями (3.11) та (3.12) величин ТКО при $T \approx 300$ К

Плівкові системи		$\beta \cdot 10^3$, K ⁻¹	$\frac{\left \boldsymbol{\beta}_{e\kappa cn}-\boldsymbol{\beta}_{pos}\right }{\boldsymbol{\beta}_{e\kappa cn}},\%$			
(<i>d</i> , нм)	експеримент	розрах	сунок	співвідношення		
		(3.11)	(3.12)	(3.11)	(3.12)	
Cr(20)/Cu(20)/П	1,20	1,07	0,69	10,8	42,5	
Cr(30)/Cu(30)/П	1,34	1,12	0,82	16,4	38,8	
Cr(40)/Cu(40)/П	2,50	2,30	1,06	8,0	57,6	
Fe(25)/Cr(25)/П	0,45	0,30	0,34	33,3	24,4	
Fe(30)/Cr(30)/Π	0,62	0,35	0,53	43,5	14,5	
Fe(40)/Cr(40)/Π	0,71	0,46	0,59	35,2	16,9	
Аg(20)/Cu(20)/П	0,65	0,87	0,85	33,8	30,7	
Аg(25)/Cu(25)/П	0,85	1,19	1,17	40,0	37,6	
Аg(30)/Cu(30)/П	0,99	1,29	1,28	30,3	29,2	

плівки до системи, в якій, внаслідок протікання дифузійних процесів, відбувається утворення твердих розчинів або інших проміжних фаз по всьому об'єму зразка. Як видно з таблиці 3.5, розмиття межі поділу призводить до зміни величини ТКО на 26-54% (Cr/Cu), 13-51% (Fe/Cr), 1-3% (Ag/Cu).

Порівняння експериментальних величин ТКО для систем Сг/Си/П із розрахунковими за співвідношеннями (3.11) і (3.12) вказують на кращу відповідність формулі для біпластини (3.11), в той час як для системи Fe/Cr - формулі для плівкового сплаву. Такий висновок узгоджується з даними діаграми стану про структурно-фазовий стан систем. Для системи Ag/Cu був отриманий досить неочікуваний результат, оскільки розрахункові дані за співвідношеннями (3.11) і (3.12) майже ідентичні і відхилення від експериментальних результатів становить 30-40%. Це служить додатковим аргументом на користь того, що в системі Ag/Cu не зберігається індивідуальність окремих шарів але й не відбувається утворення твердого розчину чи сплаву.

3.3. Роль інтерфейсного розсіювання електронів у чутливому елементі датчика тиску на основі Cu i Cr та Fe i Cr [168, 176, 177]

Принцип роботи запропонованого нами датчика тиску базується на тензорезистивних властивостях чутливого елементу: при зміні тиску у робочому об'ємі по відношенню до зовнішнього атмосферного тиску відбувається деформація чутливого елементу датчика, внаслідок чого виникають механічні напруження розтягувального або стискувального характеру, які приводять до зміни електричного опору. Таким чином, матеріали, які використовуються при виготовлені чутливих елементів датчиків тиску, повинні мати високе значення коефіцієнта тензочутливості і стабільність характеристик у робочому діапазоні тисків і температур. Досить простим варіантом є виготовлення чутливого елементу датчика тиску на основі плівки Cr, оскільки вона має гарну адгезію до матеріалу мембрани. Однак, як показали результати роботи [142], зразки Cr мають величину KT \cong 40 лише у діапазоні пластичних деформацій при $\varepsilon_1 = 10\%$
і тому не може бути використані як матеріал для датчика, оскільки його стабільна робота досягається лише в області пружних деформацій. Треба зауважити, як вже неодноразово відмічалося, що досягти збільшення КТ можна за рахунок появи додаткового механізму розсіювання носіїв електричного струму – на межі поділу між шарами, тобто при переході до багатошарових систем.

Скориставшись ідеями з [148], чутливий елемент датчика тиску був виготовлений у вигляді паралелепіпеда. Нижнім шаром була вибрана плівка Cr, на яку наносився шар Cu або Fe.

Вибір плівкових систем був зроблений з таких міркувань. Згідно діаграм стану, результатів робіт [83, 85, 96], даних про дифузійні процеси та стуркурнофазовий стан (розділ 4), система Cu/Cr зберігає індивідуальність окремих шарів і має стабільний фазовий стан у широкому температурному інтервалі, а у системі Fe/Cr вже на стадії конденсації відбувається утворення твердого розчину (α -Fe, Cr), і термовідпалювання до 700 К не призводить до суттєвих змін структурно-фазового стану. Крім того, у роботі [82] було встановлено, що для системи Cu/Cr величина коефіцієнта $\overline{\gamma_1} = 2-4$ (загальна товщина зразка d = 30 нм) і збільшується до $\overline{\gamma_1} = 22-28$ (загальна товщина зразка d = 60 нм) при сталій товщині шару Cu і при збільшенні товщини шару Cr. Для системи Fe/Cr характерною є величина $\overline{\gamma_1} = 15-20$ [178]. Таким чином системи Cu/Cr і Fe/Cr можуть бути перспективними при створенні чутливих елементів не тільки тензодатчиків, а й датчиків тиску.

Нами були проведені дослідження електрофізичних властивостей чутливих елементів датчика тиску у вигляді дво- або чотиришарової плівкової системи на основі Cr i Cu або Fe, а також спроба визначити роль інтерфейсного розсіювання у чутливому елементі.

Серія робочих характеристик розробленого датчика тиску представлена на рисунках 3.7, 3.8. Розглянемо їх особливості. Залежність $\Delta R/R_n$ від Δp (R_n – початковий опір, Δp - різниця тисків у вакуумній камері та на атмосфері) має дві ділянки. На першій із них характеристика має лінійний характер, причому при



Рис. 3.7. Робоча характеристика датчика тиску на основі плівкових систем Cu(40)/Cr(40)/П (а), [Cu(20)/Cr(20)]₂/П (б), Cu(25)/Cr(25)/П (в), [Cu(10)/Cr(15)]₂/П (г), де Δp - різниця тисків у вакуумній камері та на атмосфері



Рис. 3.8. Робоча характеристика датчика тиску на основі плівкових систем Fe(35)/Cr(35)/П (а), [Fe(15)/Cr(15)]₂/П (б), Fe(20)/Cr(20)/П (в), [Fe(10)/Cr(10)]₂/П (г)

збільшенні величини Δp відносна зміна опору $\Delta R/R_n$ також зростає, що повністю узгоджується із уявленням про тензоефект. На другій – спостерігається немонотонна зміна опору при зміні тиску. Лінійна ділянка відповідає діапазону тисків у вакуумній камері $p = 20{\text -}40$ Па, тому даний датчик можна використовувати для вимірювання форвакууму, наприклад, у вакуумній установці ВУП-5М. Причиною різкого збільшення опору на другій ділянці пов'язана із зміною швидкостей відкачки залишкових газів із робочої камери при переключенні вакуумної системи з режиму «попередній вакуум» на режим «високий вакуум».

На основі представлених робочих характеристик проводився розрахунок величини баричного коефіцієнту опору $\beta_p = \frac{1}{R_n} \frac{dR}{dp}$ (таблиця 3.5). Як видно з таблиці, величина β_p для системи [Cu/Cr]_n/П змінюється в межах від 1,50·10⁻³ до 0,12·10⁻³ Па⁻¹ в інтервалі товщин d = 50-120 нм, для системи [Fe/Cr]_n/П - від 0,50·10⁻³ Па⁻¹ до 0,35·10⁻³ Па⁻¹ в інтервалі товщин d = 40-80 нм.

Також нами були проведені розрахунки відносної зміни даного коефіцієнту при переході від двошарової до чотиришарової системи за співвідношенням $\frac{\Delta\beta_p}{\beta_p} = \frac{\beta_p [Me_1/Me_2]_2 - \beta_p (Me_1/Me_2)}{\beta_p (Me_1/Me_2)} (\beta_p (Me_1/Me_2) \text{ і } \beta_p [Me_1/Me_2]_2 - \text{ відпо-$

відно баричний коефіцієнт опору дво- та чотиришарової системи), результати яких зведені у таблиці 3.5.

Зауважимо, що розрахунок проводився для систем, які мають однакову загальну товщину та однакову концентрацію кожного із складових компонентів систем. Нами були отримані значення $\Delta\beta_p/\beta_p = 8-10\%$ для системи Cu/Cr та $\Delta\beta_p/\beta_p = 2-12\%$ для системи Fe/Cr. Розглянемо можливі причини такої зміни баричного коефіцієнту опору.

Як відомо при протіканні струму через дво- або багатошаровий металевий ре-

зистор, який представляє собою чутливий елемент датчика тиску, у загальну величну коефіцієнта β_p дають внесок відомі процеси розсіювання електронів на фононах, дефектах кристалічної будови, межах зерен, зовнішніх поверхнях плівки і межі поділу окремих шарів. Вплив тиску на процеси електроперенесення

Порівняння величини баричного коефіцієнту опору $\beta_{\rm p}$ дво- і

Плівкова система	загальна товщина, <i>d</i> , нм	$\beta_p \cdot 10^3$, Πa^{-1}	\Deltaoldsymbol{eta}_p / $oldsymbol{eta}_p$
Cu(25)/Cr(25)/П	50	1,40	0,10
[Cu(10)/Cr(15)] ₂ /Π	50	1,50	-
Cu(40)/Cr(40)/П	80	0,34	0,08
[Cu(20)/Cr(20)] ₂ /Π	80	0,37	-
Cu(70)/Cr(70)/П	140	0,12	0,08
[Cu(35)/Cr(35)] ₂ /Π	140	0,13	-
Fe(20)/Cr(20)/Π	40	0,50	0,12
$[Fe(10)/Cr(105)]_2/\Pi$	40	0,56	-
Fe(30)/Cr(30)/Π	60	0,45	0,02
[Fe(15)/Cr(15)] ₂ /Π	60	0,46	-
Fe(40)/Cr(40)/Π	80	0,33	0,06
$[Fe(20)/Cr(20)]_2/\Pi$	80	0,35	-

чотиришарових систем

полягає в тому, що при деформації (величина деформації не перевищує 1%) відбувається зміна довжини вільного пробігу електронів при їх розсіюванні на фононах і дефектах, зміна геометричних розмірів зразка, яка спричиняє зміну концентрації носіїв електричного струму та, як наслідок, зміну величини коефіцієнтів проходження межі зерна та інтерфейсу, коефіцієнта дзеркальності. Всі ці параметри по-різному впливають на опір плівкового резистора при деформації. Однак, якщо врахувати те, що при конденсації та дослідженні зразків накладалися жорсткі умови, а також те, що концентрація компонентів системи залишалася постійною, а змінювалися лише кількість шарів, то зміну коефіцієнта $\beta_{\rm p}$ можна пов'язати саме із збільшенням числа інтерфейсів (у проведених дослідження з одного до трьох). Цей висновок пояснює збільшення величини $\beta_{\rm p}$ у зразках на основі Cu/Cr при збільшенні кількості шарів від двох до чотирьох, оскільки ця система відноситься до біпластини. У випадку системи Fe/Cr збільшення величини β_p відбувається за рахунок формування тонких шарів α -Fe i Cr в об'ємі твердого розчину (α -Fe, Cr) за рахунок його перенасичення та часткового розпаду при переході від двошарових до багатошарових систем.

Отримані нами робочі характеристики не дають можливості прямого вимірювання тиску в процесі роботи приладу, однак, користуючись означенням баричного коефіцієнту опору та виконавши нескладні математичні перетворення, можна отримати залежність опору від тиску у вакуумній камері: $R(p) = R(p_n) \cdot e^{\beta_p p_s}$, де $R(p_n)$ – опір при атмосферному тиску.

Таким чином, ми запропонували чутливий елемент датчика тиску на основі тонкоплівкового металевого резистора, який може бути застосований для прямого вимірювання форвакууму у робочому об'ємі вакуумних установок загального типу. Датчик характеризується досить високим баричним коефіцієнтом опору чутливого елементу, стабільністю характеристик та простотою виготовлення. Покращити чутливість можна за рахунок збільшення величини коефіцієнта розсіювання носіїв електричного струму на межі поділу шарів шляхом збільшення кількості інтерфейсів.

Висновки до Розділу 3

1. Дослідження впливу інтерфейсного розсіювання на термо- і тензорезистивні властивості плівкової системи [Cu/Cu]_n/П при штучному моделюванні межі поділу шарів показали, що цей вплив, враховуючи ідентичність умов отримання зразків, розподілу за розмірами кристалітів і концентрації ДП, проявляється не тільки в еволюції функції розподілу дефектів $F_0(E)$, а і у величині питомого опору, ТКО та КТ. Розрахунки показали, що створення штучної межі поділу призводить до відносного збільшення питомого опору $\Delta \rho / \rho$ на (12-21)%, зменшення $\Delta \beta / \beta$ на (9–20) % та збільшення $\Delta \gamma / \gamma$ на (7-11) %. 2. Застосування методики розділення внеску поверхневого, зерномежевого та інтерфейсного розсіювання у загальну величину питомого опору, ТКО та КТ показало, що перший механізм дає внесок 50-76%, другий – до 10%, третій – 9-21%.

3. Розроблена методика оцінки внеску інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості була апробована на випадок двокомпонентних систем з різною взаємною розчинністю. Аналіз отриманих результатів показав наступне:

- величина ТКО залежить від номера термостабілізаційного циклу та від кількості інтерфейсів у системі;

- при переході від дво- до чотиришарвої системи при однаковій загальній товщині зразків відбувається відносне зростання величини питомого опору та відносне зменшення величини ТКО: $\Delta \rho / \rho = 0,30-0,40$ (Cu/Cr): 0,14-0,25 (Ag/Cu); 0,07-0,16 (Fe/Cr) та $\Delta \beta / \beta = 0,31-0,38$ (Cu/Cr); 0,11-0,14 (Ag/Cu) та 0,11-0,15 (Fe/Cr).

4. Розроблена конструкція датчика тиску дозволяє проводити вимірювання форвакууму у вакуумних установках загального типу. Приведені результати дозволяють зробити висновок про можливість використання плівкових систем на основі Cu i Cr та Fe i Cr як чутливих елементів датчика тиску.

5. Виготовивши чутливий елемент термо-, тензодатчика або датчика тиску у вигляді багатошарової системи на основі Cu/Cr, Fe/Cr і Ag/Cu можна досягти покрашення робочих характеристик (питомий опір, ТКО або КТ) за рахунок збільшення кількості інтерфейсів.

РОЗДІЛ 4

ФАЗОУТВОРЕННЯ І ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ НА МЕЖІ ПОДІЛУ ШАРІВ НА ОСНОВІ Cu I Cr АБО Ag, Fe I Cr АБО Cu

Аналіз структурно-фазового стану в багатошарових плівкових системах та одношарових плівках, які виступають компонентами цих систем, проводився з метою підтвердження коректного аналізу досліджень електрофізичних властивостей, який був проведений у розділі 3. Крім того, дані про можливі процеси фазоутворення, які відбуваються в об'ємі системи чи на межі поділу окремих шарів, дозволяють отримати інформацію про стабільність чи не стабільність інтерфейсів. В цьому випадку важливе значення мають умови отримання зразків, оскільки тільки при ідентичних режимах отримання та термовідпалювання ми зможемо вивчити причини збереження індивідуальності окремих шарів чи, навпаки, розмиття інтерфейсу, а також вивчити властивості систем, обумовлені не умовами отримання, а іншими факторами. У зв'язку з цим нами були проведені дослідження фазового складу та кристалічної структури багатошарових плівкових систем на основі Fe, Cr і Cu та Ag і Cu, які, згідно діаграми стану [95, 97], мають різну взаємну розчинність, та одношарових систем як компонентів цих структур безпосередньо після конденсації та після відпалювання до температури $T_{e} = 630$ К.

Детальне вивчення кристалічної структури та фазового складу в одношарових плівках Fe, Cr, Cu та Ag було проведено у більш ранніх роботах, тому це дозволило нам підібрати умови осадження таким чином, щоб при конденсації всі плівкові зразки мали кристалічну структуру та не мали взагалі або ж у невеликій кількості оксидні фази.

Типові дифракційні картини та мікрознімки кристалічної структури, вказаних вище плівкових систем, наведені на рисунках 4.1 та 4.2, а результати розрахунку електронограм зведені у таблиці 4.1. Як видно з рисунка 4.1 плівки Cu і Ag мають ГЦК-гратку зі середніми параметрами \overline{a} (Cu) = 0,360±0,001 нм та \overline{a} (Ag) = 0,407±0,001 нм, що відповідає табличним значенням для масивних



Рис. 4.1. Дифракційні картини та кристалічна структура від одношарових плівок Cu(25)/П (а-г) та Ag(25)/П (д-ж) у невідпаленому (а, б, д, е) та відпаленому до $T_{\rm B} = 630$ К та охолодженому до 300 К станах (в, г, є, ж) (у дужках вказана товщина в нм)



Рис. 4.2. Дифракційні картини та кристалічна структура від одношарових плівок Cr(30)/П (а-г) та Fe(30)/П (д-ж) у невідпаленому (а, б, д, е) та відпаленому до $T_{\rm B} = 630$ К та охолодженому до 300 К станах (в, г, є, ж)

Розшифровка дифракційної картини плівок Cu(25), Ag(25), Fe(30) та Cr(30)

		Невідпалені						7	$T_{\theta} = 63$	30 K		d ⁰ III
Плівка	№	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	а _{hkl} , нм [150]
		B.O.	HM			HM	B.O.	HM			HM	[150]
	1	сл.	0,246	111	Cu ₂ O	0,426	сл.	0,246	111	Cu ₂ O	0,426	0,245
	2	Д. С.	0,208	111	Cu	0,360	Д.C.	0,209	111	Cu	0,361	0,209
	3	C.	0,181	200	Cu	0,362	C.	0,180	200	Cu	0,360	0,179
Cu	4	Д.сл.	0,151	220	Cu ₂ O	0,427	Д.сл	0,152	220	Cu ₂ O	0,429	0,151
	5	cep.	0,127	220	Cu	0,359	cep.	0,128	220	Cu	0,362	0,127
	6	cep.	0,109	311	Cu	0,361	cep.	0,109	311	Cu	0,361	0,108
					$\overline{a}=0,3$	60 нм				$\overline{a}=0$,361 нм	
	1	Д.С.	0,235	111	Ag	0,408	Д.С.	0,235	111	Ag	0,408	0,236
	2	C.	0,204	200	Ag	0,407	C.	0,204	200	Ag	0,408	0,204
	3	cep.	0,143	220	Ag	0,408	cep.	0,144	220	Ag	0,407	0,144
Ag	4	cep.	0,122	311	Ag	0,406	cep.	0,123	311	Ag	0,408	0,123
	5	сл.	0,117	222	Ag	0,406	сл.	0,118	222	Ag	0,407	0,117
	6	сл.	0,102	400	Ag	0,407	сл.	0,102	400	Ag	0,408	0,102
					<i>ā</i> =0,4	07 нм				$\overline{a}=0$,407 нм	
	1	Д.С.	0,202	110	α-Fe	0,286	Д.С.	0,202	110	α-Fe	0,286	0,201
	2	cep.	0,143	200	α-Fe	0,286	cep.	0,143	200	α-Fe	0,286	0,142
Ea	3	cep.	0,117	211	α-Fe	0,287	cep.	0,118	211	α-Fe	0,289	0,116
ге	4	сл.	0,101	220	α-Fe	0,285	сл.	0,102	220	α-Fe	0,288	0,101
	5	д.сл.	0,091	310	α-Fe	0,287	д.сл	0,091	310	α-Fe	0,287	0,090
					<i>ā</i> =0,2	286 нм				$\overline{a} = 0, \overline{a}$	287 нм	
	1	Д.С.	0,204	110	Cr	0,288	Д.С.	0,204	110	Cr	0,288	0,204
	2	cep.	0,143	200	Cr	0,286	cep.	0,144	200	Cr	0,288	0,143
Cr	3	cep.	0,118	211	Cr	0,289	cep.	0,118	211	Cr	0,289	0,117
	4	сл.	0,101	220	Cr	0,285	сл.	0,102	220	Cr	0,288	0,101
					$\overline{a} = 0, \overline{2}$	287 нм				$\overline{a} = 0, \overline{a}$	288 нм	

$(T_{\rm B}=630 {\rm K})$

Д.С. – дуже сильна; С. – сильна; сер. – середня; сл. – слабка; д.сл. – дуже слабка

зразків: $a_0(Cu) = 0,361$ нм, $a_0(Ag) = 0,408$ нм [150]. Дифракційні дослідження також показали, що одношарові плівки Cr та Fe (див. рис. 4.2 та табл. 4.1) мають ОЦК-гратку відповідно з параметрами \overline{a} (Cr) = 0,287±0,001 нм та \overline{a} (α -Fe) = 0,288±0,001 нм, що також відповідає значенням для масивних матеріалів: $a_0(Cr) = 0,288$ нм, $a_0(\alpha$ -Fe)= 0,287 нм [150].

Аналіз кристалічної структури показав, що плівки Cu і Ag крупнокристалічні, а Cr і Fe – нанорозмірні. Відпалювання до температури 630 К призводить до збільшення середнього розміру кристалітів в плівках Cu і Ag, внаслідок інтенсивних рекристалізаційних процесів, у 5-6 разів, в плівках Fe - приблизно у 2,5 рази, в той час як у плівках Cr рекристалізація не відбувається. Що стосується фазового складу, то термовідпалювання також суттєво не впливає на фазовий склад. Параметр ґратки плівок, відпалених до 630 K і охолоджених до 300 K має величини: \overline{a} =0,361±0,001 нм (Cu), \overline{a} =0,408±0,001 нм (Ag), \overline{a} =0,287±0,001 нм (Fe), \overline{a} =0,288±0,001 нм (Cr). На електронограмах від плівок Cu, як до, так і після відпалювання, фіксуються лінії із d_{111} = 0,246 нм та d_{220} = 0,151 нм, які належать оксиду Cu₂O.

Підтвердження висновків, сформульованих за результатами електронографічних та мікроскопічних досліджень, можна знайти в результатах рентгенографічних досліджень. На рисунку 4.3 наведено рентгенографічні спектри для плівок Cu(30)/П, Ag(20)/П, Cr(30)/П та Fe(10)/П у вихідному та відпаленому до $T_{\rm B} = 630$ K і охолодженому до 300 K станах.

Більш детальний аналіз кристалічної структури проводився для суцільних та пошарово напилених плівкових зразків Cu, які використовувалися при дослідженні впливу інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості плівкових систем [Cu/Cu]_n/П при штучному моделюванні межі поділу. На рисунку 4.4 представлені дифракційні картини, кристалічні структури та відповідні гістограми для одношарової плівки Cu(65)/П і двошарової плівкової системи Cu(28)Cu(37)/П, відпалених до $T_{\rm B} = 630$ K і охолоджених до 300 K. Як видно з рисунків 4.4,6 та 4.4,в, гістограми для вказаних зразків мають подібний характер, при цьому середній розмір кристалітів становить $\overline{L} = 44,5$ нм для



Рис. 4.3. Приклади рентгенограм від одношарових плівок Cu(30)/П (а, б), Ag(20)/П (в, г), Cr(30)/П (д, ϵ) та Fe(10)/П (ϵ , ж) у невідпаленому (а, в, д, ϵ) та відпаленому до $T_{\rm B} = 630$ К та охолодженому до 300 К станах (б, г, е, ж)



Рис. 4.4. Дифракційні картини (на вставках), кристалічні структури та відповідні гістограми одношарової плівки Cu(65) (а, б) і двошарової плівкової системи Cu(28)/Cu(37)/П (в, г), відпалені до $T_{\rm B} = 630$ К та охолоджені до 300 К

Сu(65)/П і \overline{L} = 44,5 нм для Cu(28)Cu(37)/П. Розрахунки концентрації дефектів пакування дали наступні результати: $N_{\rm q}$ = 3,57·10¹⁴ м⁻² та $N_{\rm q}$ = 3,60·10¹⁴ м⁻² від-повідно для суцільної та пошаровонапиленої плівок. Таким чином, розподіл кристалітів за розмірами майже ідентичний, а відхилення їх середньої величини не перевищує 10%.

Аналізуючи всі представлені результати дослідження структурно-фазового стану одношарових плівок Cu, Ag, Cr та Fe, можна зробити висновок, що відпалювання у температурному інтервалі T = 300-630 К не призводить до суттєвих змін кристалічної структури та фазового складу. Таким чином, на основі плівок з Cu, Ag, Cr та Fe можуть бути виготовлені чутливі елементи датчиків, які будуть зберігати свої характеристики та стабільно працювати в заданому температурному інтервалі.

4.1. Плівкові системи із стабільним інтерфейсом [120, 167-170, 171, 179]

Одним із методів отримання стабільного інтерфейсу, як вже відмічалося раніше, є підбір таких компонентів системи, які згідно діаграми стану мають низьку взаємну розчинність. Проаналізувавши дані про фазовий склад одношарових плівок та діаграми стану для масивних зразків, серед таких можна виділити системи Cu/Cr та Fe/Cu. Вибір цих систем пояснюється тим, що вони знайшли широке застосування у мікро- і наноелектроніці, наприклад як струмопровідні доріжки (Cu/Cr), а також відкривають широкі можливості майбутнього використання в спінтроніці та магнітних нанопристроях (Fe/Cu). Саме ця обставина стимулює велику кількість досліджень процесів дифузії і фазоутворення, магнітотранспортних, електрофізичних та інших властивостей в дво- та багатошарових плівкових зразках на основі Cu i Cr та Fe i Cu, які можуть бути використані як чутливі елементи різноманітних датчиків неелектричних величин.

4.1.1. Система Си/Сг

Згідно даних роботи [97] діаграма стану для системи Cu-Cr (рисунок 4.5) характерна наявність евтектичної рівноваги та існування двох твердих розчинів на основі Cu i Cr. Крім того треба відмітити, що на діаграмі стану є області двох



обмежених твердих розчинів на основі Cu i Cr. Розчинність Cu y Cr складає 0,35 ат.% при температурі 1700 °C та падає із зменшенням температури i при 1150°C складає 0,085 ат.%. Розчинність Cr y Cu складає 0,76 ат.% при евтектичній температурі $T_e =$ 1070 °C та 0,024 ат.% при температурі 400 °C.

Рис. 4.5. Діаграма стану систем Си-Сг [97]

Дослідження фазового складу плівок на основі Cu i Cr показує наступне. У невідпаленому стані (рисунок 4.6, а, таблиця 4.2) на електронограмах спостерігаються лінії, які належать ГЦК-гратці Cu із параметрами $\bar{a} = 0,360 - 0,361$ нм та ОЦК гратці Cr із $\bar{a} = 0,288 - 0,289$ нм, відповідно. Вказані значення належать компонентам плівкової системи та у межах похибки експерименту відповідають величинам параметра гратки для масивних Cu i Cr [150] і відповідних одношарових зразків. При зміні товщини окремих шарів у свіжосконденсованих двошарових плівках Cu/Cr фазовий склад ГЦК-Cu+OЦК-Cr не змінюється і кристалічна структура залишається дрібнодисперсною (рисунок 4.6, а) з параметрами гратки, які в цілому відповідають масивним зразкам, хоча в деяких випадках спостерігається зменшення параметра гратки до величини $\bar{a} = 0,358 - 0,359$ нм (Cu) і $\bar{a} = 0,286$ нм (Cr). Домішкові фази Cr₂O₃, та Cu₂O у двошарових плівкових системах не утворюються або знаходяться в такій кількості, що електронографічно не фіксуються. Однак, як показали подальші дослідження, дана система неста-

більна. Якщо піддати зразок природному старінню, то через два місяці (рисунок 4.7, таблиця 4.3) відбувається хімічний фазовий перехід і на електронограмах з'являються розмиті, малої інтенсивності лінії Cr_2O_3 із міжплощинними відстанями $d_{311} = 0,251$ нм, $d_{400} = 0,208$ нм, $d_{440} = 0,148$ нм, тобто відбувається поступове окислення шару Cr до складу Cr_2O_3 , який має структуру з кубічною граткою типу шпінелі і параметром $a = 0,835 \pm 0,002$ нм. Ці хімічні перетворення безумовно будуть впливати на стабільність і ресурс роботи відповідних чутливих елементів.

При відпалюванні до температури $T_{\rm B} = 630$ К в наслідок різних температур і швидкостей рекристалізації відбувається сегрегація або так зване «захоплення» атомами Cu атомів Cr до 20 ат.% [180], в результаті чого на межі поділу шарів утворюється проміжний шар і система представляє собою не біпластину, а двошарову плівку евтектичного типу. Розрахунок електронограм (рисунок 4.6, б, таблиця 4.2) показав, що система після відпалювання залишається двокомпонентною, що повністю узгоджується із даними [181] про евтектичну рівновагу в системах на основі вказаних металів. Крім того, після відпалювання відбувається незначне збільшення параметра гратки компонентів системи \overline{a} (Cu)=0,362 ± 0,001 нм та \overline{a} (Cr)=0,289 ± 0,001 нм. У цьому випадку фази ОЦК-Cr, ГЦК-Cu із збільшеними параметрами граток можна інтерпретувати як слабкий твердий розчин, що електронографічно не фіксується, але можливість існування якого підтверджується діаграмою стану.

Згідно наших даних, про певне перемішування елементів також свідчать дослідження дифузійних процесів, проведені методами вторинно-іонної масспектрометріїї (ВІМС) (рисунок 4.8). Однак, існування дифузійної області в першу чергу обумовлене конденсаційно-стимульованою дифузією та, власно, методикою дослідження дифузійних процесів. Особливість метода ВІМС полягає в тому, що пошаровий елементний аналіз тонкоплівкових зразків відбувається за рахунок травлення зразків пучком прискорених іонів Ar^+ , а одними із наслідків взаємодії високоенергетичних іонів з твердим тілом є нагрівання поверхні та іонно-стимульоване масоперенесення (переважно атомів верхнього



Рис. 4.6. Дифракційні картини (а, в) та кристалічні структури (б, г) від невідпаленої плівки Cr(30)/Cu(30)/П (а, б) та відпаленої до $T_{\rm B} = 630$ К і охолодженої до 300 К (в, г)



Рис. 4.7. Дифракційна картина від плівки Cr(30)/Cu(30)/П, на якій фіксусться фаза Cr₂O₃ із шпінеллю

		Не	відпал	іена			T_{e}	$_{3} = 630$	К		d^0 IIM
N⁰	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	
	B.O.	HM			HM	B.O.	HM			НМ	[150]
1	Д.С.	0,209	111	Cu	0,361	Д.C.	0,209	111	Cu	0,361	0,209
2	Д.С.	0,204	110	Cr	0,288	Д.С.	0,205	110	Cr	0,289	0,204
3	C.	0,181	200	Cu	0,362	C.	0,181	200	Cu	0,363	0,181
4	C.	0,144	200	Cr	0,286	C.	0,145	200	Cr	0,290	0,144
5	cep.	0,127	220	Cu	0,359	cep.	0,128	220	Cu	0,362	0,128
6	cep.	0,117	211	Cr	0,287	cep.	0,118	211	Cr	0,289	0,117
7	cep.	0,109	311	Cu	0,361	cep.	0,109	311	Cu	0,361	0,109
8	cep.	0,091	220	Cr	0,288	cep.	0,102	220	Cr	0,288	0,101
\overline{a} (Cu) = 0,361 нм; $a_0 = 0,361$ нм;) = 0,36	2 нм; а	$a_0 = 0,$	361 нм;	
$\overline{a}(\mathbf{C})$	Cr) = 0	,288 нм	; $a_0 = 0$	0,288 f	IM.	\overline{a} (Cr)) = 0,289	9 нм; а	$n_0 = 0,2$	288 нм.	

Фазовий склад зразків Cr/Cu до та після термовідпалювання до $T_{\rm B} = 630~{\rm K}$

Фазовий склад зразків Cr/Cu з фазою типу шпінелі

№	I, в.о.	d _{hkl} ,нм	hkl	фаза	a _{hkl} , HM	d ⁰ _{hkl} , нм [150]
1	C.	0,251	311	Сr ₂ O ₃ типу	0,832	-
				шпінель		
2	Д.С.	0,208	400	шпінель	0,832	-
			111	Cu	0,360	0,209
3	cep.	0,181	200	Cu	0,362	0,181
4	СЛ.	0,148	440	шпінель	0,837	-
5	cep.	0,129	220	Cu	0,364	0,128
6	cep.	0,110	311	Cu	0,364	0,109
					\overline{a} (Cu) = 0,3	62 нм;
					$\overline{a}\left(\mathrm{Cr}_{2}\mathrm{O}_{3}\right) =$	0,833 нм.

Таблиця 4.2



Рис.4.8. Дифузійні профілі відносної концентрації для невідпаленої плівкової системи Cu(80)/Cr(40)/П (а) та відпаленої до 650 К системи Cu(100)/Cr(100)/П (б)

шару у нижній) [152]. Крім того, оскільки свіжесконденсовані плівки дрібнодисперсні, то вони мають досить високу густину меж зерен, що при наявності великого градієнту концентрацій біля межі поділу шарів призводить до масоперенесення по межам зерен. При відпалюванні до 650 К відбувається збільшення дифузійної області, внаслідок інтенсивної зерномежевої дифузії атомів Cu i Cr при обмежених об'ємній дифузії і розчинності елементів. Такі висновки узгоджуються із роботами [180, 182], згідно з якими перемішування відбувається внаслідок зерномежевої, кондесаційно-стимульованої та термодифузії. Однак, згідно роботи [182], за даними ОЕС довжина дифузійного пробігу *l* атомів Cr у шар Cu або Cu у шар Cr складає відповідно 7,0 і 3,5 нм, тобто дані ВІМС дають дещо більші значення величини *l*, а саме *l*(ВІМС)/*l*(ОЕС) = 8,5. Причиною цього є вплив іонно-стимульованої дифузії, яка виникає під дією первинних іонів Ar⁺ та N⁺, на кінцевий характер дифузійних профілів.

Оскільки питання про відсутність фазоутворення у системі Cr/Cu стає принциповим, наприклад, при апробації теоретичних моделей та прогнозуванні електрофізичних властивостей з метою виготовлення на основі даної системи термо- або тензорезистора, нами були проведені додаткові рентгенографічні дослідження фазового складу невідпалених і відпалених до $T_{\rm B} \cong 630$ K плівко-

вих систем на основі Cr і Cu (див. рисунок 4.9). Було отримано, що плівки мають двофазний склад, причому параметри гратки Cu і Cr дещо зменшені у порівнянні із a_0 для масивних зразків: a = 0,286 - 0,288 нм при $a_0 = 0,288$ нм (Cr) та a = 0,360 - 0,3611 нм при $a_0 = 0,361$ нм.



Рис. 4.9. Рентгенограми від плівкової системи $[Cu(30)/Cr(30)]_2/\Pi$ у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_{\rm B} = 630$ К і охолодженому до 300 К (б) станах

При переході до багатошарової системи $[Cu/Cr]_n/\Pi$ спостерігається подібний результат, тобто і після конденсації і після відпалювання до температури $T_{\rm B} = 630$ К система має фазовий склад ГЦК-Сu+OЦК-Cr, тобто залишається двофазною.

Таким чином, на основі вищесказаного можна зробити висновок, що система Cu/Cr, компоненти якої згідно діаграми стану мають низьку взаємну розчинність, не повністю відповідає умові біпластини, хоча і спостерігається збереження індивідуальності окремих шарів. Це пов'язано в першу чергу із зерномежевою взаємною дифузією атомів, а не з фазовою неоднорідністю.

Вивчення шорсткості інтерфейсів проводилося як для двошарових зразків Cu/Cr/П, так і для багатошарових плівкових систем [Cu/Cr]_n/П, де п змінювалося від 2-х до 4-х, із урахування рекомендацій [139]. Приклади рефлектометричних кривих та результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів представлені на рисунку 4.10 та в таблиці 4.4.



Рис. 4.10. Рентгенівські рефлектометричні залежності для плівкових систем [Cr(30)/Cu(30)]₂/SiO₂ (a) та [Cr(15)/Cu(15)]₄/SiO₂ (б)

Результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів для плівкових систем [Cr(30)/Cu(30)]₂/SiO₂ та [Cr(15)/Cu(15)]₄/SiO₂

[Cr(30)/	$Cu(30)]_2/Si$	iO ₂	$[Cr(15)/Cu(15)]_4/SiO_2$					
Шар	d, нм	σ, нм	Шар	d, нм	σ, нм			
1 Підкл. SiO ₂	_	1,10	1 Підкл. SiO ₂	_	1,10			
2 Cu	30,2	1,07	2 Cu	15,5	0,90			
3 Cr	30,0	3,83	3 Cr	14,3	1,10			
4 Cu	30,2	1,03	4 Cu	16,0	1,06			
5 Cr	31,2	1,90	5 Cr	14,2	1,10			
			6 Cu	15,3	0,90			
			7 Cr	15,2	1,10			
			8 Cu	14,1	1,10			
			9 Cr	15,2	1,20			

Як видно з таблиці, величина шорсткості лежить у межах $\sigma \approx 0,58$ -1,53 нм при кімнатній температурі. Ці дані узгоджуються з результатами робіт [138, 139], де автори вивчили структуру інтерфейсів у системах, компоненти яких мають обмежену взаємну розчинність і на прикладі зразків Fe/Nb/Fe [138] і Ag/Co [139] показали, що шорсткість інтерфейсів таких систем досить таки висока ($\sigma \approx 0,90$ -1,20 нм при $T_{\rm B} \le 270$ K і 1,5-4,5 при $T_{\rm B} = 270$ -530 K) і, як наслідок, це може призвести до погіршення стабільності в роботі чутливих елементів датчиків, виготовлених на їх основі.

4.1.2. Система Fe/Cu

Плівкова система Fe/Cu відноситься до подвійних систем з кінцевою розчинністю. Згідно діаграми стану (рисунок 4.11), в ній відсутні інтерметалідні



з'єднання, тому дана система представляє значний інтерес з точки зору створення матеріалів з покращеними характеристиками (зменшення величини ТКО, збільшення КТ). У деяких штучних умовах, наприклад, при механічному сплавленні Fe і Си [183], відбувається утворення перенасиченого т.р. (Cu, α-Fe) або стабілізація гранульованого стану [184].



Гранульований сплав (α -Fe-Cu) має ГЦК-гратку із параметром а = 0,363 нм і зберігається при відпалюванні до 1100 К. Слід відмітити, що термодинамічно стабільна фаза - α -Fe (ОЦК), яка має феромагнітні властивості. Однак, крім цього існує високотемпературна γ -фаза (ГЦК-Fe), яка може проявляти немагнітні, антиферомагнітні, феромагнітні та спін-хвильові властивості в залежності від параметру гратки [185]. Як витікає з діаграми стану, в масиві ця фаза може існувати лише при температурах, вищих 910 К. Проте, за даними роботи [185], дослідникам вдавалося спостерігати її в малих частинках (~50 нм) у матриці Си. Необхідно також відмітити особливості росту плівки α -Fe при конденсації на плівку Си. Як відзначають автори роботи [186], при малих товщинах шару α -Fe, що росте на ГЦК-Си, він теж має ГЦК структуру. Критична товщина, при якій спостерігається фазовий перехід ГЦК-Fe \rightarrow ОЦК-Fe, за даними вказаної роботи складає 0,7-0,8 нм. Крім того, автори відмічають, що отримана структура має чіткий інтерфейс між шарами. Наявність, згідно даних роботи [184], у двошарових електроосаджених плівках Fe/Cu двохфазного складу ГЦК-Cu + OЦК-Fe можна пояснити тим, що діаграма стану системи (Fe-Cu) відноситься до евтектичного типу і аналогічна діаграмі (Cu-Mo), в якій утворюється псевдосплав евтектичного типу з твердими розчинами.

Розглянемо результати електронографічних досліджень структурнофазового стану плівкової системи Fe/Cu в процесі конденсації та при наступному термовідпалюванні до 730 К. Як видно з рисунку 4.12 і таблиці 4.4 свіжо-Fe(25)/Cu(25)/Π сконденсована двошарова плівка має фазовий склад ГЦК Си + ОЦК Fe параметрами $a(Cu) = 0.360 \pm 0.001$ нм 3 ґратки та $a(\alpha - Fe) = 0.288 \pm 0.001$ нм, що відповідає табличним значенням для масивних матеріалів. Також на електронограмі фіксуються слабкі лінії $d_{111} = 0,246$ нм і $d_{220} = 0,151$ нм, що, можливо, належать одночасно оксидам FeO i Cu₂O (оскільки ці оксиди мають близькі значення міжплощинних відстаней, то електронографічно розрізнити їх неможливо). Утворення оксидів відбувається в окремих шарах α-Fe i Cu i пов'язано зі взаємодією матеріалів компонент системи з газами залишкової атмосфери. При наступному термовідпалюванні зразків фазовий склад майже не змінюється, має місце лише поява лінії $d_{220} = 0,297$ нм, яка належить оксиду Fe₃O₄.

Аналіз результатів щодо зміни параметру кристалічної ґратки компонентів системи після термообробки (таблиці 4.5) показав, що при відпалюванні



Рис. 4.12. Дифракційні картини (а, в, д, є) та кристалічні структури (б, в, е, ж) від плівки Fe(30)/Cu(30)/П у невідпаленому (а, б) та відпаленому до $T_{\rm B} = 530$ (в, г), 630 (д, е) і 730 К та охолодженому до 300 К станах (є, ж)

Невідпалені $T_{e} = 530 \text{ K}$					= 530 K		$T_e = 630 \text{ K}$				$T_{e} = 730 \text{ K}$				d^0		
N⁰	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	Фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	HM
	HM			HM	HM			HM	HM			HM	HM			HM	[160]
1					0,300	220	Fe ₃ O ₄	0,848					0,298	220	Fe ₃ O ₄	0,842	0,297
2	0,246	111	FeO CurO	0,426	0,247	111	FeO CurO	0,427	0,246	111	FeO CurO	0,426	0,248	111	FeO CurO	0,429	0,247
3	0,209	111	Cu ₂ O Cu	0,420	0,208	111	Cu ₂ O	0,427	0,208	111	Cu ₂ O Cu	0,360	0,209	111	Cu ₂ O Cu	0,361	0,243
4	0,201	110	α-Fe	0,284	0,201	110	α-Fe	0,284	0,202	110	α-Fe	0,285	0,202	110	α-Fe	0,285	0,201
5					0,180	200	Cu	0,360	0,182	200	Cu	0,364	0,182	200	Cu	0,364	0,180
6	0,151	220	FeO Cu O	0,427	0,151	220	FeO Cu O	0,427					0,152	220	FeO Cu O	0,429	0,151
7	0,144	200	α -Fe	0,427	0,145	200	α -Fe	0,427	0,145	200	α-Fe	0,290	0,145	200	α -Fe	0,429	0,131
8		220	Cu	0,362		220	Cu	0,362		220	Cu	0,362		220	Cu	0,364	0,127
	0,128	311	FeO	0,424	0,128	311	FeO	0,424	0,128	311	FeO	0,424	0,129	311	FeO	0,427	0,129
		311	Cu ₂ O	0,424		311	Cu ₂ O	0,424		311	Cu ₂ O	0,424		311	Cu ₂ O	0,427	0,128
9	0,117	211	α-Fe	0,286	0,118	211	α-Fe	0,289	0,118	211	α-Fe	0,289	0,119	211	α-Fe	0,291	0,117
10	0 109	311	Cu	0,361	0.110	311	Cu	0,364	0 1 1 0	311	Cu	0,364	0 1 1 0	311	Cu	0,364	0,108
	0,107	400	FeO	0,436	0,110	400	FeO	0,440	0,110	400	FeO	0,440	0,110	400	FeO	0,440	0,109
\overline{a} (Cu) = 0,361 нм; a ₀ =0,361 нм; \overline{a} (Cu) = 0,361 нм;			нм;	\overline{a}	(Cu) =	= 0,362 ни	м;		$\overline{a}(\mathbf{C}$	(u) = 0.36	3 нм;						
\overline{a} ((Fe) = 0,	286 н	м; а ₀ =0,	,287 нм.	(a (Fe)) = 0,287	HM.	\overline{a}	(Fe) =	= 0,288 нм	И.		\overline{a} (F	Fe) = 0,28	8 нм.	

Фазовий склад зразків Fe/Cu у вихідному стані та після термовідпалювання до $T_{\rm B}$ = 530, 630, 730 К

параметри Cu i α-Fe практично не змінюються, що дозволяє зробити висновок про збереження індивідуальності шарів Cu i α-Fe i відсутність утворення твердого розчину.

Дослідження кристалічної структури зразків до та після термовідпалювання (рисунок 4.12) показало наступне. У свіжосконденсованому стані структура зразка Fe(25)/Cu(25)/П нанокристалічна (середній розмір зерна становить близько 10 нм). При цьому необхідно відмітити наявність на зображенні зерен із темним контрастом, що відповідає оксидним фазам компонент плівкової системи. Після відпалювання до температури 730 К відбувається рекристалізація та ріст світлих зерен, що належать α -Fe та Cu, та темних зерен, що належать оксидним фазам. Їх середній розмір після термообробки складає близько 50 нм для оксидної фази та 25 нм для металевої фази.

Таким чином, аналіз проведених електронно-мікроскопічних досліджень кристалічної структури та фазового складу тонкоплівкової системи Fe/Cu показав, що до та після відпалювання система має фазовий склад ГЦК-Си + ОЦК-Fe, і її можна розглядати як біпластини, тобто як систему, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів. Про це також свідчить той факт, що при відпалюванні параметри ґратки компонентів системи не змінюються. Аналогічні результати були отримані і для багатошарових зразків [Fe/Cu]_n/П. До деякої міри висновку про збереження індивідуальності окремих шарів у системі Fe/Cu протирічать результати дослідження дифузійних процесів. Аналіз дифузійних профілів (рисунок 4.13) дозволяє говорити про те, що внаслідок взаємного проникнення атомів індивідуальність окремих шарів зберігається лише частково. Основні причини цього, які у випадку системи Cu/Cr, у першу чергу пов'язані із інтенсивною зерномежевою дифузією атомів окремих компонент при обмежених об'ємній дифузії і розчинності елементів, а також з методикою дослідження дифузійних процесів. Оскільки при використанні методу BIMC пошаровий елементний аналіз відбувається за рахунок травлення зразків пучком прискорених іонів Ar^+ , то одними із наслідків взаємодії високоенергетичних іонів з твердим тілом буде нагрівання



Рис. 4.14. Дифузійні профілі відносної концентрації для плівкової системи Fe(30)/Cu(50)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до 700 К (б) станах

поверхні та іонно-стимульоване масоперенесення [152]. У результаті цього методом ВІМС можна спостерігати дифузійні процеси, які відбулися в результаті спільного ефекту конденсаційно-стимульованої та іонностимульованої дифузії, а при термообробці зразків свій певний внесок дає і термодифузія, причому як у бік стимулювання, так і у бік гальмування дифузійних процесів.

Порівняння дифузійних профілів концентрації після конденсації (рисунок 4.14, а) та після відпалювання до 700 К (рисунок 4.14, б) свідчить про те, що процеси взаємної дифузії атомів практично закінчуються на стадії конденсаційно-стимульованої дифузії. Внаслідок цього термовідпалювання фактично не впливає на характер профілів, оскільки межі зерен стають дифузійно насиченими вже на стадії конденсації верхнього шару. Наведені результати дозволяють говорити про певне перемішування атомів. Однак, концентрація атомів, яка бере участь у перемішуванні, така, що дифузійні процеси не призводять до незначного перемішування атомів, і інтерфейс залишається чітким.

Цей висновок підтверджують результати дослідження шорсткості інтерфейсів методом рентгенівської рефлектометрії, проведеного для систем [Fe/Cu]_n/П, де, як і у випадку системи [Cu/Cr]_n/П, n = 2-4. Рисунок 4.15. ілюструє приклади рентгенівських рефлектометричних залежностей для систем та [Fe(5)/Cu(5)]₄/П, а таблиця 4.6 - результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів.



Рис. 4.15. Рентгенівські рефлектометричні залежності для плівкових систем $[Fe(10)/Cu(10)]_2/SiO_2$ (а) та $[Fe(5)/Cu(5)]_4/SiO_2$ (б)

Отримані дані для шорсткості поверхні окремих шарів свідчать про те, що величина σ змінюється в широких межах - від 0,12 до 2,50 нм. Це свідчить про те, що шорсткість інтерфейсів між шарами Cu і α -Fe може бути як досить низькою ($\sigma = 0,12$ нм), так і досить високою ($\sigma = 2,50$ нм). З точки зору стабільності роботи датчиків деформації, температури або тиску цей висновок свідчить не на користь застосування системи Cu/Fe як чутливого елементу, оскільки можливі інтенсивні процеси перемішування на межі поділу шарів, які можуть спричинити, наприклад, утворення псевдосплаву чи т.р. (Cu, α -Fe). Однак, якщо сформована багатошарова система на основі Cu і α -Fe буде мати інтерфейс з шорсткістю $\sigma = 0,12$ нм, то ми зможемо отримати систему, в якій буде чітке збереження індивідуальності окремих шарів і, як наслідок, плівкові сенсори будуть мати стабільні робочі характеристики.

Результати ј	розрахунків т	говщини і	і шорсткост	і окремих	шарів д	л в п	ілівкої	вих
	систем [Fe(10)/Cu(10)]2/SiO2 та [Fe(5)/Cu(5	5)] ₄ /SiO ₂	2		

[Fe(10)/	$Cu(10)]_2/S$	iO ₂	$[Fe(5)/Cu(5)]_4/SiO_2$					
Шар	Шар d, нм σ, нм		Шар	d, нм	σ, нм			
1 Підкл. SiO ₂	_	1,29	1 Підкл. SiO ₂	_	1,35			
2 Cu	10,5	1,44	2 Cu	5,2	0,13			
3 Fe	10,0	0,12	3 Fe	5,3	2,50			
4 Cu	10,3	0,98	4 Cu	5,1	0,90			
5 Fe	9,9	0,64	5 Fe	4,2	0,14			
			6 Cu	5,3	0,50			
			7 Fe	5,3	0,78			
			8 Cu	5,3	2,20			
			9 Fe	4,9	0,54			

4.2. Плівкові системи з нестабільним інтерфейсом [168, 176, 188]

Аналіз сучасних літературних даних показав, що найвищу якість інтерфейсів (шорсткість $\sigma = 0,3$ нм) можна досягти у системах, компоненти яких мають необмежену взаємну розчинність [138]. До таких можна віднести системи Fe/Cr, Fe/V, Ag/Cu та ін. Для досліджень нами були вибрані системи Fe/Cr та Ag/Cu. Мультишари Fe/Cr відносяться до систем із спін-залежним розсіюванням електронів, в яких, як вже зазначалося у першому розділі, спостерігається ефект ГМО та які широко використовуються як матеріали елементів сучасної електроніки (спінтроніки, тензометрії), а також як елементи високочутливих датчиків для зчитування інформації на жорстких магнітних дисках при більших щільностях її запису (магнітоелектроніка) та матеріали хвильоводів з П-подібним перерізом для широкосмугових ліній одночасної передачі двох сигналів у сантиметровому діапазоні хвиль (акустоелектроніка). Система Ag/Cu також знайшла широке використання у різних галузях електроніки, наприклад, при виготовленні обмотки котушок високочастотного магнітного поля.

4.2.1. Система Fe/Cr

У відповідності до діаграми стану (рисунок 4.14), система Fe-Cr [97], як у твердому, так і у рідкому станах, характеризується неперервним рядом т.р.



Fe-Cr [97]

При температурі 1786 К спостерігається мінімум на лінії ліквідуса і солідуса при 21 ат.% Сг. Також на діаграмі можна виділити у твердому стані наступні фази: неперервна область т.р.(α-Fe, Cr), проміжна фаза т.р.(о-Fe, Cr) при 49 ат.% Сг та область т.р., який утворюється при низьких концентраціях Cr на основі у-Fe. Максимальна розчинність Cr в ү-Fe становить 11,9 ат. %. Твердий розчин (ү -Fe, Cr) існує у діапазоні температур 846 °С-1394 °С, обмежується концентрацією В 14,3 ат. % Cr та має мінімум при 7 ат. % Сг і температурі 849 °С.

Однак, як вже неодноразово відмічалося раніше, діаграми стану плівкових систем можуть значно відрізнятися від аналогічних для масивних зразків, внаслідок зменшення температури фазових і структурних перетворень та інтенсивних дифузійних процесів. На сьогоднішній день питання про можливість утворення твердих розчинів у системах на основі Fe i Cr поблизу інтерфейсу та по всьому об'ємі плівки при відносно низьких температурах 300 - 800 K, коли в масивних зразках мають місце або обмежені тверді розчині (α -Fe, Cr), або евтектика між ними, є досить непогано вивченим у роботі [176]. Тому аналіз проведених нами досліджень структурно-фазового стану і дифузійних процесів був здійснений у порівнянні саме з даними роботи [176].

Результати дослідження структурно-фазового стану у системі Fe/Cr до та після відпалювання до температури $T_{\rm B} = 630$ К на прикладі плівки Fe(40)/Cr(40)/П представлені на рисунку 4.17 та у таблиці 4.7. Як видно з рисунка 4.17, а на електронограмі від двошарової плівки спостерігаються лінії від ОЦК-фази з параметром гратки $\bar{a} = 0,289\pm0,001$ нм. Тобто вже на стадії конденсації відбувається утворення твердого розчину т.р.(α -Fe, Cr), хоча, згідно діаграми стану [97], фазовий стан системи відповідає евтектичному типу. Тобто у вихідному стані система Fe/Cr повинна бути двофазною. Отримані нами результати узгоджуються з даними роботи [176].

Згідно [176], причинами утворення т.р.(α -Fe, Cr) можуть бути, по-перше, термодинамічні фактори, пов'язані із фазовим розмірним ефектом, а, подруге, кінетичні умови конденсації. На нашу думку вирішальною є дія саме другого фактора. У даному випадку осадження верхнього шару призводить до перегрівання плівкової системи в цілому до температур T_e . Перегрівання атомів, а також висока дисперсність і дефектність кристалітів α -Fe та Cr призводять до активізації інтенсивних дифузійних процесів на межі поділу шарів та до утворення вже на стадії конденсації та навіть при кімнатних температурах твердих розчинів на основі α -Fe i Cr, відповідно, не тільки на інтерфейсі, а й по всьому об'єму плівкової системи.

Відпалювання до температури $T_{\rm B} = 630$ К не призводить до змін фазового складу. Система має ОЦК-ґратку з параметром $\bar{a} = 0,289\pm0,001$ нм, тобто структурно-фазовий стан зразка у вигляді т.р.(α -Fe, Cr) зберігається. На електронограмах спостерігається незначне розмиття ліній, що можна пояснити



Рис. 4.17. Дифракційні картини (а, в) та кристалічні структури (б, г) від плівки Fe(40)/Cr(40)/П у невідпаленому (а, б) та відпаленому до $T_e = 630$ К і охолодженому до 300 К станах (в, г)

Фазовий склад зразків Fe/Cr у вихідному стані та після термовідпалювання

			Нев	ідпалена		$T_{e} = 630 \text{ K}$						
N⁰	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	I,	d _{hkl} ,	hkl	Фаза	a _{hkl} ,		
	B.O.	HM			HM	B.O.	HM			HM		
1	Д.С	0,206	110	т.р.(α-Fe, Cr)	0,291	Д.С	0,205	110	т.р.(α-Fe, Cr)	0,289		
2	cep.	0,145	200	т.р.(α-Fe, Cr)	0,290	cep.	0,145	200	т.р.(а-Fe, Cr)	0,290		
3	cep.	0,118	211	т.р.(а-Fe, Cr)	0,289	cep.	0,118	211	т.р.(α-Fe, Cr)	0,289		
4	сл.	0,102	220	τ.p.(α-Fe, Cr)	0,288	сл.	0,102	220	т.р.(α-Fe, Cr)	0,288		
5	сл.	0,091	310	τ.p.(α-Fe, Cr)	0,288	сл.	0,091	310	τ.p.(α-Fe, Cr)	0,288		
6	сл.	0,077	321	т.р.(а-Fe, Cr)	0,289	сл.	0,077	321	т.р.(α-Fe, Cr)	0,289		
\overline{a} (1	г.р.(о	ı-Fe, C	(r)) =	0,289 нм;								
$a_0(0)$	α-Fe)	= 0,28	87 нм	1;								
$a_0(\mathbf{C})$	Ľr) =	0,288	HM									

до $T_{\rm b} = 630 \ {\rm K}$

утворенням перенасиченого твердого розчину. Цьому сприяє той фактор, що плівкові системи навіть при термовідпалюванні мають високу дефектність структури і атоми домішок, що були сегреговані у межах зерен, відводяться в об'єм кристалітів, насичуючи розчин.

Перехід від двошарових до багатошарових плівкових систем не спричиняє особливих змін в структурно-фазовому стані (таблиця 4.8). Вже в процесі конденсації в зразках [Fe/Cr]_n/П відбувається формування т.р. (α -Fe, Cr). Термовідпалювання до 730 К не вносить суттєвих змін у структурно-фазовий стан, а швидше за все стимулює деякі субструктурні зміни. Зменшення товщини окремих шарів обумовлює все більш інтенсивне перемішування атомів α -Fe i Cr i тим самим стимулює утворення гомогенного т.р. (α -Fe, Cr). Поряд з цим, збільшення товщини окремих шарів може привести до формування тонких шарів α -Fe i Cr в об'ємі відповідних шарів, які в процесі термообробки будуть розмиватися дифузійним шляхом.

На рисунок 4.18 схематично показана така багатошарова система, в якій біля межі поділу зароджуються кристали т.р. (α- Fe, Cr). Оскільки питання

Таблиця 4.8

Фазовий склад плівкової системи [Fe(20)/Cr(20)]₂/П у вихідному стані та після відпалювання до $T_{\rm B} = 630$ К

			Нев	ідпалена		$T_e = 630 \text{ K}$					
N⁰	I,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	I,	d _{hkl} ,	hkl	Фаза	a _{hkl} ,	
	B.O.	HM			HM	B.O.	HM			HM	
1	Д.С	0,205	110	т.р.(а-Fe, Cr)	0,289	Д.С	0,205	110	т.р.(α-Fe, Cr)	0,289	
2	cep.	0,143	200	т.р.(α-Fe, Cr)	0,286	cep.	0,144	200	т.р.(а-Fe, Cr)	0,289	
3	cep.	0,117	211	т.р.(α-Fe, Cr)	0,288	cep.	0,116	211	т.р.(α-Fe, Cr)	0,286	
4	сл.	0,101	220	т.р.(α-Fe, Cr)	0,287	сл.	0,101	220	т.р.(а-Fe, Cr)	0,286	
\overline{a} (1	г.р.(о	ı-Fe, C	(r)) =	0,288 нм;		\overline{a} (T	.p.(α-F	Fe, Cı	(z)) = 0,287 нм;		
$a_0(0)$	α-Fe)	= 0,28	87 нм	ι;							
$a_0(C$	Cr) =	0,288	HM								



Рис. 4.18. Схематичне зображення структурно-фазового стану багатошарової плівкової системи з відносно великою товщиною окремих шарів

про гранульований стан цього т.р. не вирішене до кінця, то на схемі не показані гранули α -Fe. Особливо також підкреслимо, що схематична діаграма фазового стану багатошарових плівок на основі Cr і α -Fe (рисунок 4.18) буде мати такий вигляд лише при умові, що швидкість пошарової конденсації Cr і α -Fe буде мати такий величину $\omega \ge 2$ нм/с, а $T_{\pi} \cong 300$ К. При зменшенні ω та збільшенні T_{π} і T_{B} стає можливим утворення кристалітів субоксидів і оксидів Cr і α -Fe, які будуть ло-калізуватися в основному біля інтерфейсів і підкладки.

Підтвердження висновків, сформульованих за результатами електронографічних та мікроскопічних дослідження, можна знайти в результатах рентгенографічних досліджень плівкових систем Fe/Cr. На рисунку 4.16. наведено рентгенограми плівкової системи [Fe(10)/Cr(10)]₂/П у вихідному стані та після відпалювання до температури $T_{\rm B} = 630$ К. Як видно з рисунка 4.16. фазовий стан зразків до та після відпалювання відповідає т.р.(α -Fe, Cr).

Таким чином, можна зробити висновок, що у вихідному стані та після термообробки зразки [Fe/Cr]_n/П однофазні у вигляді т.р. (α -Fe, Cr). Цей висновок корелює із даними про взаємну дифузію атомів, отриманих методом ВІМС. Результати аналізу дифузійних профілів відносної концентрації для плівкових систем [Fe/Cr]_n/П показали, що вже на стадії конденсації відбувається інтенсивне перемішування атомів α -Fe i Cr на межі поділу окремих



Рис. 4.19. Рентгенограми від плівкової системи $[Fe(10)/Cr(10)]_2/\Pi$ у не відпаленому (а) та відпаленому до $T_B = 630$ К і охолодженому до 300 К (б) станах

шарів. Оскільки насичення атомі відбувається вже на стадії конденсації, то відпалювання до 630 К не призводить до подальшого проникнення атомів.

Такий результат можна пояснити інтенсивною конденсаційностимульованою дифузією атомів α-Fe та підвищеною дифузійною рухливістю атомів Cr по межам зерен.

Вивчення шорсткості інтерфейсів було проведено на прикладі дво- та багатошарових зразків. Рисунок 4.18 ілюструє рефлектометричні залежності та результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів на прикладі плівкових систем [Fe(10)/Cr(10)]₂/Si та [Fe(6)/Cr(7)]₃/Si. Отримані величини шорсткості поверхні $\sigma = 0,35 - 1,10$ нм узгоджуються із результатами роботи [137] для систем Fe/Cr ($\sigma \cong 0,2$ нм), Cr/Fe ($\sigma \cong 0,8$ нм) та роботи [138] для системи Fe/Cr/Fe ($\sigma \cong 0,3$ нм) і підтверджують висновок про те, що найнищу шорсткість інтерфейсу можна досягти у тому випадку, коли одна компонента в іншій має практично необмежену розчинність, а друга в першій – максимально обмежену. Згладжування інтерфейсів у даному випадку можна пояснити не тільки зерномежевою, але й інтенсивною поверхневою дифузією атомів верхнього шару вздовж інтерфейсів.


Рис. 4.20. Рентгенівські рефлектометричні залежності для плівкових систем [Fe(10)/Cr(10)]₂/Si (a) та [Fe(6)/Cr(7)]₃/Si (б)

Таблиця 4.9

Результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів для плівкових систем [Fe(10)/Cr(10)]₂/Si та [Fe(6)/Cr(7)]₃/Si

[Fe(10	$)/Cr(10)]_2/S$	Si	[Fe(6)/Cr(7)] ₃ /Si					
Шар	Iap d, нм σ, нм		Шар	d, нм	σ, нм			
1 Підкл. Si	-	1,79	1 Підкл. Si	-	1,65			
2 Cr	10,7	0,94	2 Cr	6,1	1,13			
3 Fe	9,9	0,35	3 Fe	7,0	0,30			
4 Cr	10,2	1,18	4 Cr	6,1	1,05			
5 Fe	10,1	0,44	5 Fe	7,3	0,34			
			6 Cr	6,1	0,78			
			7 Fe	7,0	0,48			

Таким чином, у системах [Fe/Cr]_n/П має місце низька шорсткість інтерфейсів ($\sigma = 0,35 - 0,98$ нм), у якій різкий перехід від шару Cr до Fe здійснюється за рахунок обмеженої розчинності атомів Cr у плівці Fe і практично необмеженої зворотної розчинності. Структурно-фазовий стан зразків не змінюється при термообробці до $T_{\rm B}$ =730 К. Саме тому вони можуть бути використані як чутливі елементи датчиків, які будуть характеризуватися високою стабільність роботи в даному температурному інтервалі.

4.2.2. Система Ад/Си

Діаграма стану Ag-Cu [95] відноситься до систем евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів один в одному. Для евтектичної концентрації у [95] наведене значення 39,8 ат.% Cu. Температура евтектичної рівноваги становить 781 °C. Максимальна розчинність Cu в Ag у масивному стані складає 13,6 ат.%, а максимальна розчинність Ag в Cu – 4,9 ат.%. При переході до тонкоплівкових систем внаслідок макроскопічного розмірного



ефекту, згідно з яким у високодисперсних системах розчинність обмежено розчинних компонентів завжди збільшується порівняно 3 масивними зразками, гранична концентрація Си в Ад зростає і становить 6 ат.% товщині при зразка *d* = 27 нм та (15-17) ат.% при d = 7 нм.

Розглянемо результати досліджень структурно-фазового стану на прикладі систем Ag(20)/Cu(20)/П і [Ag(20)/Cu(20)]₂/П процесі конденсації та при наступному термовідпалюванні до 730 К (рисунки 4.22-4.24, таблиця 4.10).



Рис. 4.22. Дифракційні картини (а, в, д, є) та кристалічні структури (б, в, е, ж) від плівки Ag(20)/Cu(20)/П у невідпаленому (а, б) та відпаленому до $T_{\rm B} = 530$ K (в, г), 630 K (д, е), 730 K (є, ж) та охолодженому до 300 K станах

Таблиця 4.10

	Невідпалена			$T_{e} = 530 \text{ K}$			$T_{g} = 630 \text{ K}$				$T_{g} = 730 \text{ K}$				d^0		
№	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	d _{hkl} ,	hkl	фаза	a _{hkl} ,	₩ _{hkl} , HM
	HM			HM	HM			НМ	HM			HM	HM			HM	[160]
1	0,235	111	Ag	0,407	0,236	111	Ag	0,408	0,234	111	Ag	0,405	0,235	111	Ag	0,407	0,236
2	0,208	111	Cu	0,360	0,209	111	Cu	0,362	0,208	111	Cu	0,360	0,208	111	Cu	0,360	0,209
3	0,203	200	Ag	0,406	0,204	200	Ag	0,408	0,202	200	Ag	0,404	0,203	200	Ag	0,406	0,204
4	0,180	200	Cu	0,360	0,181	200	Cu	0,362	0,180	200	Cu	0,360	0,180	200	Cu	0,360	0,180
5	0,144	220	Ag	0,407	0,144	220	Ag	0,407	0,143	220	Ag	0,404	0,143	220	Ag	0,404	0,144
6	0,128	220	Cu	0,362	0,128	220	Cu	0,362	0,127	220	Cu	0,359	0,127	220	Cu	0,359	0,127
7	0,123	311	Ag	0,408	0,123	311	Ag	0,408	0,122	311	Ag	0,404	0,122	311	Ag	0,404	0,123
8	0,109	311	Cu	0,361	0,109	311	Cu	0,361	0,109	311	Cu	0,361	0,109	311	Cu	0,361	0,109
\overline{a} (Cu) = 0,360 нм; \overline{c}			\overline{a} (Cu) = 0,362 нм;			\overline{a} (Cu) = 0,360 нм;			\overline{a} (Cu) = 0,360 нм;								
<i>а</i> ₀ (Си)=0,361 нм.		\overline{a} (Ag) = 0,408 нм.			\overline{a} (т.р.(Ag, Cu)) = 0,404 нм.			\overline{a} (т.р.(Ag, Cu) = 0,405 нм.									
\overline{a} ($\mathbf{Ag})=0,$	407 f	łM;														
$a_0(A)$	Ag)=0,40	08 нм	1.														

Фазовий склад зразків Ag/Cu у вихідному стані та після термовідпалювання до $T_{\rm B}$ = 530, 630, 730 К

Як видно з рисунка 4.22 та таблиці 4.10, безпосередньо після конденсації фазовий склад плівкової системи відповідає ГЦК Си +ГЦК Ад з параметрами гратки \overline{a} (Cu)=0,360 ± 0,001 нм, \overline{a} (Ag)=0,408±0,001 нм близькими до величини для масивних зразків (a(Cu) = 0,361 нм, a = (Ag) = 0,408 нм). При відпалюванні до $T_{e} = 530 \text{ K}$ не відбувається змін температури фазового складу зразка двофазною, $Ag(20)/Cu(20)/\Pi$. Система залишається електронограмі на (рисунок 4.19,в) спостерігаються лінії від обох компонентів, при цьому відбувається лише незначне збільшення параметра гратки Си до величини ā (Cu)=0.362 нм. При наступному термовідпалюванні до 630 К відбувається зменшення параметра гратки як для ГЦК-Си (*ā* =0,360 нм), так і для ГЦК-Ад (\bar{a} =0,405 нм). При подальшому відпалюванні до $T_{\rm B}$ = 730 К фазовий склад відповідає ГЦК-Си + ГЦК-Ад, при цьому \overline{a} (Cu) = 0,360±0,001 нм і \overline{a} (Ag) = 0,405±0,001 нм.

Аналіз літературних даних показав, що при різних умовах конденсації в системах на основі Си та Ад можливе збереження індивідуальності окремих шарів, при цьому система залишається двофазною [188], а також можливе утворення аморфного сплаву [189] чи ГЦК твердого розчину [190]. У зв'язку з цим, нами були проведені додаткові рентгенографічні дослідження фазового складу. Аналіз рентгенівських спектрів, представлених на рисунку 4.23,



Рис. 4.23. Рентгенограми від плівкової системи [Ag(20)/Cu(20)]₂/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_{\rm B} = 730$ К і охолодженому до 300 К (б) станах підтверджує результати, отримані електронографічним методом. Як видно з рисунка 4.23, плівки мають двофазний склад, причому параметри ґратки Cu i Ag після відпалювання дещо зменшені у порівнянні із a_0 для масивних зразків: a = 0,360 нм при $a_0 = 0,361$ нм (Cu) та a = 0,405 нм при $a_0 = 0,408$ нм (Ag).

На рисунках 4.22(б, г, е, ж) та 4.24 наведені мікрознімки кристалічної структури двошарових систем Ag(20)/Cu(20)/П та Ag(40)/Cu(40)/П, загальна товщина яких відрізняється в два рази. Як видно з рисунків, структура невідпалених плівок суттєво не відрізняється. Середній розмір кристалітів менше 10 нм. Відпалювання до 530 К не спричиняє суттєвих змін кристалічної структури для обох з наведених зразків, спостерігається лише незначний ріст зерен приблизно до 10 нм. Після відпалювання до 630 та 730 К відбувається зміна кристалічної структури в залежності від загальної товщини плівок.



Рис. 4.24. Кристалічна структура плівки Ag(40)/Cu(40)/П у невідпаленому (а) та відпаленому до $T_{\rm B} = 530$ К (б), 630 К (в), 730 К (г) та охолодженому до 300 К станах

При відносно великій товщині (рисунки 4.24,в та 4.24,г) структура однорідна та крупнодисперсна і представляє собою верхній шар Ag, в той час як для системи Ag(20)/Cu(20)/П (рисунок 4.19,е та 4.19,ж) вона має неоднорідний характер.

Дослідження структури інтерфейсів (рисунок 4.25, таблиця 4.11) методом малокутової рентгенівської дифракції показали, що шорсткість меж поділу має величину $\sigma = 1,32-1,92$ нм. Це свідчить про низьку якість інтерфейсів у системах на основі Ag та Cu.

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що в тонкоплівкових системах на основі Ag i Cu не відбувається утворення ні аморфного сплаву, ні твердого розчину як це було показано в роботах [189, 190]. Незважаючи на дифузійні процеси, які відбуваються на межі зерен та інтерфейсі, зразки залишаються двофазними і представляють собою систему евтектичного типу.



Рис. 4.25. Рентгенівські рефлектометричні залежності для плівкових систем [Ag(20)/Cu(20)]₂/Si, (а) та [Ag(5)/Cu(5)]₃/Si (б)

Результати розрахунків товщини і шорсткості окремих шарів для плівкових систем [Ag(20)/Cu(20)]₂/Si та [Ag(5)/Cu(5)]₃/Si

[Ag(20)/Cu(20)] ₂ /	Si	[Ag(5)/Cu(5)] ₃ /Si					
Шар	d, нм σ, нм		Шар	d, нм	σ, ΗΜ			
1 Підкл. Si		1,61	1 Підкл. Si		1,65			
2 Cu	20,1	1,38	2 Cu	5,0	1,43			
3 Ag	20,9	1,75	3 Ag	5,1	1,79			
4 Cu	19,2	1,38	4 Cu	4,9	1,51			
5 Ag	20,1	1,94	5 Ag	4,9	1,60			
			6 Cu	5,0	1,32			
			7 Ag	5,1	1,88			

4.3. Апробація теоретичної моделі провідність полікристалічної двошарової плівки в умовах взаємної дифузії атомів [191]

Як показав аналіз досліджень структурно-фазового стану та дифузійних профілів, отриманих методом BIMC, взаємна дифузія компонентів системи може призводити до зміни структурно-фазового стану і, як наслідок, суттєво впливати на електропровідність плівкових зразків. У зв'язку з цим однією з задач сучасного виробництва різноманітних сенсорів виступає проблема стабільності транспортних характеристик дво- та багатошарових плівкових систем, які використовуються як чутливі елементи. Тому при розробці моделі для прогнозування електрофізичних властивостей (питома провідність, ТКО та ін.) багатошарових або багатокомпонентних зразків з метою подальшого їх застосування при створенні різноманітних датчиків неелектричних величин обов'язково треба враховувати процеси взаємної дифузії атомів. Незважаючи на великий обсяг проведених у цьому напрямі досліджень [193-195], низка питань, пов'язаних з плівковими системами із багатофазною структурою, мультишарами, плівковими матеріалами з нанокристалічними структурними елементами, залишаються маловивченими. Все актуальнішими стають дослідження дифузійних процесів на межах зерен і через інтерфейси. Апробація експериментальними результатами показала, що відомі теоретичні моделі не завжди дають високу відповідність реальним фізичним процесам [195, 196]. В першу чергу це пов'язано з тим, що для полегшення процедури обрахунків на аналітичні вирази накладаються ряд обмежені та спрощень. Одним із таких спрощень є неврахування взаємної дифузії атомів в багатошарових плівкових структурах.

Нами була проведена апробація теоретичної моделі провідності двошарових полікристалічних плівок в умовах взаємної дифузії атомів при довільному співвідношенні між товщинами шарів та довжиною вільного пробігу електронів у них.

На рисунку 4.26 представлена модель двошарової полікристалічної плівки загальною товщиною $d = d_1 + d_2$. При побудові моделі було вибрано, що нормаль до межі поділу шарів паралельна осі *x*, а зовнішнє електричне поле напруженістю **E** = **E**(0, *E*, 0) прикладене вздовж міжкристалічної межі.



Рис. 4.26. Модель двошарової полікристалічної плівки в умовах об'ємної та зерномежевої дифузії. Стрілочками вказана можлива траєкторія руху електрона

Згідно даної моделі провідність двошарової полікристалічної плівки в умовах взаємної дифузії, коефіцієнт об'ємної та зерномежевої дифузії будуть визначатись за співвідношеннями:

$$\sigma(t_{D}) \approx \frac{1}{d} \sum_{i=1}^{2} d_{i} \sigma_{0i} \left\{ 1 + \frac{1}{R_{0i}\beta_{i}d_{i}} \ln \left[1 + \gamma_{bi}C_{0i}\frac{1 - \exp(-\beta_{i}d_{i})}{1 - (R_{0i} + \gamma_{bi}C_{0i})} \right] \right\}, \alpha_{0i} <<1,$$

$$(4.1)$$

$$\frac{3}{4\alpha_{0i}} \left\{ 1 + \frac{1}{(1 - R_{0i})\beta_{i}d_{i}} \ln \left(1 - \gamma_{bi}C_{0i}\frac{1 - \exp(-\beta_{i}d_{i})}{R_{0i} + \gamma_{bi}C_{0i}} \right) \right\}, \alpha_{0i} >>1;$$

$$D_{vi} = \frac{d_{i}^{2}}{a_{ii}^{2}t_{D}}\frac{\Delta\sigma_{i}^{2}}{\sigma_{0i}^{2}} \left\{ \left(\frac{3}{8k_{i}} \right)^{-2}, \quad k_{i} >>1, \\ \left(\frac{3}{2}k_{i}\ln\left(\frac{1}{k_{i}}\right) \right)^{-2}, \quad k_{i} <<1;$$

$$(4.2)$$

 $D_{bi} = \left(\frac{4D_{vi}}{\pi t_D \delta_i^2}\right) \left(\frac{d_i \Delta \sigma_i}{\sigma_{0i}}\right) \left(R_{0i} \left(1 - \frac{1 - R_{0i}}{\gamma_{bi} C_{0i}}\right) \frac{2}{3} \alpha_{0i}^{-1}\right) npu \ \alpha_{0i} <<1;$ $D_{bi} = \left(\frac{4D_{vi}}{\pi t_D \delta_i^2}\right)^{1/2} \left(\frac{d_i \Delta \sigma_i}{\sigma_{0i}}\right)^2 \left(\left(1 - R_{0i} \left(1 + \frac{R_{0i}}{\gamma_{bi} C_{0i}}\right) \frac{4\alpha_{0i}}{3}\right)^2 npu \ \alpha_{0i} >>1.$ (4.3)

де $\sigma(t_D)$ – провідність двошарової полікристалічної плівки;

D_{vi} – коефіцієнт об'ємної дифузії;

D_{bi} – коефіцієнт зерномежевої дифузії;

*t*_{*D*-}час дифузійного відпалювання;

*d*_{*i*} – товщина *i*-го шару;

 σ_{0i} – провідність необмеженого монокристалічного зразка;

$$\alpha_{0i} = \frac{l_{0i}}{L_i} \cdot \frac{R_{0i}}{1 - R_{0i}}$$
 - параметр зерномежевого озсіювання по моделі МШ;

 L_i - розмір зерна в *i*-му шарі;

*l*_{0i}- довжина вільного пробігу носіїв заряду в масивному зразку матеріалу шару;

 R_{0i} – ймовірність розсіювання носіїв заряду на межі зерна;

$$\beta_{i} = \left\{ \frac{2}{\delta_{i} D_{bi}} \left(\frac{D_{vi}}{\pi t_{D}} \right)^{1/2} \right\}^{1/2} -$$
характерна глибина проникнення атомів домішки в

і – шар плівкової системи вздовж міжкристалічної межі;

С_{0і} – розподіл атомів домішки;

δ_i – дифузійна ширина міжкристалічної межі;

$$a_{li} = 2 \ln^{\frac{1}{2}} \left(2 \tau_{effi} h_{0i} c_{0i} \sqrt{D_{vi} t_D} \right);$$

 $\Delta \sigma_i = \sigma_i(0) - \sigma_i(t_D)$ - зміна провідності полікристалічного шару в результаті дифузійного відпалювання;

 au_{effi} - ефективний переріз розсіювання носіїв заряду на атомах домішки; h_{0i} - концентрація атомів в шарі до відпалювання;

$$k_i = \frac{d_i}{l_{0i}}$$
 - зведена товщина.

У випадку, коли характерна глибина проникнення атомів домішки в об'єм шарів та на межу кристалітів порядку товщини шарів, для визначення коефіцієнтів об'ємної дифузії може бути використане наступне співвідношення:

$$D_{vi} = \frac{d_i^2}{\pi^2 t_{D\min}} (1 + d_{1,2})^2$$
(4.4)

де $t_{D\min}$ - мінімальний час дифузійного відпалювання такий, що при $t_D > t_{D\min}$ провідність монокристалічного зразка практично не змінюється [197], а $d_{1,2} = d_1/d_2$.

Для проведення розрахунків коефіцієнта зерномежевої дифузії була проведена наступна процедура. За співвідношенням (4.4) проводилися розрахунки коефіцієнта об'ємної дифузії $D_{vi max}$ при $d_i \cong x_{0i}$, тобто на випадок коли товщина *i*-го шару приблизно дорівнює ефективній глибині проникнення домішок. На основі отриманих даних проводилися розрахунки параметра *a*_{li} та будувалися графіки залежності коефіцієнта об'ємної дифузії D_{vi} від глибини проникнен-(якісно цi залежності ΗЯ атомів x_{0i} мають показаний вигляд, на рисунку 4.27.).

Отримавши ці дані ми можемо обрахувати відносну зміну питомої провідності *i*-го шару в наслідок дифузного відпалювання:



Рис. 4.27. Якісна залежність коефіцієнта об'ємної дифузії D_{vi} від глибини проникнення атомів x_{0i} при двох температурах $T_{\rm B1}$ =300 K, $T_{\rm B2}$ =700 K

$$\frac{\Delta \sigma_i^2}{\sigma_{0i}^2} = \frac{D_{vi} a_{li}^2 t_D}{d_i^2} \frac{\Delta \sigma_2^2}{\sigma_{02}^2} \begin{cases} \left(\frac{3}{8k_2}\right)^2, & k_2 >> 1, \\ \left(\frac{3}{2}k_2 \ln\left(\frac{1}{k_2}\right)\right)^2, & k_2 << 1, \end{cases}$$

а також величину коефіцієнта об'ємної дифузії за співвідношенням (4.3).

При проведенні розрахунків складність апробації співвідношень (4.2, 4.3) полягає в тому, що до їх складу входить багато параметрів, які необхідно або експериментально визначати в процесі дослідження електрофізичних властивостей (розмірна залежність питомої провідності), або розрахувати за відомими теоретичними моделями (коефіцієнти розсіювання носіїв струму на межі зерна R_{0i} або середні довжини вільного пробігу електронів λ_0). Тому для спрощення розрахунків ми використовували величини параметрів λ_0 , R_{0i} , α , σ_i , які бралися із робіт [86, 176].

У таблиці 4.12 наведені результати розрахунків коефіцієнтів D_v та D_b , а також порівняння отриманих результатів з ефективними коефіцієнтами дифузії, розрахованими за співвідношенням (2.3) на основі даних, отриманих методом BIMC.

Аналізуючи отримані результати можна зробити наступні висновки:

- величини коефіцієнтів D_v -та D_b -змінюється від 10⁻¹⁹ м²/с до 10⁻²⁰ м²/с, що якісно узгоджується з розрахунковими даними, представленими в роботах [91, 198]);

Таблиця 4.12

		Співвідн	юшення		Метод	BIMC	D = (D + D)			
<i>Т</i> _в , К	$D_{v} \cdot 10^{19}$,	$D_b \cdot 10^{19}$,	$D_b \cdot 10^{19}, D_v \cdot 10^{19},$		$D \cdot 10^{19}$	$D \cdot 10^{19}$	$\frac{D_{e\kappa cn} (D_v + D_b)_{posp}}{D_{e\kappa cn}}$			
	м ² /с	м ² /с	м ² /с	м²/с	м ² /с	м ² /с		експ		
	Cu→Cr		Cr–	→Cu	Cu→Cr	Cr→Cu	Cu→Cr Cr→Cu			
300	0,40	0,80	2,50 0,17		2,10	4,20	0,42	0,36		
700	0,044	0,016	0,24	0,06	0,13	0,064	0,54	0,53		
	Cu	→Fe	Fe-	→Cu	Cu→Fe	Fe→Cu	Cu→Fe	Fe→Cu		
300	0,40	23,1	0,43 8,20		34,0	15,0	0,30	0,42		
700	0,04	1,80	0,08 0,44		2,50	1,60	0,26	0,67		
	Fe→Cr		Cr–	→Fe	Fe→Cr	Cr→Fe	Fe→Cr	Cr→Fe		
300	2,40	2,10	0,85	1,06	6,50	2,00	0,18	0,04		
700	0,23	0,02	0,022	0,009	0,20	0,02	0,25	0,10		

Розрахункові значення коефіцієнтів дифузії

- у більшості випадків (виключення складає лише система Fe/Cr) $D_b > D_v$, що говорить на користь того, що основний внесок у загальне значення коефіцієнта дифузії дають процеси, що відбуваються на межі зерна;

- порівняння сумарного коефіцієнта дифузії $D_v + D_b$ з даними, отриманими методом BIMC, свідчать про те, що використана модель задовільно узгоджується з експериментальними результатами лише у випадку системи з необмеженою взаємною розчинністю Fe/Cr.

З метою пояснення причин настільки великої відміни експериментальних значень коефіцієнтів дифузії від розрахункових нами був проведений аналіз отриманих нами даних з відомими у літературі даними, отриманими методом OEC, для систем Cu/Cr, Fe/Cu та Fe/Cr [120, 198]. Згідно даних робіт

$$D$$
 (Cu→Cr) =1,0·10⁻¹⁹м²/с (КСД, T ≅300 K),
 D (Cu→Cr) = 0,4·10⁻¹⁹м²/с (КСД+ТД, T ≅520 K),

Порівнюючи наші дані, наведені у таблиці 4.8, з даними ОЕС, можна зробити висновок, що вони досить добре узгоджуються між собою. Це наводить на думку про те, що основною причиною відмінності величини коефіцієнтів дифузії, розрахованих за співвідношеннями (4.2, 4,3), від даних, отриманих методом ВІМС, виступає іонно-стимульована дифузія (ІСД) атомів, пов'язана із впливом іонного пучка на процеси масоперенесення при дослідженні зразків методом ВІМС. ІСД не була врахована нами при розробці моделі провідність полікристалічної двошарової плівки в умовах взаємної дифузії атомів.

Таким чином, на основі всього вищесказаного можна зробити висновок, про те, що використана нами модель може бути використана для прогнозування дифузійних процесів в системах з різним типом розчинності. Дана модель дозволить спрогнозувати кінетику розвитку і протікання процесів дифузії у чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску при їх виготовленні і експлуатації в інтервалі робочих температур.

4.4. Узагальнення результатів досліджень

Огляд літературних даних показав, що все більше застосування у мікро- і наноелектроніці, сенсорній техніці та приладобудуванні отримали багатошарові плівкові системи періодичного типу або у вигляді мультишарів. Основна причина підвищеної зацікавленості до таких об'єктів полягає у тому, що змінюючи компоненти системи, їх товщину та чергування можна досягти суттєвих змін у електрофізичних та магніторезистивних властивостях, зокрема, спричинити виникнення ефекту гігантського магнітоопору. Поряд з цим при переході до багатошарових плівкових систем проявляється вплив на кінетичні явища таких факторів як дифузійна стійкість меж поділу, фазоутворення, інтерфейсне розсіювання електронів провідності, термічні макронапруження та ін. Також виникає проблема накопичення експериментальних даних і розробки нових математичних моделей, які б задовільно описували вказані процеси в рамках уявлень, що накладають обмеження на тонкоплівкові матеріали. Розуміння причин виникнення кожного з цих явищ дозволить встановити їх взаємозв'язок з фізичними властивостями та виготовити тонкоплівові чутливі елементи сенсорів з наперед заданими характеристиками, стабільними до впливу зовнішнього середовища.

З метою розв'язання поставленої задачі нами були використані методи електронної мікроскопії, електронографії, рентгенографії, рентгенівської рефлектометрії, вторинно-іонної мікроскопії та розробка математичної моделі для прогнозування процесів дифузії.

Узагальнюючи результати роботи, небхідно відзначити настепене. Поперше, слід відмітити, що робочі характеристики датчиків температури, деформації і тиску можуть бути покращеними за рахунок інтерфейсного розсіювання, причому в системах з обмеженою розчинністю компонент (система Cu/Cr) вплив інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості буде більш значним у порівнянні з системами з необмеженою розчинністю компонент (система Fe/Cr). По-друге, було показано, що чутливі елементи на основі Cu i Cr або Ag та Fe i Cr або Cu досить стабільні, оскільки, як показали дослідження, проведені методами електронографії, рентгенографії та BIMC, процеси взаємної дифузії атомів не призводять до суттєвих змін структурно-фазового стану. При цьому досить-таки неочікувані результати були отримані методом рентгенівської рефлектометрії, а саме величина шорсткості інтерфейсів виявилася найнищою у зразках з максимальною взаємною розчинністю компонент (системи на основі Fe i Cr).

По-третє, зроблений в роботі аналіз впливу різних фізичних процесів на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем. Було показано, що при розробці на їх основі чутливих елементів необхідно враховувати те, що величина р при термовідпалювання залежить від прояву зовнішніх та внутрішніх розмірних ефектів (розсіювання електронів провідності на поверхні (р), межах зерен (r), інтерфейсі (Q), фононах та дефектах). Крім того, треба, враховувати зміну з температурою середньої довжини вільного пробігу електронів (λ_0) , коефіцієнтів *p*, *r* і *Q*. При цьому кожен з шарів багатошарової системи характеризується товщиною d_i , величиною СДВП λ_{0i} , ефективним коефіцієнтом дзеркальності p_i , коефіцієнтом проходження межі зерен r_i та коефіцієнтом проходження МП Q_{i i} (із i-го в j-й шар). Температурні ефекти в параметрах електвідповідними термічними коефіцієнтами: роперенесення враховуються

$$\beta_{0i} = -\frac{d\ln\lambda_{0i}}{dT}, \ \beta_{pi} = -\frac{d\ln p_i}{dT}, \ \beta_{ri} = -\frac{d\ln r_i}{dT} \text{ tr} \ \beta_{Qij} = -\frac{d\ln Q_{ij}}{dT}$$

При аналізі фізичних процесів у тензорезисторах на основі тонкоплівкових металевих матеріалів крім розмірних ефектів необхідно враховувати деформаційні ефекти, які проявляються у деформаційній залежності не тільки величини λ_0 , але й *p*, *r* та геометричних розмірів плівки. З цієї точки зору необхідно вказати три основі фактори, які дають свої внески у загальну величину коефіцієнта тензочутливості: перший пов'язаний із зміною середньої довжини вільного пробігу електронів у процесів деформації при розсіюванні електронів на фононах і дефектах, другий – із зміною геометричних розмірів плівки та третій – із

зміною умов дзеркального відбиття електронів у результаті зміни поверхневого потенціалу та умов тунелювання електронів через межу зерна при деформації плівки (тобто відбувається зміна коефіцієнтів p і r). Виявилося, що найбільший внесок у загальну величину коефіцієнта тензочутливості дає перший фактор, оскільки він безпосередньо пов'язаний з процесами електроперенесення. Другий фактор, який проявляється у тому, що при деформації відбувається зміна геометричних розмірів зразка, яка може спричинити зміну концентрації носіїв електричного струму, розворот зерен, збільшення їх довжини, зміну ширини межі зерна . Третій фактор при деформації 1% дає внесок до 10%. Також при вивченні тензорезистивних властивостей необхідно враховувати дію макронапружень на межі плівка/підкладка та на межі поділу окремих шарів.

Крім того, при розробці чутливих елементів датчиків деформації і тиску необхідно враховувати температурну залежність коефіцієнтів поздовжньої і поперечної тензочутливості. Це питання дуже актуальне з точки зору практичного застосування. Такий аналіз був здійснений у роботі [85], автор якої показав, що

залежно від знака термічного коефіцієнту опору та величини $\frac{\partial^2 \rho}{\partial \varepsilon \partial T}$ може мати місце як збільшення, так і зменшення КТ при збільшенні температури. У випадку полікристалічних металевих плівок має місце майже лінійна залежність термічного коефіцієнту КТ $\beta_{\gamma l,t}$.

Висновки до Розділу 4

Проведені експериментальні дослідження структурно-фазового стану двошарових плівок на основі Cu i Cr або Ag, Fe i Cr або Cu O), як складових багатошарових систем дозволило встановити наступне:

1. Тонкоплівкові системи Fe/Cu до та після відпалювання до $T_{\rm B} = 730$ К мають фазовий склад ГЦК-Cu + ОЦК-Fe і її можна розглядати як біпластину – систему, в якій зберігається індивідуальність окремих шарів, в той час як системи Cu/Cr, хоча і мають двофазний склад ГЦК-Cu + ОЦК-Cr, не повстю відпо-

відають умові біпластини, але не через фазову неоднорідність, а у зв'язку із зерномежевою дифузією елементів. Згідно даних малокутової рентгенівської рефлектометрії геометрична шорсткість поверхні окремих шарів, незважаючи на можливість створення різкого переходу від одного матеріалу до іншого, значна і складає σ (Cu/Cr) = 0,58-1,5 нм і σ (Fe/Cu) = 0,6-2,5 нм,

2. У системі Fe/Cr, в якій вже на стадії конденсації відбувається утворення твердого розчину (α -Fe, Cr), шорсткість інтерфейсів у порівнянні з іншими системами виявилися найнищою $\sigma = 0.35 - 1.10$ нм. Збереження фазового стану у температурному інтервалі 300-630 К та досить висока якість інтерфейсів дозволяє спрогнозувати стабільність роботи термо- або тензорезистора на основі α -Fe і Cr.

3. Особливістю системи Ag/Cu є те, що термовідпалювання до $T_{\rm B} = 730$ К призводить до зменшення параметра ґратки Ag i Cu відповідно до $\overline{a} = 0,405$ нм при $a_0 = 0,408$ нм і $\overline{a} = 0,360$ нм при $a_0 = 0,361$ нм (Cu) та спричиняє розмиття інтерфейсу.

4. Запропонована модель провідності полікристалічної двошарової плівки в умовах взаємної дифузії атомів може бути використана для прогнозування кінетики розвитку і протікання дифузійних процесів у чутливих елементах датчиків температури, деформації і тиску при їх виготовленні і експлуатації в інтервалі робочих температур.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана задача стосовно встановлення особливостей фізичних процесів (розмірні ефекти, процеси дифузії і фазоутворення), їх внеску у електрофізичні властивості (питомий опір, ТКО, КТ) тонкоплівкових структур, які можуть бути використані як чутливі елементи датчиків температури, деформації і тиску та, як залежну від цих процесів, стабільність їх роботи.

У дисертаційній роботі отримані такі наукові і практичні результати:

1. Розроблена та апробована методика розрахунків та контролю впливу інтерфейсного розсіювання електронів на електрофізичні властивості, суть якої полягає у комплексному вивченні кристалічної структури, процесу заліковування дефектів, питомого опору, ТКО та КТ:

 встановлено, що у штучно змодельованих двошарових плівкових системах Cu/Cu інтерфейсне розсіювання дає внесок у питомий опір і ТКО в межах (9-21)%, а у величину КТ – (7-11)%;

- у двокомпонентних системах внесок інтерфейсного розсіювання при переході від дво- до чотиришарових систем наступний: $\Delta \rho / \rho = 0,30-0,40$ (Cu/Cr); 0,14-0,25 (Ag/Cu); 0,07-0,16 (Fe/Cr) та $\Delta \beta / \beta = 0,31-0,38$ (Cu/Cr); 0,11-0,14 (Ag/Cu) та 0,11-0,15 (Fe/Cr), що відкриває можливість покращити робочі характеристики терморезисторів та термодатчиків за рахунок збільшення кількості меж поділу між шарами у тонкоплівковому чутливому елементі.

2. Проаналізоване питання про можливість розділення внеску об'ємного, поверхневого, зерномежевого та інтерфейсного розсіювання електронів у плівковій системі Си/Си/П; отримано, що об'ємне і поверхневе або зерномежеве розсіювання електронів дають внесок у загальну величину питомого опору на рівні (50-75)% та до 10% відповідно.

3. Запропонова конструкція датчика тиску, чутливим елементом якого виступають плівкові системи Cu/Cr та Fe/Cr, який може бути використаний для вимірювання форвакууму у вакуумних установках загального типу. Проведені експериментальні дослідження електрофізичних властивостей датчика показали, що він має баричний коефіцієнт опору $\beta_p = (0,12 - 1,50) \cdot 10^{-3} \Pi a^{-1}$ в інтервалі товщин чутливого елементу d = 50-120 нм (система [Cu/Cr]_n/П) та $\beta_p = (0,35 - 0,50) \cdot 10^{-3} \Pi a^{-1}$ в інтервалі товщин d = 40-80 нм (система [Fe/Cr]_n/П) у діапазоні робочих тисків.

4. Дослідження структурно-фазового стану двошарових плівок Cu/Cr, Fe/Cu, Fe/Cr та Ag/Cu, як складових чутливих елементів датчиків, методами електронної мікроскопії, електронографії, рентгенографії, рентгенівської рефлектометрії та вторинно-іонної мас-спектрометрії показали наступне:

- у системах на основі Cu i Cr та Fe i Cu у невідпаленому чи відпаленому до 700 К стані має місце збереження індивідуальності окремих шарів, тому їх можна розглядати як біпластини, що дозволяє зробити висновок про можливість використання плівкових систем на основі Cu i Cr або Fe як чутливих елементів датчиків з великим ресурсом роботи при температурах до 700 К;

 плівкова система Fe/Cr/П відповідає умові гомогенності, оскільки в ній вже в процесі конденсації утворюється по всьому об'ємі зразка твердий розчин (Fe, Cr); фазовий стан системи не змінюється при термовідпалюванні до 700 К, що також відкриває можливості її практичного застосування;

- стабільність інтерфейсів (тобто збереження індивідуальності окремих шарів), від яких залежить стабільність роботи датчиків, у повній мірі визначається дифузійними процесами, які контролюються в першу чергу конденсаційно-стимульованою, а в другу чергу – термодифузією.

5. Методом рентгенівської рефлектометрії установлено, що відносно низька шорсткість інтерфейсів має місце у плівкових системах на основі Fe i Cr iз високою взаємною розчинністю атомів ($\sigma \ge 0,35 - 0,98$ нм), в той час як у випадку систем із низькою взаємною розчинністю атомів шорсткість інтерфейсів значно більша $\sigma \ge 0,58$ -1,53 нм для системи Cu/Cr/П та $\sigma \ge 0,12$ -2,50 нм - Fe/Cu/П); згладжування інтерфейсів у першому випадку можна пояснити не тільки зерномежевою, але й інтенсивною поверхневою дифузією атомів верхнього шару вздовж інтерфейсів.

ПРИМІТКИ

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у співавторстві з Проценком І.Ю., Дехтяруком Л.В., Проценком С.І. та Однодворець Л.В.

Проценко І.Ю. – запропонував тематику роботи і ідею визначення впливу різних фізичних процесів на електрофізичні властивості чутливих елементів датчиків; роль Проценка І.Ю. у постановці усіх вирішених задач визначальна.

Дехтярук Л.В – висунув ідею і розробив модель провідності полікристалічних двошарових плівок в умовах взаємної дифузії атомів.

Проценко С.І. – брав участь у обговоренні результатів досліджень.

Однодворець Л.В – брала участь у обговоренні результатів досліджень.

Вважаю приємним своїм обов'язком висловити щиру подяку науковому керівнику заслуженому діячу науки і техніки, д-ру фіз.-мат. наук, професору Проценку І.Ю. за вибір теми, постійну увагу, керівництво, допомогу і підтримку. Особливу подяку хочу висловити д-ру фіз.-мат. наук Дехтяруку Л.В за кваліфіковані теоретичні інтерпретації і обговорення результатів роботи, канд. фіз.-мат. наук, доценту Проценко С.І. за допомогу у комп'ютерній обробці отриманих експериментальних результатів та проведенні досліджень структури поверхні зразків методом атомно-силової мікроскопії та канд. фіз.-мат. наук, доценту Однодворець Л.В. за активну участь у обговоренні результатів досліджень. Я також виражаю подяку всьому колективу кафедри прикладної фізики за підтримку та активне обговорення результатів дисертаційної роботи на наукових семінарах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Design and performance of GMR sensor for the detection of magnetic microbeads in biosensors / J.C. Rife, M.M. Miller, P.E. Sheehan, C.R. Tamanaha et al. // Sens. Actuators A. – 2003. – V. 107.– P. 209-218.
- Amor A.V., Budde T., Gatzen H.H. A magnetoelastic microtransformer based misrostrain gauge // Sens. Actuators A. – 2006.– V. 129. – P. 41-44.
- He S., Mench M.M., Tadigadapa S. Thin film temperature sensor for real-time measurement of electrolyte temperature in polymer electrolyte fuel cell // Sens. Actuat. A. – 2006. – V. 125. – P. 170-177.
- Сравнение структурных, магнитных и транспортных свойств гранулированных сплавов (CoFe_x)_xAg_{1-x}, полученных плазменным распылением и испарением в сверхвысоком вакууме / Ш. Ковач, Б. Дини, С.Р. Тейгзейра и др.//ФММ. – 1995. - Т. 79, Вып.1. - С. 98 – 109.
- Проценко И.Е., Чорноус А.Н., Хворост В.А. Фазообразование, диффузионные процессы и электрофизические свойства многослойных металлических пленочных структур // Тонкие пленки в оптике и электронике. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 6 – 22.
- Ефимов В.И., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. Физические и технологические основы, надежность. – Москва: Высшая школа, 1986. – 464 с.
- 7. Закалик Л.У., Ткачук Р.А. Основи мікроелектроніки. –Тернопіль, 1998. 380
 с.
- Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. – Москва: Техносфера, 2006. – 192 с.
- 9. Виглеб Г. Датчики (устройство и применение). -М.: Мир, 1989. 196 с.
- 10. Norris A., Saafi M., Romine P. Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology/microelectromechanical systems (MEMS) sensors // Construct. Build Mat. – 2008. – V.22. – P. 111-120.

- 11.Mitin V.F. Resistance thermometers based on the germanium films // Quantum Electronics and Optoelectronics.- 1999.- V.2, № 1.- P. 115-123.
- Шматько. А.А. Электронные приборы сверхвысоких частот. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2006. – 328 с.
- 13. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів. Суми: Вид-во СумДУ, 2007. 198 с.
- 14. Проценко І.Ю., Чешко І.В., Яворський Я. Явище гігантського магнітоопору в багатошарових плівкових системах (огляд) // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 2004. №10(69). С. 65-81.
- 15.Qi Y.-N., Zhang S. Crossover from diffusive to ballistic transport properties in magnetic multilayers// Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.214407-1–214407-8.
- 16. Structural and magnetoresistive properties of Co/Cu multilayers / M. Marszalek, J. Jaworski, A. Michalik et al. // J. Magnet. Magn. Mat. 2001.- V.226–230. P. 1735-1737.
- 17. Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Giant magnetic supperlattices
 / M.N. Babich, J.M. Broto, A. Fert et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V.61. –
 P. 2472-2475.
- Bergeret F.S., Volkov A.F., Efetov K.B. Odd triplet superconductivity and related phenomena in superconductor-ferromagnet structures // Rev. Mod. Phys. – 2005. – V.77. – P.1321.
- 19. Ravlik A.G. AMR and GMR Layers and multilayers for magnetic field sensors
 // In book "Nanostructured magnetic materials and their applications": in series
 "Lecture notes in physics". Berlin: Springer, 2002. P.22-42.
- 20. Low noise magnetoresistive sensors for current measurement and compasses
 / M. Pannetier-Lecoeur, C. Fermona, A. De Vismes et al. // J. Magnet. Mag. Mater. 2007. V. 316. P. 246-248.
- 21.Optimised GMR sensors for low and high frequencies applications / C. Fermon,
 M. Pannetier-Lecoeur, N. Biziere et al.// Sens. Actuat. A. 2006. V. 129. P. 203-206.

- 22. GMR sensors for contactless position detection / G. Riedger, K. Ludwig, J. Hauch et al. // Sensors and actuators A. 2001. V.91. P. 7-11.
- 23.Robus GMR sensors for angle detection and rotation speed sensing / C. Giebeler, D.J. Adelerhof, A.E.T. Kuiper et al. // Sens. Actuat. A. -2001.-V.91.- P. 16-20
- 24. Treutler C.P.O. Magnetic sensors for automotive applications // Sens. Actuat. A. 2001. V.91. P. 2-6.
- 25. Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление // Соросовский обозревательный журнал. – 2004. – Т.8. – С. 92-98.
- 26. Ринкевич А.Б., Ромашев Л.Н., Устинов В.В. Микроволновые свойства металлических наноструктур, обладающих гигантским магниторезистивным эффектом // Тонкие пленки в оптике и электронике. – Харьков: ННЦ "ХФТИ", 2003. – С. 189 – 204.
- 27.Katinea J.A., Eric E. Fullerton Device implications of spin-transfer torques // J. Magnet. Mag. Mat. – 2008. – V. 320. P. 1217-1221.
- 28. Ринкевич А.Б., Ромашев Л.Н., Кузнецов Е.А. Взаимодействие электромагнитных волн со сверхрешетками Fe/Cr в волноводе П-образного сечения // Тонкие пленки в оптике и электронике. – Харьков: ННЦ "ХФТИ", 2003. – С. 221 – 224
- 29. Stavrou E., Sbiaa R., Suzuki T. Magnetic anisotropy and spin reorientation effects in Gd/Fe and Gd/(FeCo) multilayers for high density magnetooptical recording // J. Appl. Phys. 2000. V.97, №87. P. 6899-6901.
- 30. Wu J.-H., Li B.-Z., Yang G.-L. Comment on "Theory of giant magnetoresistance effect in Fe/Cr multilayers Spin-dependent scattering from imputurities" // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53, № 14. – P. 9471 - 9472.
- 31. Magnetization in Gd/Fe multilayer antidottearrays by vector magnetometry using X-ray magnetic circular dichroism / D.R. Lee, C.-Y. You., J.C. Lang et al // Appl. Phys. Let. – 2002. – V. 81, №26. – P. 4997-4999.

- 32. Федосюк В. М., Шварцатер В., Блайт Х. Структура, магнитные и магниторезистивные свойства нанопроволок спин-клапанного типа // Металлофизика и новейшие технологии.- 2003.- Т. 25, №6.- С. 713-723.
- 33. Тензодатчики для экспериментальных исследований / Н.П. Клокова, В.Ф. Лукашин, В.М. Воробьева и др. –Москва: Машиностроение, 1972. 152 с.
- 34. Клокова Н.П. Тензометрия. Москва: Машиностроение, 1990. 220с.
- 35.Сопряжение датчиков и устройств ввода данных с компьютерами IBM РС / Под ред. У. Томпкинса и Дж. Уэбстерна. – Москва: Мир, 1992. – С. 364-369.
- 36. Positive/negative magnetostrictive GMR trilayer systems as strain gauges
 / S. Dokupil, M.-T. Bootsmann, S. Stein et al. // J. Magn. Magn. Mater.- 2005.№ 290-291.- P. 795-799.
- 37. Ханова Г.В. Розробка фізико-технологічних основ одержання плівок сульфіду самарію для тензорезисторів і дослідження їх параметрів. Автореф. дис...канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Інститут фізики напівпровідників НА-НУ. – Київ, 2000. – 15 с.
- 38.Kauser R., Codefrou J.C., Leca L. High-temperature thin film strain gauges // Sens. Actuat. A. – 1993. – V. 37-38. – P. 328-332.
- 39. New thick film material for piezoresistive sensors / S. Tankiewicz, B. Marten,
 R. Prudenziati et al. // Sens. Actuat. A. 2001. V. 95. P. 39-45.
- 40. Druzhinin A., Ostrovskii I., Liakh N. Study of piezoresistance in Ge_xSi_{1-x} wiskers for sensor application // Mat. Sc. Semicond. Proc.–2005.–V.8. P. 193-196.
- 41.Belavic D., Hrovat M., Pavlin M. Vertical thick film resistors as load sensors // J. Europ. Cer. Soc. – 2001. – V. 21. – P. 1989-1992.
- 42. A characterisation of thick film resistors for strain gauge applicatios / M. Hrovat,
 D. Belavic, Z. Samardzija et al.// Sens. Actuat. A. 2001. V.36. P. 2679 2089.

- 43. Study of polycrystalline diamond piezoresistive sensors for application in cochlear implant probe / Y. Tang, D.M. Aslam, J. Wang et al. // Diamond Relat. Mat. – 2006. – V.15. – P. 199-202.
- 44. Characterization of tantalum oxynitride thin films as high-temperature strain gauges / I. Ayerdi, E. Castano, A. Garcia-Alonso et al. // Sens. Actuat. A.– 1995.– Vol. 46-47.– P. 218-221.
- 45. Chung G.-S. Characteristics of tantalum nitride thin film strain gauges for harsh environments // Sens. Actuat. A.– 2007.– Vol. 135.– P. 355-359.
- 46. Piezoresistive properties of nanacrystalline silicon thin films deposited on plastic substrates by hot-wire chemical vapor deposition / P. Alpuim, M. Andrade, V. Sencadas et al. // Thin Solid Films.- 2007.- Vol. 515.- P. 7658-7661.
- 47. Piezoresistive property of CVD diamond films / M. Deguchi, N. Hase,
 M. Kitabatake et al. // Diamond Relat. Mater. 1997. V.6. P. 367 373.
- 48. Application of highly oriented, planar diamond (HOD) films of high mechanical strength in sensor technologies / P. Glude, M. Adamchik, A. Vescan et al.// Diamond Relat. Mater. – 1998. – V. 7. – P. 779-782.
- 49. Li D., Lu Z., Zhou S. Giant stress-impedance effect in amorphous and thermally annealed Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ ribbons // Sens. Actuat. A. 2003. V.109. P. 68-71.
- 50. Kouzoudis D., Mouzakis D.E. A 2826 MB Metglas ribbon as a strain sensor for remote and dynamic mechanical measurements // Sens. Actuat. A. – 2006. – V.127. – P. 355-359
- 51. Amor Ben A., Budde T., Gatzen H.H. A magnetoelastic microtransformer-based microstrain gauge // Sens. Actuat. A. 2006. V.126. P. 41-44.
- 52. Martin L.S., Wrbanek L.C., Fralick G.C. Thin film sensors for surface measurements // Thin Film Sensors for Surface Measurements. – Cleveland, Ohio, 2001. – P. 1 – 7.
- 53. Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges / G. Schultes, M. Schmitt, D. Goettel et al. // Sens. Actuat. A. 2006. V. 126. P. 287 291.

- 54. Lichtenwalner D.J., Hydrick A.E., Kingon A.I. Flexible thin film temperature and strain sensor array utilizing a novel sensing concept // Sens. Actuat. A. – 2007. – V. 135. – P. 593-597.
- 55. Осадчук В.С., Осадчук О.В. Сенсори тиску і магнітного поля: Монограія. Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2005. 207 с.
- 56. Shirinov A.V., Schomburg W.K. Pressure sensor from a PVDF film // Sens. Actuat. A. – 2008. V. 142. – P. 48-55.
- 57. Piezoresistance response of thin film manganin sensors / Teng Lin, Yang Bang Chao, Du Xiao Song et al. // Sens. Actuat. A. 2005. V. 118. P. 222-225.
- 58. Kai Wah Yeung, Chung Wo Ong. Micro-pressure sensors made of indium tin oxide thin films // Sens. Actuat. A. – 2007. –V. 137. – P. 1-5.
- 59. Sung-Pil Chang, Mark G. Allen. Demonstration for integrating capacitive pressure sensors with read-out circuitry on stainless steel substrate // Sens. Actuat. A. – 2004. – V. 116. – P. 195-204.
- 60.Белозубова Н.Е., Белозубов Е.М., Васильев В.А. Повышение устойчивости МЭМС-структур тонкопленочных датчиков давления к высоким температурам и вибрациям // 9-я Международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии». – Одесса, 2008. – С. 155.
- 61. Мокров Е.А., Васильев В.А., Белозубов Е.М. Применение элементов систематологии для минимизации влияния дестабилизирующих факторов на тонкопленочные тензорезистивные датчики давления // Датчики и системы. – 2005. - №3. – С. 10-12.
- 62. Васильев В.А. Методы уменьшения температурных погрешностей датчиков давления // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2002. №4-5. С. 50-54.
- 63. Проценко І.Ю., Саєнко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). Суми: СумДУ, 2002. 187 с.
- 64. Dimmich R. Electrical conductance and TCR of double-layer films // Thin Solid Films. 1988.- V.158, №1.-P.13-24.

- 65.Borodin G., Gallerani F., Magnaterra A. Electronic transport properties of double layer metallic films // Appl. Phys. A. 1990.– V.50, №2. P.221-225.
- 66. Resistance behavior and interdiffusion of layered CuNi/NiCr film / W. Bruckner,
 J. Schumann, L. Baunack et al. // Thin Solid Films. 1995. V.258, №3.–P.236– 246.
- 67.El-Hiti M.A., Ahmed M.A. Effect of thermal expansion on temperature coefficient of resistance of double-layer thin metallic films // phys. stat. sol. (a).- 1989.-V.114, №1.- P.185-190.
- 68. Khater F., El-Hiti M. Temperature coefficient of the strain coefficient of electrical resistivity of double-layer thin metallic films // phys. stat. sol. (a). 1988. V.109, №2. P.517-523.
- 69. Проценко С.І., Синашенко О.В., Чорноус А.М. Внесок температурних ефектів у термічний коефіцієнт опору багатошарових плівкових систем // Металлофиз. новейшие технол. 2005. Т.27, №12. 1621-1633.
- 70. Preparation of thin film resistors with low resistivity and low TCR by heat treatment of multilayered Cu/Ni deposits / M. Ishikawa, H. Enmoto, N. Mikamoto et al. // Surf. Coat. Thechnol. // 1998. – V.110. – P. 121-124.
- 71. Conductivity and temperature coefficient of resistance of two–layer polycrystalline films / L.V. Dekhtyaruk, S.I. Protsenko, A.M. Chornous et al.// Ukr. J. Phys. - 2004.–V. 49, № 6.–P.587–597.
- 72. Проценко І.Ю., Чорноус А.М. Розмірний ефект в електропровідності двошарових полікристалічних плівок в умовах взаємної дифузії металів // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 1994. №1. С. 19-25.
- 73.Khater F., El-Hiti M. Strain coefficient of electrical resistance of double-layer thin mettalic films // phys. stat. sol. (a). 1998. V.109, №2. P. 517-523.
- 74. Кузьменко А.И., Петренко С.В., Проценко И.Е. Эффект тензочувствительности в двухслойных пленках переходных металлов //ВАНТ. Серия : Ядернофизические исследования. – 1990. – Вып.2. – С. 87-89.

- 75. Кузьменко А.І. Структура та електрофізичні властивості двошарових плівок перехідних d-металів: Автореф. дис. ...канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07
 //Сумський фізико-технологічний інститут. Суми, 1993. 21 с.
- 76. Lasyuchenko O., Odnodvorets L., Protsenko I. Microscopic theory of tensosensibility of multilater polycrystalline films // Cryst. Res. Technol. – 2000. -V.35, №3. – P.329 – 332.
- 77.Dimmich R., Warkusz F. The electrical conductance of continuous thin metallic double-layer films // Thin Solid Films. 1983.- V.109, №2.-P.103-114.
- 78. Dimmich R., Warkusz F. The influence of the interface electrical transport phenomena of thin metallic double-layer films // Acta Univer. Wrotsl.- 1984.-V.XLV, №782.- P.109-116.
- 79. The effect and processes of interdiffusion in multiplayer films / I. Protsenko,
 L. Odnodvorets, S. Petrenko et al. // Cryst. Res. Technol. 1995. V.30, №8. P. 1079-1083.
- 80. Елементный состав и диффузионные процессы в многослойных пленочных системах / И.Е. Проценко, С.В. Петренко, А.Н. Чорноус и др. // ВАНТ. – 1994. - №1 (27). – С.88-89.
- 81. Дехтярук Л.В., Колесниченко Ю.А. Температурный коэффициент сопротивления металлических мультислоев //ФММ.–1997.–Т.84, №2.– С.37-42.
- 82. Тензочутливість металевих плівок: теоретичні моделі, експериментальні результати, застосування (огляд) / Д.В. Великодний, Т.М. Гричановська, Л.В. Однодворець та ін. // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 2007. №1. С. 5-51.
- 83. Бібик В.В., Гричановська Т.М., Дудецький Д.П. Тензорезистивні властивості багатошарових плівок Ni/V, Ni/Ti та Cr/Fe // Материалы Харьковской нанотехнологической ассамблеи XHTA. – 2007. –С. 108-119.
- 84. Ласюченко О.Б. Ефект тензочутливості у плівкових системах на основі Сu, Cr i Sc // Автореф. дис. ...кандидата ф.-м. наук: 01.04.07 // Сумський державний університет. – Суми, 2001. – 19 с.

- 85. Проценко С.І. Вплив температурної і деформаційної залежності параметрів електроперенесення на електрофізичні властивості багатошарових плівок на основі Сr, Cu i Sc(Co): Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 // Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна. Харків, 2004. 21 с.
- 86. Чорноус А.М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівкових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07 // Сумський державний університет. – Суми, 2006. – 37 с.
- 87. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Ткачук А.А. Определение параметров диффузии Ті в Аl: тонкопленочная система Ti/Al // Металлофиз. новейшие технол. – 2002. – Т.24,№1. – С.53-60.
- 88. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of lowtemperature diffusion in multilayer chromium-copper-nickel-gold thin films / M.I. Danylenko, M. Watanable, C. Li et al. // Thin Solid Films. – 2003. – V.444. – P.75-84
- 89. Luby S., Majkova E. Tailoring of multilayer interfaces by pulsed laser irradiation
 // Appl. Sur.Sci. 2005. V.248. P.316 322.
- 90. Авдеев В.М., Васильев М.А., Погорелов Е.А. Особенности ожеисследований ультратонких периодических металлических пленочных структур //Металлофиз. новейшие технол. – 2006.-Т.28, №2.- С.193-200.
- 91.Шпетний І.О. Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co i Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 / Сумський державний університет. – Суми, 2004. – 20 с.
- 92.Пасичный Н.А., Вовк В., Гусак А.М. Модель зародышеобразования фазы Co₂Al₉ на начальной стадии реакционной диффузии в тонкопленочной системе Al/Co // Тонкие пленки в оптике и электронике. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2003.– С. 128 - 132.

- 93. Егоров В.К., Куркин П.В. Применение РОР спектроскопии для излучения диффузии в пленочных структурах // Поверхность. 1995. №5. –С. 84-91.
- 94. Смещение границ растворимости в высокодисперсных металлах / С.П. Чижик, Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева и др. // Металофиз. новейшие технол. – 1994. – Т.16, №10. – С. 61-68.
- 95. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 1. / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996. 1027 с.
- 96.Бібик В.В., Однодворець Л.В., Шпетний І.О. Дослідження методом ВІМС взаємної дифузії атомів у тонко плівковій системі Сг/Fe // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 2006. №9(93). С. 91-95.
- 97. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 2. / Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996. 1022 с.
- 98. Structural and magnetoresistive properties of Co/Cu multilayers / M. Marszalek, J. Jaworski, A. Michalik et al. // J. Magnet. Magn. Mat. 2001. V. 226-230. P. 1735–1737.
- 99. Characterization of Co/Cu multilayers growth by scanning probe microscopy / M. Marszalek, J. Jaworski, J. Lekki et al. // Sur. Scien. – 2002. - V.507-510. – P.346-350.
- 100. Influence of the roughness of the buffer layer on the magnetoresistance of Co/Cu multilayers / M. Marszalek, J. Jaworski, M. Stachura et al.// Phys. stat. sol.(a) 2002. V. 189, № 3. P. 653-658.
- 101. Leven B., Dumpich G. Resistance behavior and magnetization reversal analysis of individual Co nanowires // Phys. Rev. B. –2005.–V.71. P. 064411-1-7.
- 102. Christ A., Zentgraf T., Kuhl J. Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P.125113-1-15.
- 103. Kato S., Kitazawa H., Kido G. Magnetic properties of Ni nanowires in porous alumina arrays // J. Magnet. Magn. Mat.-2004.-V. 272-276 .- P 1666-1667.

- 104. Magnetic and transport properties of electrodeposited nanostructured nanowires
 / B. Doudin, J.E. Wegrowe, S.E. Gilbert et al. // IEEE Trans. on Magnetics. –
 1998. V.34, № 4. P. 968 962.
- 105. Liu R., Chien C.L. Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires // Phys. Rev. B. – 1995. – V.51. – P. 7381 - 7129.
- 106. Bandyopadhyaya S., CahayM. Proposal for a spintronic femto-Tesla magnetic field sensor // Physica E. – 2005. – V. 27. – P. 98-103.
- 107. Magnetoresistance properties of granular nanowires composed of carbon nanoparticle embedded in Co matrix / J. - E. Wergrowe, A. Sallin, A. Fabian et al. // Phys. Rev. B. - 2001. - V.65. - P. 12407 - 12411.
- 108. Spin-mechanical device for detection and control of spin current by nanomechanical torque / P. Mohanty, G. Zolfagharkhani, S. Kettemann et al. // Phys. Rev. B. - 2004. - V. 70. - P. 195301-1-6.
- 109. Bushan B. Springer Handbook of nanotechnology, 2004. 950 p.
- 110. Федосюк В.М., Шварцатер В., Точицкий В.А. Мультислойные CoAg/Ag- и CoNiAg/Ag-пленки и нанопроволоки // Металофиз. новейшие технологии.
 – 2000. – Т.22, №11. – С. 17 - 22.
- 111. Scarani V., Doudin B., Ansermet J. The microstructure of electrodeposited cobalt – based nanowires and it effect on their magnetic and transport properties // J. Magnet. and Magn. Mat. – 1999. – V.205. – P. 241 - 248.
- 112. Богомолов В.Н., Кумзеров В.А. Ультратонкие нити металлов // Физикотехнический институт АН СССР. Преринт. – 1985. – №971. – 59с.
- 113. Wiser N. Non-resistive electron scattering in thin wires // Physica Spirita. –
 1988. V.37, №4. P. 605 607.
- 114. Masden J.T., Giordano N. Localization and electron-electron interaction effects in Pt wires // Phys. Rev. B. – 1985. – V.31, №10. – P.6395-6401.
- 115. Ларсон Д.К. Размерные эффект в электропроводности тонких металлических пленок и проволок // Физика тонких пленок . Т.6. – Москва: Мир, 1973. – С. 97 - 170.

- 116. Sambles J.R., Elsom K.S., Preits T.W. The resistivity of thin wires // J. Phys.: Met. Phys. - 1982. - V.12, №6. - P. 1169 - 1183.
- 117. Пазуха І.М., Проценко І.Ю. Методи отримання та фізичні властивості нанодротів // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2004. – №10(69). – С. 82-92.
- 118. Durcan C., Welland M.E. Size effect in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires // Phys. Rev. B. – 2000. – V.61, №20. – P. 14215 - 14218.
- 119. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to theory of metals // Proc. Phil. Cambr. Soc. – 1938. – V.34, №1. – P.100 -108.
- 120. Mayadas A.F., Shatzkes M. Electrical resistivity model for polycrystalline films: the case of Arbitrane resvection at external surfaces // Phys. Rev. B.: Cond. Matter. – 1970. – V.1, №4. – P.1382 – 1389.
- 121. 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: Вид-во СумДУ, 2008. – 197 с.
- 122. Пазуха И.М., Проценко С.И., Слиненко О.В. Получение медных нанопроводов в корундовых наномембранах // Материалы Харьковской нанотехнологической ассамблеи. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – С. 55-63.
- 123. De Vries J.W.C. Interface scattering in triple layered polycrystalline thine Au/X/Au films (X=Fe, Co, Ni) // Solid State Commun. 1998. V. 65, №3. P. 201-204.
- 124. Carsia P.F., Suna A. Properties of Pd/Au thin films layered structures // J. Appl. Phys. – 1983. – V.54., №4. – P. 2000 -2005.
- 125. Resistivity of Ti/Al multilayered thin films / R. Banerjee, R. Ahuja,
 S. Swaminathan et al. // Thin Solid Films. 1995. V.269. P.29 35.
- 126. Bailey W.E., Wang S.X., Tsymbal E.Yu. Electronic scattering from Co/Cu interfaces: In situ measurement and comparison with theory // Phys.Rev.B. – 2000. – V.61, №2. – P.1330 - 1335.

- 127. Butler W.H., Zhang X.-G. and Nicholson D.M.C. First-principles calculations of electrical conductivity and giant magetoresistance of Co/Cu/Co spin valves // Phys. Rev.B. 1995. V. 52, № 18. P. 13399 13410.
- 128. Giant magnetoresistance from an electron waveguide effect in cobalt-copper multilayers / W.H. Butler, X.-G. Zhang, D.M.C. Nicholson at al. // Phys. Rev. Let. – 1996. – V. 76, № 17. – P. 3216 – 3219.
- 129. Conductance and giant magnetoconductance of Co/Cu/Co spin valves: Experiment and theory / W.H. Butler, X.-G. Zhang, T.C. Schulthess et al. // Phys. Rev.B. 1997. V. 56, № 22. P. 14574 14582.
- 130. Qi Y.-N., Zang S. Crossover from diffusive to ballistic transport properties in magnetic multilayers // Phys.Rev.B. – 2002. – V.66. – P.214407-1 - 214407-8.
- 131. Shprio A., Levy P.M. Resistance across at interface, and that measured far from it // Phys.Rev.B. – 2000. – V.63. – P.014419-1 - 014419-6.
- 132. Проценко С.І., Чорноус А.М. Дослідження і прогнозування тензорезистивних властивостей плівкових систем на основі Сr, Cu, і Sc // Металлофиз. новейшие технол. – 2003. – Т.25, №5. – С.587-601.
- 133. Вплив розсіювання електронів на міжфазній межі на величину коефіцієнта тензочутливості металевих плівок / Є.О. Забіла, Л.В. Однодворець, С.І. Проценко та ін. // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. 2003. №8(54). С.71-78.
- 134. Гитцович В.Н., Семенов В.Г., Сергеев И.А. Изучение структуры интерфейсов и распределение эффективных магнитных полей в сверхрешетках Fe/Cr методом ядерного гамма-резонанса // Поверхность.–2000.– №1. – С. 148-154.
- 135. Ion modification of the magnetotransport properties of Fe/Cr multilayers / M. Kas, M. Toulemonde, J. Jaworski et al. // Mol. Phys. Rep. 2004. V. 40. P.84 89.
- 136. Shinjo T., W. Keune. Mossbauer effect studies of multilayers and interfaces // J. Magnet. and Mag. Mat. – 1999. – V.200. – P. 598-615.

- 137. Auger spectroscopy analysis of interface roughness of Fe/Cr bilayers / M. Marszalek, V. Tokman, S. Protsenko et al. // Vacuum. 2008. V.82, №10. P.1051-1056.
- 138. Гарифуллин И.А., Гарифьянов Н.Н., Салихов Р.И. Структура границ раздела в многослойных пленочных металлических гетероструктурах // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т. 71, №2. С. 280-282.
- 139. Kundu S. Mass dependent surface interface modification of Ag/Co films under controlled ion beam irradiation // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2006. V. 242. P. 542-545.
- 140. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Москва: Атомиздат, 1979. 264 с.
- 141. Гладких Н.Т., Крышталь А.П. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах Си, Ag, Au // ВАНТ. Серия вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.–1998.–Вып. 2(3),3(4).–С. 57-66.
- 142. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 181 с.
- 143. Забіла Є.О., Проценко І.Ю. Методика дослідження тензорезистивних властивостей тонких плівок хрому при відносно малих та великих деформаціях // УФЖ. – 2005. – Т.50, №7. – С. 729 – 736.
- 144. Vionnet S., Maeder Th., Ryser P. Firing, quenching and anneling studies on thick-film resistors // J. Europ. Ceramic Soc. 2004. №24. P. 1889 1892.
- 145. 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. – № 103. – P. 341 – 352 c.
- 146. Ni-Ag thin films as strain-sensitive materials for piezoresistive sensors / H. Chiriac, M. Urse, F. Rusu et al. // Sens. Actuators A., Phys. 1999. № 76. P. 376 380.
- 147. The electromechanical behavior of nichrome (80/20 wt.%) film / I.H. Kazi,
 P.M. Wild, T.N. Moore et al. // Thin Solid Films. 2003. № 433. 337 343.

- 148. Пат. 98073761 Україна, G01B7/16. Чутливий елемент тензодатчика
 / Однодворець Л.В., Проценко С.І., Чорноус А.М. 30031144А; Заявл.
 14.07.1998; Опубл. 15.12.2000, Бюл. №7-11. С. 1.190.
- 149. Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Прроценко С.І. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / За загальною ред. проф. І.Ю. Проценка: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2007. – 264с.
- 150. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. – Москва: ГНТИ, 1963. – 126 с.
- 151. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Джой Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1.- М.: Мир, 1984.- 303 с.
- 152. Черепин В.Т. Ионный микрозондовый анализ. Киев: Наукова думка, 1992. 334 с.
- 153. Holly V., Pietsh V., Baumbach T. High-Resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Heidenberg: HPC, 1999. 149 p.
- 154. Dekhtyaruk L.V., Pazukha I.M., Protsenko I.Yu. Procedure for estimating the contribution of interface scattering of electrons to the specific resistance and the temperature coefficient of resistance of films // Ukr. J. Phys. 2006. V. 51, №7. P. 728-732.
- 155. Пазуха І.М., Проценко С.І. Вплив інтерфейсного розсіювання на електрофізичні властивості плівкових матеріалів // Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка. – 2005. – № 8(80). – С. 148 – 153.
- 156. Вплив деформації та термообробки на електрофізичні властивості багатошарових плівкових систем / Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, С.І. Проценко, І.В. Чешко // Збірник тез Всеукраїнської конференції «ЕВРИКА-2006». – Львів: ЛНУ. – 2006. – С.185.
- 157. Григоренко О.В., Пазуха І.М. Методика визначення внеску інтерфейсного розсіювання електронів у ТКО двошарової плівкової системи // Тези доповідей науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету. Суми: СумДУ. 2005. С. 27.
- 158. Бритова А.Б., Пазуха I М., Проценко І.Ю. Методика визначення впливу зовнішніх і внутрішніх меж поділу на параметри електроперенесення та електрофізичні властивості плівкових матеріалів // Матеріали XI Міжнародної наукової конференції «Фізика і технологія тонких плівок». – Івано-Франківськ. – 2007. – С. 80-81.
- 159. Проценко С.И., Чорноус А.Н. Методика разделения вклада зернограничного и поверхностного рассеяния в величину удельного сопротивления и ТКС металлических пленок // ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 1999. – Т.2, №10. – С.107-109.
- 160. Zang S., Levy P.M. Interplay of the specular and diffuse scattering at interface of magnetic multilayers // Phys.Rev.B 1998. V. 57, №9. P.5336 5339.
- 161. Соломаха В.А., Степаненко А.О., Чорноус А.М. Електрофізичні властивості плівок міді в умовах хімічної взаємодії з газами залишкової атмосфери // ФХТТ. – 2004. – Т. 5, №3. – С. 455-460.
- 162. Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, Р. Гленда. Москва: Советское радио, 1977. – 768 с.
- 163. Vand V. Theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum // Pros. Phys. Soc. – 1943. – N55. – P.222-246.
- 164. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Defect density and electrical properties of vacuum evaporated copper films from annealing studies of electrical resistance // Electrocom. Sci. and Techn. – 1982. – V.9, №3. – P. 171-178.
- 165. Narayandas K., Radhakrishnan M., Balasubramanian C. Dependence of defect density and activation energy on deposition rates in copper films // J. Mater Sci. - 1981. - V.16, №2. - P. 548-552.
- 166. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. – Киев: Наук. думка, 1965. – 807 с.
- 167. Структурно-фазовий стан і стабільність інтерфейсів двошарових плівкових систем / Л.В. Однодворець, С.І. Проценко, І.М. Пазуха, В.А. Соломаха,

I.В. Чешко // Материалы Харьковской нанотехнологической ассамблеи-2008. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008. – С. 55-63.

- 168. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем / С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко // Успехи физики металлов. – 2007. – Т. 8, №4. – С. 247-278.
- 169. Структура і електрофізичні властивості двошарових плівок Со/(Au, Ag, Cu) та Cu/Cr / Є. Майкова, С.І. Проценко, І.М. Пазуха, І.Ю. Проценко, І.В. Чешко // Матеріали конференції «Нанорозмірні системи. Будова, властивості, технології».– Київ: Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ. – 2007. – С. 372.
- 170. Influence of interface scattering on electrophysical properties multilayer film systems / D. Velykodnyj, M. Marszalek, I. Pazykha, I. Protsenko, O. Synashenko // Матеріали 8-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах». Харьков: ХНУ ім. В.Н. Каразіна. 2007. С. 80.
- 171. Кореляція між структурно-фазовим станом і електрофізичними властивостями плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів / О.В. Синашенко, І.М. Пазуха, І.Ю.Проценко, І.В. Чешко // Матеріали конференції «Сучасні проблеми фізики твердого тіла». – Київ. – 2007. – С. 158.
- 172. Слізаренко Д.К., Пазуха І.М. Вивчення електрофізичних властивостей плівкових систем на основі Ag i Cu // Тези доповідей науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізикотехнічного факультету. – Суми: СумДУ. – 2008. – С. 94-95.
- 173. Microsensor coupling magnetostriction and magnetoresistive phenomena
 / T. Duenas, A. Sehrbrock, M. Lohndorf et al. // J. Magn. Magn. Mater.- 2002.№ 242-245.- P. 1132-1135.
- 174. Lichtenwalner D.J., Hydrick A.E., Kingon A.I. Flexible thin film temperature and strain sensor array utilizing a novel sensing concept // Sens. Actuators A. – 2007. – V. 135. – P. 593-597.

- 175. Бібик В.В. Формування фазового складу та електрофізичних властивостей плівкових систем Ni/Fe та Cr/Fe: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07 // Сумський державний університет. – Суми, 2008. – 22 с.
- 176. Пазуха І.М., Проценко І.Ю. Чутливі елементи датчика тиску на основі плівок Сr і Сu або Fe // Вісник СумДУ. Серія: фізика, математика, механіка. 2008. №2. С. 82-87.
- 177. Ісаєв О.В., Пазуха І.М. Використання плівкової системи Си/Сг як чутливого елементу датчика тиску // Тези доповідей науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів фізико-технічного факультету. – Суми: СумДУ. – 2008. – С. 97.
- 178. Великодный Д.В., Проценко С.И., Проценко И.Е. Тензоефект в двухслойных пленках Си/Сг и Fe/Си // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 37-42.
- 179. AES studies of diffusion processes in Cu/Fe multilayers / O. Synashenko, Y. Zabila, M. Marszalek, K. Marszalek, I. Pazukha, I. Protsenko // XLII Zakopane school of physics international symposium. 2008. P.43.
- 180. Однодворец А.В., Проценко С.И., Салтикова А.И. Электрофизические свойства двухслойных пленок Си/Сг в условиях взаимной диффузии атомов // Металофиз. новейшие технол. -1999. – Т.21, №8. – С.71-74.
- 181. Кинетика механического сплавления в несмачивающейся системе Cu₅₀Cr₅₀/ В.В. Чердынцев, С.Д. Калошкин, В.Н. Сердюк и др. // ФММ. – 2004. – Т. 97, №4. – С. 71.
- 182. 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.
- 183. Особенности эволюции фазового состава при механическом сплавлении композиции Fe_{86,5}Cu_{13,5} / В.В.Чердынцев, С.Д. Калошкин, Сердюков В.Н. и др. // Физ. мет. металловед. – 1996.– Т. 18, №11. – С. 17.
- 184. X.F. Jin. Morphology and magnetic structure of Fe/Cu(100) // Journal of Physics
 D: Applied Physics. 2002. V. 35. P. 2332-2338.

- 185. Interlayer exchange coupling in asymmetric Fe(110)/Cu/Fe(110) thin films studied by Brillion light scattering / G. Gubbiotti, Albini L., Carlotti G., Montecchiari A. et al. // Surface Science. – 2001. – V. 482-485. – P. 970-975.
- 186. Structure and mechanical properties of Cu-Ag nanocomposite films / F. Misjak,P.B. Barna, A.L. Toth et all. //Thin Solid Films.-2008.-V.516 P. 3931-3934.
- 187. Бібік В.В., Пазуха І.М., Проценко І.Ю. Дифузія і фазоутворення в нанокристалічних плівкових системах на основі Со і Си та Fe і Cr // Материалы Харьковской нанотехнологической ассамблеи-2008. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008. – С. 219-226.
- 188. Amorphous Cu-Ag films with high stability / I. Reda, J. Hafner, F. Pongratz et al. // Phys. Status Solidi, A. 1982. V. 72. P. 313-324.
- 189. Sheng H.W., Wilde G., Ma E. The competing crystalline and amorphous solid solutions and supersaturated Ag-Cu // Acta Mater. 2002.–V.50. P. 475-488.
- 190. Chen H., Zuo J.-M. structure and phase separation of Ag-Cu alloy thin films // Acta Mater. – 2007. – V.55. – P. 1617-1628.
- 191. Проводимость двухслойных моно- и поликристаллических слоев металла в условиях взаимной диффузии / Л.В. Дехтярук, И.М. Пазуха, С.И. Проценко, И.В. Чешко // ФТТ. – 2006. – Т. 48(10). – С. 1729-1739.
- 192. Дехтярук Л.В., Колесниченко Ю.А. Влияние взаимной диффузии на электропроводность двухслойных металлических пленок // ФММ. – 1993. – Т.75, Вып.21. – С.21-30.
- 193. Сидоренко С.И. Диффузионное формирование структуры и физических свойств металлических вакуумных конденсатов сложного состава: Автореф. дис... д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.07/ИПМ. Киев, 1987. 48 с.
- 194. Зависимость коэффициента диффузии в малых частицах от их размера
 / С.И. Богатыренко, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь и др. // ФММ. 2002. Т.66, №1. – С.120-123.
- 195. Исаков М.Г., Карпельев В.А. Аномальный массоперенос в окрестностях границы раздела двух металлических сред // ФТТ. 2001. –Т.43, Вып.3 С. 563-568.

- 196. Назаров А.А. Зернограничная диффузия в нанокристаллах при зависящем от времени коэффициента диффузии // ФТТ. – 2003. – Т.45, Вып.6. – С. 1112-1114.
- 197. Волкова Р.П., Палатник Л.С., Пугачев А.Т. Резистивный метод исследования низкотемпературной зернограничной диффузии в двухслойных поликристаллических пленках //ФТТ. – 1982. – Т. 24, № 4. – С.1161-1165.
- 198. Дифузійні процеси в полікристалічних двошарових плівкових системах на основі металів / В.В. Бібік, Т.М. Гричановська, М. Маршалек та ін.// Металофиз. новейшие технол. 2006. Т. 28, №6. С. 707-715.