# MATEMATYKA-FIZYKA z. 22

SŁAWOMIR KOŃCZAK

STRUKTURA CIENKICH WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH STOPÓW METALI I JEJ ZWIĄZEK Z ICH WŁASNOŚCIAMI ELEKTRYCZNYMI NA PRZYKŁADZIE STOPU F8-Cr

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 375 – GLIWICE 1973

# POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE



P.3359/43

SŁAWOMIR KOŃCZAK

# STRUKTURA CIENKICH WARSTW DWUSKŁADNIKOWYCH Stopów metali i jej związek z ich własnościami Elektrycznymi na przykładzie stopu fe-cr

PRACA HABILITACYJNA Nr 126

GLIWICE 1973

# REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

# Iwo Pollo

# REDAKTOR DZIAŁU

Czesław Kluczny

# SEKRETARZ REDAKCJI

Helena Ogrodnik

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej Gliwice, ul. Kujawska 2

 Naki. 50+174
 Ark. wyd 4,32
 Ark. druk. 5,8
 Papier offsetowy kl. III, 70×100, 70 g

 Oddano do druku 11. 6.1973
 Podpis. do druku 10. 5 1973
 Druk ukończ. w czerwcu 1973

 Zam. 846
 8 6.1972
 M-23

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

# SPIS TRESCI

I. WSTĘP	5
A.I.2. Teorie odparowywania stopów	7
II. MODEL WARSTWY STOPOWEJ	5
II.1. Zjawiska kondensacji par na podłożu	8
II.2. Najnowsze teorie statyspyczne opisujące zjawiska kon- densacji par na podłożu	16
II.3. Wnioski	20
III. WYBRANE METODY BADANIA STRUKTURY CIENKICH WARSTW	22
III.1. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna i fluorescencyjna	25
III.1a. Metoda dyfrakcyjna prześwietleniowa	26
III.1b. Metoda dyfrakcyjna odbiciowa	27
III.1c. Rentgenowska analiza fluorescencyjna	29
III.id. Analiza elektronami powolnymi L.E.E.D	30
IV. WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE CIENKICH WARSTW	31
IV.1 . Wprowadzenie	31
IV.2 . Transport w warstwach jednorodnych	31
IV.2a. Postać funkcji f(k,r,t) dla cienkiej warstwy	32
IV.2b. Gęstość obsadzenia stanów izoenergetycznych dla cien- kiej warstwy	39
IV-2b.a. Klasyczny efekt wymiarowy	39
IV.2b.b. Kwantowy efekt wymiarowy	40
IV.2c. Gęstość prądu i rezystancja kwadratowa	42
IV.3. Przewodnictwo cienkich warstw wysepkowych	48

Str.

# Str.

IV	.4.	Siła termoelektryczna dla cienkich warstw STE	50
IV	•5•	Temperaturowy współczynnik rezystancji - TWR	54
IV	.6.	Zjawisko Halla	55
IV	•6a•	Spontaniczny efekt Halla	57
IV	.6b.	Ruchliwość Halla	60
В	-	Wyniki badań cienkich warstw stopów Fe-Cr o różnych składach procentowych	61
B•2	I.	Omówienie przygotowania próbek do badań	61
B	II.	Wyniki badań metodami analizy rentgenowskiej	63
		B.II.1. Badania strukturalne	63
		B.II.2. Analiza fluorescencyjna	6E
B•1	III.	Wyniki badań własności elektrycznych	69
		B.III.1. Pomiaryrezystancji na kwadrat R <sub>C</sub>	69
		B.III.2. Pomiary siky termoelektrycznej SFE	72
		B.III.3. Pomiary temperaturowego współczynnika rezy- stancji TWR	74
		B.III.4. Wyniki pomiarów oporności Halla i współczyn~ ników Halla	75
		B.III.5. Wyniki obliczeń ruchliwości Halla	81
Podsun	nowan	ie	82
Podzię	kowa	nie	85
Append	lix 1	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	86
Append	lix 2	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	87
Append	lix 3	••••••••••	87
Stresz	czen	ia	89
LTTER	TURA	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	91

#### I. WSTEP

#### I.i. Zastosowanie cienkich warstw

Dziedzinami, w których cienkie warstwy, dzięki różnym ciekawym włąściwościom fizycznym, szczególnie znajdują zastosowanie praktyczne, są mikroelektronika i optyka.

W obecnej chwili szersze zastosowanie praktyczne w produkcji mikroelektronicznych układów scalonych znalązły warstwy grube oraz półprzewodnikowe obwody scalone, ale wysoką czystość, z jaką spotykamy się przy produkcji cienkich warstw ze względu na wysoką próźnię, stąwia szerokie perspektywy przed cienkimi warstwami jako mikroelementąmi przyszłości.

Spotykamy również i cienkowarstwowe elementy bierne takie jak rezystory, kondensatory i ścieżki przewodzące, istnieją już daleko zaawansowane prace nad otrzymaniem cienkowarstwowych elementów czynnych, wśród których na szczególną uwagę zasługują tranzystory polowe. Kierunek rozwoju technologii jest taki, że będzie można w jednym cyklu wykonać cały cienkowarstwowy układ scalony, co w parze z rozwojem techniki wysokiej i ultrawysokiej próżni pozwoli wykonywać w dużych pojemnikach większą ilość obwodów równocześnie.

W przypadku produkcji cienkowarstwowych ścieżek rezystywnych szczególne zastosowanie znalazły stopy metali, spośród których warto wymienić NiCr (nichrom). Dobra przyczepność do podłoża, łatwość odparowania, dostępność w postaci litej, duża trwałość - to niektóre z tych czynników, które ten właśnie stop wysunęły jako jeden z najczęściej stosowanych.

W pracy [25] stwierdzono podobnie ciekawe własności w cienkich warstwach stopu FeCr18 (Baildonal). Warto więc przeanalizować wpływ, jaki wywiera dobór technologii wytwarzania cienkich warstw stopowych na

zmianę ich własności fizycznych, a przede wszystkim na odtwarzalność struktury materiału litego, z czym związana będzie powtarzalność wykonanych warstw.

W obecnym okresie rozwoju techniki odpowiednią rangę zyskała dziedzina zwana technologią, bez której trudno wyobrazić sobie prawdziwy rozwój między innymi mikroelektroniki. Badania analizujące różne technologie wytwarzania korzystają z takich dziedzin nauki, jak krystalografia wraz z analizą rentgenowską i elektronową, termodynamika fenomenologiczna i molekularna, fizykochemia z kinetyką oraz z całego szeregu fizycznych badań podstawowych. Wnioski wynikające z tak dobranego kompletu badań stanowią dla technologa receptę jak i w jakich warunkach należy tworzyć żądane elementy [82].

Niniejsza praca ma za zadanie opisać pewne podstawowe badania,jakie powinno się prowadzić przy ocenie cienkich warstw stopów metali oraz teoretyczne próby wyjaśnień występujących własności strukturalnych i elektrycznych, jak i próbę powiązania ze sobą tych własności. Jako przykład wybrano cienkie warstwy stopu Fe<sup>C</sup>r o różnych składach procentowych ze względu na pewne ciekawe własności tego stopu. Stop Fe<sup>C</sup>r jest substytucyjnym roztworem stałym, w którym atomy chromu zajmują miejsca atomów żelaza, jest to więc tak zwany roztwór of żelaza.

Jednak przy zawartości 43% - 50% Cr w Fe może w tym stopie powstać odmienna struktura tetragonalna zwana fazą  $\mathcal{O}$  (patrz appendix 3). Faza  $\mathcal{O}$  jest fazą o strukturze kubicznej przestrzennie centrowanej. Interesującym wydaje się więc czy potrafimy, stosując odpowiednio przewidzianą technologię, odtworzyć w cienkiej warstwie struktury materiału litego oraz czy uda się to wykryć, stosując dobrane metody analizy bezpośredniej i pośredniej.

W pracy ograniczono się do badań struktury metodami bezpośrednimi oraz do analizy pośredniej, do której zaliczono badania najciekawszych własności elektrycznych takich jak:

rezystancji warstwy kwadratowej  $R_{\Box}$ , siły termoelektrycznej, normalnego i spontanicznego współczynnika Halla oraz temperaturowego współczynnika rezystancji.

b

Na pewno lista badań nie jest tym samym zamknięta, bowiem można by było prowadzić jeszcze badania własności magnetycznych, ale nie mają one związku z zastosowaniem warstw dla elektronicznych układów scalonych, a byłyby ciekawe przy próbach stosowania warstw do elementów pamięciowych czy logicznych, co stanowi odrębną dziedzinę badań cienkich warstw i nie wydaje się konieczne ich opisywanie w tej pracy.Badania te były częściowo prowadzone w pracach [16],[25],[61],[73]. W pracy [25] próbowano przedstawić związek pomiędzy własnościami magnetycznymi a elektrycznymi cienkich warstw stopu baildonal.

# I.2. Teoria odparowywania stopów

W pierwszej fazie należy zastanowić się nad problemem łatwości odparowywania stopów dwuskładnikowych oraz nad możliwością ich odtworzenia w cienkiej warstwie. Teoria odparowania stopów jest oparta na wywodach Dushmanna [13], [22], który wykazał, że prawo Roulta można stosować do ciśnień parcjalnych składników stopów.

Wychodząc z równania Langmuira dla ilości masy wyparowanej z /jednostki powierzchni w jednostce czasu w kierunku chłodnej ściany [41]

$$A = \beta P(\frac{M}{T})^{1/2}, \qquad I.1$$

gdzie

B - stała materiałowa

- P prężność pary nasyconej danego materiału
- M masa molowa
- T temperatura parującej substancji

oraz korzystając z warunku, że

"Aby stop dwuskładnikowy odparowywał równocześnie - to stosunek ilości odparowywujących mas A(a) i A(b) winien być proporcjonalny do stosunku koncentracji masowej (wagowej) poszczególnych składników w materiale litym W, i W<sub>R</sub> [22]". Po wprowadzeniu do równania I.1 koncentracji masowej otrzymujemy dla danej temperatury parowania wyrażenie na stosunek ilości odparowywujących mas

$$\frac{A(a)}{A(b)} = \frac{W_{a} P_{ma}}{W_{b} P_{mb}} \left(\frac{b}{M_{a}}\right), \qquad I-2$$

gdzie P i P są prężnościami par danego materiału w stanie czystym w danej temperaturze.

Holland nazwał takie stopy dwuskładnikowe, które spełniają warunek  $A(a) / A(b) \approx 1$ , stopami trwałymi, tzn. takimi, dla których kondensacja na podłożu zależy jedynie od składu procentowego par materiału i tych stopów nie można rozdzielić z fazy gazowej drogą destylacji. Dane do równania (I.2) zawiera tablica 1 w appendiksie 1.

Stosunki A(a) / A(b) dla stopów FeCr i NiCr przedstawiono w tablicy 2 w appendiksie 1. Chcąc mieć większą pewność, czy użyte stopy można zaliczyć do stopów trwałych, należy zwrócić uwagę na to, aby promienie atomowe składników stopu oraz struktura jaką tworzą poszczególne składniki były takie same lub bardzo do siebie zbliżone [23]. Wykresy faz i promienie atomowe niektórych składników stopów podane są w appendiksie 2 i 3.

#### II. MODEL WARSTWY STOPOWEJ

#### II.1. Zjawiska kondensacji par na podłożu

Na podłożu zachodzą procesy kondensacji, które są procesami kinetycznymi związanymi z tworzeniem się z upływem czasu odpowiednich zarodzi. Zjawisko tworzenia zarodzi stymulują różne czynniki jak: ciśnienie par w strumieniu atomów padających na podłoże, ciśnienie par w utworzonej zarodzi, temperatury par i podłoża [81]. [82].

Problem kondensacji par na podłożu nie został dotychczas jednoznacznie rozwiązany a istnieją tylko różne teorie, próbujące w sposób bardziej lub mniej przybliżony to zagadnienie opisać [82]. W ogólnym zarysie problem polega na określeniu rodzaju zarodzi, jej wielkości oraz wielkości energii potencjalnej zarodzi, co decyduje o jej trważości.

Proces osadzania się par odparowywanego metalu na podłożu zachodzi w parze przesyconej. Pojedyncze atomy trafiają w podłoże, po którym migrują, i z którymi związane są energią adsorpcji  $E_A$ . W czasie migracji atom może spotkać (ale nie musi) atom sąsiedni, z którym utworzy względnie trwałą zarodź. Czas pobytu pojedynczego atomu na podłożu jest bardzo krótki. Wg Waltona [77] obliczamy go następująco:

$$T_A = T_0 \exp\left(\frac{E_A}{kT}\right),$$
 II.1

gdzie

$$T_0 \cong \frac{1}{N_0} = 10^{-13} [s]$$

- E<sub>A</sub> energia adhezji do podłoża atomu, która dla większości metali osadzonych na podłożu szklanym wynosi 3 . 10<sup>-5</sup> J/cm<sup>2</sup>,
- k stała Boltzmana
- T temperatura podłoża
- To częstość Debay'a.

Jeżeli atom spotka się na podłożu z drugim, to skutkiem wzajemnych oddziaływań, które są typu Londona - Keesoma [41], [47], [62], o energii wzajemnych oddziaływań "E<sub>B</sub>", utworzy się para atomów, które wg kinetycznej teorii powstawania warstwy [82] stanowi zaródź pod powstanie quasi trwałego agregatu. Agregat ten składa się z "i" - atomów. Czas istnienia agregatu składającego się z "i" atomów podany jest wzorem [83]

$$T_i = T_o \exp\left[\frac{\Delta E_i + E_{aid}}{kT}\right],$$
 II-3

gdzie

AE, - energia potrzebna, aby z agregatu składającego się z "i" atomów wyrwać pojedynczy atom (ten majsłabiej związany)

B<sub>ad</sub> - energia aktywacji dla dyfuzji powierzchniowej atomów.

- δ. szybkość rozpadu agregatu
- λ. szybkość nakładania agregatu,

które można opisać następująco:

Ilość atomów, które w sekundzie odparowują z agregatu kulistego o powierzchni "S<sub>i</sub>" złożonego z "i" atomów zwana jest szybkością rozpadu i wyrażona jest związkiem [83]

$$\delta_{i} = S_{i} K_{i} \left[ S^{-1} \right], \qquad \text{II.4}$$

gdzie:

$$K_{i} = \frac{P_{i}}{\sqrt{2\pi m kT}} = \frac{P_{\infty}}{\sqrt{2\pi m kT}} \exp\left[\frac{26}{r_{i}} \frac{V_{0}}{r_{i}}\right] \qquad II.5$$

P. - ciśnienie par w agregacie złożonym z "i" atomów

 $P_{\infty}$  - ciśnienie par w stanie równowagi kondensatu w danej temperaturze T. Można tu przyjąć wartości  $P_m$ z tab. 1

67 - napięcie powierzchniowe

$$V_{o} = \frac{V_{m}}{L_{o}} = \frac{W_{m}}{QL_{o}} - objętość atomu$$

M - masa atomowa

ρ - gęstość materiału zarodzi

L - liczba Loschmidta

r. - promień agregatu.

Odpowiednio liczba atomów, która z pary przesyconej o ciśnieniu p w ciągu sekundy trafia w agregat o powierzchni S<sub>i</sub>, składający się z "i" atomów, zwana jest szybkością nakładania

$$\lambda_{i} = S_{i} l_{i} [S]^{-1}, \qquad II.6$$

gdzie

$$l_{i} = \frac{P_{i}}{\sqrt{2 \, \text{T m kT}}} = \frac{P_{\infty}}{\sqrt{2 \, \text{T m kT}}} \exp\left[\frac{2 \, 6_{1} \, V_{0}}{r^{*} \, \text{kT}}\right], \qquad \text{II.7}$$

gdzie

r\* - promień agregatu krytycznego.

W szeregu pozycjach literaturowych podaje się za Waltonem [54],[77] równanie promienia zarodzi krytycznej wyliczone na drodze rozważań termodynamicznych i wynikające z takiego stanu zarodzi, dla którego jego energia swobodna wyrażona w funkcji "r" przechodzi przez maximum. Przy tym założeniu promień zarodzi krytycznej wyraża się następująco:

$$r^{*} = \frac{2(a_{1} \sigma_{1} + a_{2} \sigma_{2} + a_{2} \sigma_{3})}{3 a_{3} \Delta F_{v}}, \qquad \text{II-8}$$

gdzie

a<sub>1</sub>,a<sub>2</sub>,a<sub>3</sub> - są stałymi podanymi dla zarodzi o kształcie kulistym, przez które mnożymy napięcia powierzchniowe dla odpowiednich powierzchni styku zarodzi z:

$$- \text{pod} \text{lożem} = \pi$$

a<sub>3</sub> - cząsteczkami materiału, z którego również pochodzi zaródź = 2/3I

- O<sub>2</sub> napięcie powierzchniowe na powierzchni rozdziału
   agregat podłoże
- $\tilde{\mathbf{6}_3}$  jest napięciem powierzchnicwym podłoża i dla szkła za [43] przyjmujemy  $\tilde{\mathbf{6}_3}$  = (0,25-0,36).10<sup>-4</sup> J/cm<sup>2</sup>, przy czym najczęściej przyjmuje się  $\tilde{\mathbf{6}_3}$  = 0,3.10<sup>-4</sup> J/cm<sup>2</sup>

Dla większości metali możemy przyjąć [42], [54]

$$\Delta F_{v} \simeq -1$$
 J/cm<sup>3</sup>  $\frac{\partial (\Delta F_{v})}{\partial T} \simeq 10$  J/ [cm<sup>3</sup> grad]

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -0.5 \cdot 10^{-7} \text{ J/ } [\text{cm}^3 \cdot \text{grad}],$$

gdzie

6 - obliczamy wg następującego wzoru [54] :

$$G_2 = G_1 + E_{ad}$$

Obliczenie r opiera się na pewnych założeniach upraszczających, z których na pewno najbardziej kontrowersyjnym jest założenie stanu stacjonarności [82], [85].

Wartości O<sub>1</sub> O<sub>2</sub>, r\* dla żelaza, niklu i chromu podane są appendiksie 2 w tablicy 3.

Rozmiar ziaren zależy od tego czy Or\*/OT jest dodatnie czy ujemne. Jak wykazano w pracach [42] [54], dla większości metali na podłożu szklanym ta zależność jest dodatnia, czyli ze wzrostem temperatury rośnie wielkość zarodzi krytycznej.

Ten sposób obliczania promienia zarodzi krytycznej opiera się na rozważaniach fenomenologicznych, których cechą jest budowa teorii w oparciu o wprowadzania takich czy innych współczynników (patrz wzór II-8), jak i na rozpatrywaniu jedynie stanów końcowych.

Dzisiejsze teorie opisujące oddziaływania wielu cząstek zarzucają, i słusznie, teoriom fenomenologicznym to, że swoje wyniki opierają na dowolnym doborze stałych. Cała trudność polega bowiem na uzasadnieniu, że stała powinna mieć taką a nie inną wartość.

Obecne teorie starają się korzystać przede wszystkim z praw statystyki, która lepiej odtwarza procesy sachodzące przy dużej liczbie cząstek. Dlatego w dalszych rozważaniach zostaną pokrótce przedstawione inne teorie kondensacji par na podkożu nie korzystające z wniosków wynikających z wzoru II-8.

Obliczenie szybkości nakładania i rozpadu nie jest dla agregatów cienkowarstwowych sprawą prostą, możną tu jedynie posłużyć się pewnymi przybliżeniami, które uczynili (Walton, Zinemeister, Lewis) [7][8], [8],[85]. Zależność szybkości nakłądania i rozpadu agregatu od liczby atomów w danym agregacie przedstawia wykres na rys. 1,

gdzie i\* - jest liczbą atomów tworzących tzw. zaródź krytyczną.



Rys. 1. Wykres zależności szybkości tworzenia i szybkości rozpadu zarodzi od ilości atomów [82]

Za zaródź krytyczną uważamy taką zaródź, w której ciśnienie par  $P_i^{\mp}$  jest w równowadze z ciśnieniem par otaczających zaródź.  $\left[P^{\mp} = S \cdot P_{oo}\right]^{\dagger}$  (S - przesycenie).

Za nietrwały zakres podkrytyczny uważa się zakres i<br/> < i oraz  $\delta_i>\lambda_i$ i stan ten nie sprzyja utworzeniu agregatu.

Za quasi trwały zakres nadkrytyczny uważa się zakres dla  $i > i^*$  oraz  $\lambda_i > \delta_i$ , ten stan sprzyja tworzeniu się agregatu. Zaródź uważa się za stabilną gdy  $i \gg 1^*$ . Wtedy  $\delta_i$  można pominąć w porównaniu z  $\lambda_i$  jako

bardzo małe. Dla tak dużych zarodzi nadkrytycznych jedyną rolę odgrywa więc nakładanie i stan ten nazywamy czystem wzrostem. Dla "i" mało różnych od "i" należy uwzględnić zjawiska odparowywania wtórnego i wtedy charakter powstającej struktury zależy od warunków, w jakich zachodziła kondensacja par na podłożu. Kąt pod jakim się przecinają obie krzywe zależy od i\* . Gdy zaródź krytyczna zawiera mało atomów, wtedy kąt ten jest duży, a tym samym łatwiej można osiągnąć stan nadkrytyczny. W teorii kondensacji cienkich warstw czyni się więc pewne założenia, co do wielkości zarodzi krytycznej i tak wg Waltona [77] przyjmuje się i\* < 5. Jest to stan dużego przesycenia, w którym bardzo szybko spełnione są warunki dla powstawania stabilnych zarodzi.

Opis procesów kondensacji par na podłożu jest w zasadzie, jak już wspomniano wyżej, bardze skomplikowany. Obecne teorie opisujące te zjawiska wykorzystują kombinację dwu dziedzin a mianowicie termodynamiki i kinetyki. We wzorach ujmujących procesy kondensacji stoją takie wielkości termolynamiczne, jak prężność par w małych kroplach oraz praca potrzebna do utworzenia zarodzi.

Jako wielkość kinetyczną dodaje się dodatkowo szybkość tworzenia zarodzi J  $\left[ cm^{-2} S^{-1} \right]$  służącą do obliczania liczby tworzących się zarodzi. Sens fizyczny wielkośći "J" jest charakteru statystycznego i został on opisany przez Zinsmeistra w pracy [82], a oparty jest na statystycznych rozważaniach Frenkla.

Wg Zinsmeistra czynnik kinetyczny J jest prawdopodobieństwem przejścia z jednego agregatu do drugiego. Można go opisać następującym wzorem: [81]

$$\frac{a_{ni}}{dt} = \lambda_{i-1} n_{i-1} - (\lambda_i + \delta_i)n_i + \delta_{i+1} n_{i+1} = J_{i-1/2} - J_{i+1/2}$$

### gdzie

n<sub>i</sub> - liczba atomów na podłożu w i-tej warstwie atomowej. Dla omówienia procesów kondensacji atomów na podłożu najprościej rozpatrzyć stan stacjonarny względnie stan równowagi. Wprowadzamy najpierw pojęcie koncentracji stanu równowagi N<sub>i</sub> = n<sub>i</sub> i zakładamy, że w stanie stacjonarnym [82]

$$J_{1+1/2} = J_{2+1/2} = \cdots \qquad J_{1+1/2} = J_{c}$$
 II.10

Zgodnie z rozkładem statystycznym Maxwella Boltzmanna można napisać, że

$$\frac{N_{1}}{N_{0}} = \left(\frac{N_{1}}{N_{0}}\right)^{2} \exp\left[\frac{E_{1}}{kT}\right]$$
 II.11

dla i < 5

- No jest liczbą miejsc na powierzchni podłoża, na której mogą kondensować atomy
- E<sub>i</sub> jest energią potencjalną, która powstaje w układzie złożonym z "i" atomów tworzących pojedyńczy agregat.

Sens tej energii jest taki, że jeżeli energią wiązania 2 atomów jest  $E_B^i$  i gdy w agregacie jest  $x_i^i$  - takich wiązań, to energia wszystkich wiązań będzie  $X_i^i \cdot E_B^i$ . W tym miejscu należy podkreślić, że za Londonem przyjęto tu addytywność energii wzajemnych oddziaływań. Jak to wykazał między innymi J. Wojtala [76], w przypadku wiązań dwuatomowych, takie założenie jest słuszne. Jednak gdy przyjmuje się wiązania np. trójatomowe, to wielkość energii oddziaływań wzajemnych zależy również i od układu atomów w tym wiązaniu, czyli od cosinusów kierunkowych, które występują w drugim przybliżeniu rozwiązań na energię. W takim przypadku prostej addytywności nie można przyjąć, a więc  $x_i^i E_B^i$  jest energią agregatu, ale z pewnym przybliżeniem.

Zgodnie z tą teorią wkład do nieaddytywności sięga 20% w przypadku niektórych idealnych struktur kubicznych najgęstszego upakowania np. gazów szlachetnych. Chcąc jednak uwzględnić wkład nieaddytywności napotykamy na bardzo duże trudności rachunkowe, które każą raczej ograniczać ilość atomów w agregacie do mniej jak pięciu,natomiast założenie, że i = 2 wydaje się obecnie jedynie możliwym do przyjęcia. Rozpatrując wiązania metaliczne należy podkreślić, że kilka atomów metalu, tworzących to wiązanie, na skutek nakładania się na siebie powłok elektronowych przestaje być samodzielnymi centrami sił, a raczej cały układ staje się swego rodzaju nowym centrum oddziaływań [76].Dlatego dla zjawisk kondensacji par metali na podłożu trzeba raczej za centrum oddziaływań uważać zaródź czy trwały agregat o swoistej energii potencjalnej, przy czym nie ma wtedy sensu mówić o addytywności oddziaływań poszczególnych atomów wchodzących w skład agregatu czy też zarodzi. Wyjątkiem od tego może być znowu założenie, że zaródź składa się z jednego, a co najwyżej dwóch atomów. Takie założenia wynikające tylko z innych trudności rachunkowych uczynił również i Zinsmeister [82].

Poprowadzimy więc opierając się na powyższych założeniach dalsze nasze rozważania. Jeżeli po utworzeniu agregatu h atomów zajmuje miejsce na podłożu i pozostaje bez ruchu, a do podniesienia z podłoża jednego z atomów tego agregatu potrzeba mu dostarczyć energię adhezji E, wtedy energia potencjalna agregatu jest równa

Wykorzystując wzory II.8 i II.9 oraz postawione przy wzorze "II.9" założenia, możemy przeliczyć wartość J dla stanu stacjonarnego i nie dużych zarodzi i<sup>®</sup> 22

$$J_{0} = q N_{0} a_{0}^{2} \left[ \frac{q T_{0}}{N_{0}} \right]^{1} \exp \left[ \frac{(i^{*} + 1) E_{A} + E_{1}^{*} - E_{A}}{kT} \right], \quad \text{II.13}$$

gdzie

q = Ni - szybkość naparowywania a - stała sieciowa.

# II.2. <u>Nainowsze teorie statystyczne opisujące zjawiska kondensacji par</u> na podłożu

Wprowadzimy nowe pojęcie - "czynnik zderzeń "w"". Dla danego agregatu np. dla 1 będziemy oznaczać go przez w<sub>11</sub>. i sens fizyczny tego czynnika jest następujący: Jeżeli koncentracja atomów uderzających w dany agregat będzie n<sub>1</sub>, przekrój czynny agregatu wystawiony na strumień par padających na podłoże będzie  $S_1 = \frac{1}{4} \cdot a_1^2$ , a szybkość parownania będzie równa q, wtedy szybkość nakładania będzie równa [8]:

$$\lambda_{i} = n_{1} W_{1i} = qS_{i}$$
 II.14

Wzór II.14 może służyć do obliczania szybkości nakładania bowiem za Waltonem [77]

$$W_{11} = \frac{W_{11}}{2} (1 + \frac{a_1}{a_0})$$
 II.15

oraz

gdzie

a<sub>1</sub> - średnica agregatu a<sub>1</sub> - stała sieciowa.

W dotychczasowych rozważaniach różni autorzy [77], [82], rozwiązywali problem szybkości tworzenia się agregatów i dalej cienkiej warstwy zakładając przeważnie stan równowagi, tzn. J = 0, wtedy zgodnie z równaniem II.9 nie mą wzrostu koncentracji pojedynczych atomów na podłożu n<sub>i</sub> = 0, a następuje jedynie wzrost agregatów.

Warto wspomnieć jeszcze o pewnych pracach głównie Zinsmeistera [83], [84],[85], który rozszerzył teorię na stan stacjonarny J = const, tzn., że istnieje stacjonarny wzrost warstwy przez stacjonarny wzrost agregatów. W tym miejscu przyjęto wspomniane już uproszczenia, a to głównie, że i = i czyli, że już pojedynczy atom stanowi zaródź. Wprowadźmy dodatkową funkcję

 $G = G(t)_{p}$ 

gdzie

G(t) jest zmianą koncentracji w cząsie, agregatów tworzących się na podkożu [85] co

$$G(t) = \sum_{i=2}^{\infty} n_i(t) = \frac{1}{2} \int_0^1 n_i^2 dt$$
 II.16

zależność n(t) i G(t) przedstawiono na dwóch teoretycznych wykresach policzonych przez Zinsmeistra [85] rys. 2,3. Wykresy te składają się z 3 części przedzielonych liniami przerywanymi wzgl. przerywanymi kropkami (podział autora). (rys. 2.3).



Rys. 2. Wykres zależności koncentracji pojedynczych atomów n i gęstości agregatów na podłożu n = = G(t) w funkcji czasu dla q = = 10<sup>15</sup> [cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>], w = 2.10<sup>-3</sup> [om<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] [82]

Rys. 3. Wykres zależności koncentracji pojedynczych atomów n i gęstości agregatów na podłożu n= = G(t) w funkcji czasu dla q = = 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, w = 2.10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] [82]

W części pierwszej widzimy szybki wzrost koncentracji atomów z nieliniowym wzrostem koncentracji agregatów.

W części drugiej mamy już do czynienia z przewagą desorpcji, co prowadzi do ustalenia się koncentracji atomów. W tej części obserwujemy liniowy wzrost gęstości agregatów z czasem. W części trzeciej widzimy spadek koncentracji atomów na podłożu wyniakjący ze zderzeń tych atomów z istniejącą już dużą liczbą agregatów, w wyniku których albo wiążą się te atomy z agregatami, względnie w dużej ilości wtórnie odparowują. W tym czasie gęstość agregatów dalej rośnie, chociaż wolniej bo wg  $(t^{1/3})$ .

Ze względu na koalescencję po dłuższym czasie naparowywania gęstość agregatów będzie już malała na rzecz ciągłych skupisk, a nawet może rozpocząć się łuszczenie. Ta część jednak w obecnej chwili nie znajduje odzwierciedlenia w teorii. Przejście między częściami 2 i 3 otrzymujemy, gdy tyle samo atomów istniejących na podłożu (przyatomów) odparowuje z podłoża, co i zderza się z istniejącymi już agregatami.Róźne czasy przebywania na podłożu (na wykresie 3) odpowiadają różnym temperaturom podłoża. Związek między czasami przebywania na podłożu a temperaturą podłoża i energią adhezji do podłoża EA, która zależy od rodzaju materiału podłoża i naparowywanego materiału przedstawiony jest w tablicy 1 (dla podłoża szklanego).

Tablica 1

E <sub>A</sub> [eV] T <sub>A</sub> [S]~T	0,1	0,8
5.10 <sup>-9</sup> 2.10 <sup>-9</sup> 1.10 <sup>-9</sup> 7.10 <sup>-10</sup> 5.10 <sup>-10</sup>	$ = 165^{\circ}C  = 156^{\circ}C  = 147^{\circ}C  = 142^{\circ}C  = 137^{\circ}C $	585°C 665°C 734°C 774°C 817°C

Przy bardzo niskich temperaturach, tzn.  $T_A \approx 10^{-4}$  [S] nie spotykamy się ze zjawiskiem desorpcji. Wtedy to ze względu na małą ruchliwośćatomów na podłożu tworzą się od razu agregaty, które nie wzrastają liniowo.

W teoretycznych rozważaniach nad procesami kondensacji zakładano dotychczas, że czynnik zderzeń w = const, a więc nie jest funkcją czasu. W najnowszej pracy Zinsmeistera [85] przyjęto, że w  $\sim i^{1/3}$  (lub  $\sim i^{1/2}$ ), a więc jest związany z ilością atomów w agregacie, co wydaje się założeniem szczęśliwym, bowiem ze wzrostem liczby atomów w agregacie powinien rosnąć czynnik (faktor) zderzeń, gdyż przypomnijmy, że "w" określa częstość zderzeń między ruchomym atomem a stacjonarnym agregatem składającym się z "i" atomów.

Wydaje się, że ta częstość dla większych agregatów powinna byćwiększa. W wyniku tych rozważań otrzymał Zinsmeister [85] następujące zależności n(i) i G(i) od czasu, słuszne naturalnie jedynie dla trzeciego obszaru na wykresach 2 i 3.

	dla	W = const	$\frac{1/3}{(lub \sim i^{1/2})}$
koncentracja przyatomów	n <sub>i</sub> (t)	~t <sup>-</sup> 3	$\sim t^{-\frac{1}{2}}$
gęstość agregatów	$G = \sum_{i=2}^{\infty} n_i(t)$	~t 3	∼ln t

Określenie wielkości "G" winno prowadzić w skojarzeniu z doświadczeniem do lepszej recepty technologicznej dla wytwarzania warstw powtarzalnych.

## II.3. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych rozważań warto uwypuklić te elementy związane z procesem nakładania, co do których wiadomo,że powinny wpływać na powtarzalność otrzymanych warstw. Jako jedną z pierwszych należy tu wymienić wielkość zarodzi, która stymuluje wielkość trwałego agregatu. Należy sobie życzyć, aby utworzony agregat był tak duży, by już on sam charakteryzował pewne cechy warstw i był stabilny. Z przeprowadzonych poprzednio rozważań wynika, że przy szybkim utworzeniu się zarodzi nadkrytycznej tworzy się wokół niej agregat, którego wielkość będzie zależała od liczby zderzeń i od przesycenia (wzór II.16).

Dużą liczbę zderzeń można osiągnąć przez podwyższenie temperatury podłoża, a duże przez przesycenie zwiększenie prędkości parowania

(wzór II.7). Wtedy skutkiem migracji atomów na podłożu tworzą się odpowiednie agregaty. Przy zbyt niskiej temperaturze podłoża nie jest możliwa wystarczająca liczba zderzeń i powstałe agregaty nie są dostatecznie wykształcone. Przy kondensacji na podłożu podgrzanym do bardzo wysokiej temperatury, takiej aby była niższa od granicznej,można ograniczyć szybkość tworzenia agregatów przez zwiększenie czynnika zderzeń, co prowadzi do powstania większych agregatów. Również i na podstawie klasycznych rozważań wynika, że wielkość promienia agregatu dla metali rośnie ze wzrostem temperatury podłoża. W przypadku stopów taka sytuacja powinną polepszyć łatwość łączenią sie atomów składników stopu, w odpowiednio steksturowaną mieszaninę. Przy kondensacji par na podłożu stwierdzono istnienie tzw. temperatury granicznej dla danego materiału na danym podłożu, poniżej której może odbywać się normalną kondensącją, a powyżej której ilość atomów odparowywujących z podłoża jest równa ilości padających [47]. Ta temperatura dla większości metali na szkle i ceramiku wynosi kilkaset stopni C.

Przy nakładaniu cienkich warstw stopów powinno się obniżyć ciśnienie w aparaturze próżniowej do możliwie najniższych wartości  $(10^{-9} - 10^{-10} \text{ Tr})$ . W tak niskich ciśnieniach temperatury parowania składników stopu leżą blisko siebie (patrz tab. 1 appendix 1), ułatwia to utworzenie zarodzi o składzie bardzo zbliżonym do materiału litego.Gdy temperatury parowania poszczególnych składników stopu różnią się między sobą dosyć znacznie, wtedy należy spodziewać się, że jeden ze składników, ten o większej prężności par w danej temperaturze, będzie występował w nadmiarze, w powstałej cienkiej warstwie bowiem jego przesycenie będzie większe.

Atomy metali kondensując na podłożu amorficznym, jakim jest szkło, mają dużą energię adhezji do podłoża, podczas gdy oddziaływania wymienne są słabe. Tym samym kondensacja rozpoczyna się w wielu miejscach podłoża, a atomy starają się ułożyć według najgęstszego upakowania kul tworząc albo tekstury włókniste o płaszczyznach oktaedrowych (111) równoległych do podłoża, przy strukturach regularnych, względnie o płaszczyznach (0001) prostopadłych do osi trygonalnej a równoległych do podłoża przy strukturach heksągonalnych. Wydaje się stąd, że odtworzenie w warstwie metalicznej struktury kubicznej czy

hexagonalnej, jeżeli w takiej krystalizuje materiał lity, będzie łatwiejsze aniżeli innej struktury.

Podwyższenie temperatury podłoża pozwoli na zwiększenie szybkości migracji atomów na podłożu i tym samym na łatwiejsze utworzenie żądanej struktury. Chcąc odtworzyć stop o określonej strukturze,odtworzymy go najłatwiej w przypadku substycyjnych roztworów stałych i to takich, które krystalizuja albo w ukłądzie regularnym, albo hexagonalnym.

W niektórych przypadkach można, stosując odpowiednio dobrane technologie nakładania warstw np. parując pod kątem itp., wymusić innego rodzaju tekstury od wspomnianych wyżej [73].

# III. WYBRANE METODY BADANIA STRUKTURY CIENKICH WARSTW

Istnieją różne metody badania struktury cienkich warstw, spośród których na uwagę zasługują metody związane z badaniami za pomocą wiązki elektronów lub za pomocą promieni rentgenowskich.

Te metody badawcze nazwiemy analizą bezpośrednią. Można też badać strukturę warstw, wykorzystując do tego celu wyniki pomiarów różnych parametrów fizycznych analizowanych warstw. Tę metodę badawczą określimy jako pośrednią. Do metod bezpośrednich możemy zaliczyć między innymi następujące metody:

- I. Analizę za pomocą wiązki elektronowej
- I.1. Analizę wiązką elektronów szybkich
- I.2. Analize wiązką elektronów powolnych L.E.E.D.
- I.3. Analizę wiązką elektronów skupionych tzw. mikrosondą elektronową.
- II. Analizę promieniowaniem rentgenowskim
- II.1. Analizę rentgenowską dyfrakcyjna
- II.2. Analizę rentgenowską fluorescencyjną.

Do metod analiz pośrednich możemy zaliczyć wszelkie pomiary własności elektrycznych, dielektrycznych, akustycznych, termodynamicznych,

magnetycznych, optycznych i innych, jak i metody związane z zastosowaniem radioizotopii. Wyniki pomiarów związane z wykorzystaniem tych metod są w ściskej współzależności ze strukturą badanych warstw.

W celu dobrania odpowiedniej metody badawczej przy analizie pośredniej należy wybrać taką metodę, która będzie wystarczającą do opisania własności cienkiej warstwy dla jej dalszych zastosowań. W przypadku zastosowania cienkiej warstwy dla celów mikroelektronicznych, wystarczy przeprowadzić badania odpowiednich własności elektrycznych. Przeprowadzając takie badania należy odpowiedzieć na pytanie jak i w jakim zakresie informacje uzyskane z wybranej metody analizy pośredniej korespondują z wynikami otrzymanymi z analizy bezpośredniej. W niniejszej pracy spróbowano dokonać takiego porównania.

Jako jedną z najczęściej stosowanych metod analizy bezpośredniej przy badaniu struktury cienkich warstw wykorzystywano metody mikroskopii elektronowej [4],[8],[24]. Jednak tego typu analizie można postawić pewne zarzuty związane z wykorzystaniem jej dla dyskusji wyników uzyskanych z badań własności np.elektrycznych czy magnetycznych cienkich warstw. Zarzuty te można by uszeregować następująco:

a) Cienkie warstwy mające spełniać rolę elektrycznych elementów czynnych i biernych nakłada się na podłoża szklane lub ceramiczne, podczas gdy podłożem pod cienkie warstwy analizowane w mikroskopie elektronowym są formwar, mowital lub kolodium, składające się z innej grupy atomów aniżeli szkło lub ceramika. Ponieważ stwierdzono w niniejszej pracy w paragrafie II, np. wzór II.8 i dalsze, że atomy podłoża stymulują charakter struktury W powstającej cienkiej warstwie, to tym samym trudno utożsamiać strukturę warstwy obserwowaną w mikroskopie elektronowym ze strukturą warstwy otrzymaną na szkle lub ceramiku. Wprawdzie niektórzy autorzy [69] stwierdzili, że warstwy otrzymane na formwarze są pod względem struktury najbardziej zbliżone do struktury warstw nałożonych na szkle, to jednak istnieją jeszcze inne zastrzeżenia a mianowicie:

- b) Cienkie warstwy wykonane ze stopów poddaje się w trakcie nakładanią oraz po nałożeniu na szkło lub ceramikę sezonowaniu przez wygrzewanie ich w temperaturach do 400°C, co powoduje wykształcenie odpowiedniej struktury cienkiej warstwy. Takie związki organiczne, jak formwar i inne, są słabo wytrzymałe na wpływ podwyższonej temperatury i warstw nałożonych na takie podłoża nie wolno poddawać sezonowaniu. Tak więc i w tym przypadku nie wolno utożsamiać struktur obserwowanych na formwarze ze strukturami na szkle.
- c) W niektórych przypadkach jako podłoże dla cienkich warstw do obserwacji w mikroskopie elektronowym stosuje się sól kuchenną, którą możną sezonować termicznie. Jednak i w tym przypadku struktur na soli nie wolno utożsamiać ze strukturami na szkle ze względu na to że sól kuchenna daje silną epitaksję [47].
- d; Energie elektronów w mikroskopie elektronowym bywają tak duże, że bardzo często analizę elektronami wysokich energii nie można zaliczyć do badań nieniszczących.
- e) Głębokość wnikania elektronów zależy od liczby porządkowej badanego pierwiastka, z którą związana jest bezpośrednio średnia droga swobodna elektronów dyfrakcyjnych (tab. 2).

Tablica 2

Liczba porządkowa	7	20	40	80
1 8	1600	400	150	60
ŝ â	80	20	7,5	3

Średnią drogą swobodną "l" dla elektronów oraz ich głębokości[wnikanią "Ś" przy dyfrakcji odbiciowej dla kąta poślizgu ⊕ = 3° wg [47]

Z tablicy 1 widać, że możliwość penetracji elektronów w cięższych pierwiastkach o liczbie porządkowej większej od 20 jest już ograniczona. Stosując nawet metodę odbiciową, można w przypadku warstw grubszych rejestrować jedynie strukturę bliską powierzchni warstwy.Z tych powodów należy w niektórych przypadkach szukać takich metod analitycznych, które można stosować do badania warstw nałożonych na tych samych podłożach, na których mają istnieć jako elementy elektryczne czy też magnetyczne. Taką metodą jest analiza rentgenowska.

Opis zastosowań tej metody do badań struktury cienkich warstw znaleźć możną w pracach [47], [87]. Na korzyść tej metody przemawiają następujące czynniki:

- A) Analizować promieniowaniem rentgenowskim można warstwy na tym samym podłożu, na którym zostały przygotowane do badań elektrycznych i magnetycznych i na których będą one istniały w opracowanych już układach elektronicznych.
- B) Analiza rentgenowska pozwala na badania struktury oraz składu chemicznego stopu na całej powierzchni warstwy, dzięki równoczesnemu wykorzystaniu analizy dyfrakcyjnej i fluorescencyjnej.
- C) Metody rentgenowskie stosowane w analizie cienkich warstw zaliczamy do metod raczej nieniszczących.

Tle względy przemawiają na korzyść analizy rentgenowskiej w badaniach cienkich warstw stopowych. W części doświadczalnej wykazano zbieżność informacji otrzymanych z porównania wyników analizy rentgenowskiej z analizą pośrednią jaką były badania różnych własności elektrycznych. Dodatkowym bodźcem do wybrania właśnie rentgenowskiej analizy strukturalnej były bardzo ciekawe wyniki, jakie otrzymali Kończak,Kochowski, Ziołowski [30] badając elektryczne własności cienkich warstw bizmutu oraz strukturę tych warstw. W trakcie przeprowadzonych badań stwierdzono, że również dla bizmutu istniała ścisła zbieżność wniosków wynikających z analizy bezpośredniej i pośredniej.

### III.1. Rentgenowska analiza dyfrakcyjna i fluorescencyjna

Analizę dyfrakcyjną można prowadzić dwoma metodami:

- a) metodą prześwietleniową
- b) metodą odbiciową.

III.1a. <u>Metoda prześwietleniowa</u> (rys. 4) może być zastosowana w przypadku warstw na takich podłożach, które niezbyt silnie absorbują promieniowanie rentgenowskie. Do takich podłoży można zaliczyć między

> innymi i szkło w postaci cienkich płytek. Przy analizie ta metoda można stwierdzić obecność i rodzaj uprzywilejowanej orientacji krystalitów oraz stopień steksturowania. Poza tym można stwierdzić czy tekstura WYstępuje na całym obszarze badanej warstwy, ponieważ promienie rentgena penetruja odpowiednio duże powierzchnie. W wyniku interferencji fal rentgenowskich na zorientowanych krystalitach powstają skupiska refleksów na-liniach dyfrakcyjnych, pochodzace od dużej liczby krystalitów 0 tej samej lub zbliżonej 0rientacji. Pełny obraz dv-



Rys. 4. Układanie się refleksów na odpowiednich liniach dyfrakcyjnych pochodzących od ugięcia promieni rentgenowskich na krystalitach tworzących steksturowaną cienką warstwę,przy prześwietlaniu warstwy [47]

frakcyjny warstwy uzyskuje się techniką fotograficznej rejestracji na płaskiej błonie (rys. 4), względnie fragmenty obrazu można rejestrować metodami jonizacyjnymi. W zależności od tego, jaki będzie procent steksturowania warstwy, nastąpi zmiana zaczernienia pierścieni dyfrakcyjnych aż do zaniku odpowiednich pierścieni dla warstw silnie steksturowanych. W przypadku braku tekstury powstanie obraz taki. jak dla próbki proszkowej o bezładnie zorientowanych krystalitach. Przy zastosowaniu rejestracji techniką jonizacyjną, np. przy detekcji licznikiem scyntylacyjnym, natężenie linii dyfrakcyjnych wyznaczamy rejestratorem automatycznym lub na drodze zliczeń impulsów na profilu linii. Zapis otrzymujemy w postaci wykresu, na którym pierścieniom dyfrakcyjnym odpowiadają piki natężeń refleksów rentgenowskich. Szerokość piku odpowiada rozwyciu wiązki promieni ugiętych, a jego WYSO-26

kość natężeniu ugiętej wiązki promieniowania. Dla uzyskania danych o zmianie natężenia linii na obwodzie pierścienia dyfrakcyjnego niezbędny jest specjalny stolik dla obracania próbki.

III.1b. <u>Metoda odbiciowa</u> znajduje zastosowanie, tam gdzie zarówno nieprzepuszczalne podłoże, jak i zbyt gruba warstwa nie pozwalają na analizę prześwietleniową [47], [87] rys. 5.



Rys. 5. Powstawanie linii dyfrakcyjnych przy analizie rentgenowskiej metodą odbiciową od cienkiej warstwy "w" nałożonej na określonym podłożu W celu otrzymania linii dyfrakcyjnych opisujących badaną teksturę można postąpić w dwojaki sposób:

- A) Należy przy niezmienionym kierunku padania wiązki promieni rentgenowskich obracać warstwą wokół wiązki pierwotnej tak, aby był zachowany stały kąt poślizguΘ (rys. 5), w takiej sytuacji jest bowiem spełnione prawo Bragg'a w każdym położeniu warstwy.

Promieniowanie rentgenowskie pada poprzez układ szczelin Soller'a umieszczonych na obwodzie koła na badaną warstwę, znajdującą się wśrodku koła. Układ szczelin staje się źródłem promieniowania rentgenowskiego, znajdującego się na obwodzie ogniskowania.

Promienie wychodzące z kolimatora obejmują dużą płaszczyznę warstwy. Na obwodzie ogniskowania znajdpje się również licznik scyntylycyjny, którym przesuwajac po obwodzie rejestrujemy zogniskowane refleksy pochodzące od linii dyfrakcyjnych. Zaletą tej metody jest możliwość penetracji dużej powierzchni warstwy, skutkiem czego natężenie promieniowania odbitego skupione na okienku licznika charakteryzuje duża wartość.



Rys. 6. Schemat układu pomiarowego przy analizie dyfrakcyjnej warstwy i ogniskowaniu promieniowania rentgenowskiego metodą Bragg-Brentano

R - lampa rentgenowska, SS - układ szczelin Soller'a, P - podłoże, W badana warstwa, L - licznik rejestrujący promieniowanie ugięte

W celu obliczenia głębokości wnikania promieni rentgenowskich korzystany ze wzoru podanego w pracy [8 str. 639].

$$X = \frac{K_x - \sin\beta}{\mu(1 + \sin\beta)}, \qquad \text{III.1.1}$$

gdzie

- K<sub>x</sub> współczynnik zależny od tzw. części całkowitego natężenia promieniowania G<sub>x</sub> pochodzącego od warstwy powierzchniowej z głębokości "X". Zależność K<sub>y</sub> od G<sub>y</sub> podaje tablica 3.
- μ liniowy współczynnik absorpcji. Wartości znajdziemy w pracy [8 str. 639].
- β odpowiada wybranym kątom poślizgu badanych linii dyfrakcyjnych

Tablica 3

G <sub>x</sub>	0,50	0,75	0,90	0,95	0,99	0,999
K <sub>x</sub>	0,69	1,39	2,30	3,00	4,61	6,91

Ze wzoru III.1.1 można wywnioskować, że  $\mu$  powinno być możliwie najmniejsze, a więc długość użytego promieni wania powinna być najbardziej krótkofalowa. Najczęściej używa się promieniowania Co K<sub>G</sub> o  $\lambda = 1,789$  Å lub Fe K<sub>G</sub> o  $\lambda = 1,936$  Å. Jednak oszacowane głębokości wnikania dla metali są z reguły i tak większe od 10<sup>4</sup> Å. Stąd wynika, że dla cienkich warstw metalicznych analizowanie promieniami rentgeną jest z zasady przydatne, bowiem penetruje całą grubość warstwy w tym zakresie, w jakim to nas interesuje.

III.1c. Rentgenowska analiza fluorescencyjna jest nieniszczącą metodą instrumentalną analizy chemicznej, którą można zastosować przedlub po analizie dyfrakcyjnej, analizując promieniowanie fluorescencyj ne badanej warstwy. Wtórne promieniowanie rentgenowskie warstwy naświetlanej analizowane jest przy pomocy płaskiego lub wygiętego kryształu, przy czym najczęściej stosuje się kryształ LiF, ponieważ daje on około 50% większe natężenie promieniowania niż kryształ NaCl.

Natężenie promieniowania wychodzącego z kryształu bada się podobnymi metodami jak przy analizie dyfrakcyjnej. Dokładność określania składu procentowego jest w tym przypadku rzędu 1% [5]. Układ pomiarowy do analizy fluorescencyjnej pokazany jest na rys. 7.



 Rys. 7. Schemat układu pomiarowego do analizy chemicznej składu cienkich warstw metodą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej
 R - lampa rentgenowska, W - badana warstwa, P - podłoże, SS - układ szczelin Soller'a , LiF - kryształ analizujący, L - licznik analizujący

III.1d. Warto jeszcze wspomnieć o analizie metodą elektronów powolnych (L.E.E.D). Jest to metoda słabo dotychczas wykorzystana do badania cienkich warstw, a dzięki niedużej wartości energii elektronów, meta prawie że nieniszcząca. Penetracją tych elektronów sięga głębokości kilku warstw atomowych i pozwala np. rejestrować zaburzenia powierzchni warstwy wywołane domieszkami wchodzącymi do warstwy po zapowietrzeniu aparatury próźniowej. W procesie badania stanów powierzchniowych analiza LEED na pewno będzie jedną z metod, którą będzie należało korelować z badaniami stanów powierzchniowych metodami elektrycznymi np. przez pomiar efektów polowych.

Metoda IEED pozwala na analizę cienkich warstw na podłożu, na którym istnieje, względnie na którym się tworzy, gdyż jest to metoda odbiciowa [46], [48], [49], [50], [58], [61], [63].

#### IV.1. Wprowadzenie

Rezystancja warstwy o powierzchni kwadratowej R<sub>D</sub>, siła termoelektryczna STE, współczynnik temperaturowy rezystancji TWR, normalny współczynnik Halla R<sub>o</sub>, spontaniczny współczynnik Halla R<sub>s</sub>, są własnościami elektrycznymi materii determinowanymi strukturą krystalicznoelektronową materiału i zaliczamy je do grupy zjawisk transportu. Dla dokładniejszego omówienia wspomnianych wyżej zjawisk transportu musimy je podzielić na

- a) transport w warstwach jednorodnych,
- b) transport w warstwach wysepkowych.

# IV.2. Transport w warstwach jednorodnych

Za warstwy jednorodne będziemy uważali te warstwy, które tworząciągłą strukturę w całej swej objętości, zawierającą jednak defekty i niejednorodności grubości. Warstwy te nie będą składały się więc z wysepek stykających się ze sobą na bardzo małych powierzchniach, przy czym powierzchnie styku są tak małe, że gęstość płynących przez te styki prądów byłyby rzędu setek amperćw na mn<sup>2</sup>. Mechanizm przewodzenia w tego typu warstwach jest odmienny od przewodzenia w warstwach jednorodnych i będzie omówiony skrótowo w par. IV.3.

Gęstość prądu elektrycznego wyraże się podstawowym wzorem

$$\overline{J} = \frac{e}{V} \int_{0}^{\infty} \sqrt{v} dn, \qquad IV.2.1$$

gdzie

- e ładunek elementarny
- V objętość próbki
- < 0>- średnia prędkość grupowa nośników
  - E energia nośników w stanie zaburzonym

 $dn = D(\tilde{k}, \tilde{r}) \cdot f(\tilde{k}, \tilde{r}, t) d \tilde{k} = D(E) f (E) d E$ 

ilość nośników biorąca udział w transporcie

- f(k.r.t) funkcja rozkładu nośników dla stanu zaburzonego
- D(k,r) gęstość obsadzenia stanów izoenergetycznych przez nośnioki.

Aby obliczyć gęstość prądu w równaniu (IV.2.1), należy znaleźć postacie funkcji f(k,r,t) i D(k,r) dla cienkiej warstwy.

IV.2a. Postać funkcji f(k.r.t) dla cienkiej warstwy

Funkcję f(k,r,t) dla cienkiej warstwy obliczamy podobnie jak dla ciał litych z równania transportu Boltzmanna [36] [39]. Czynnikami zaburzającymi stan stacjonarny rozkładu nośników prądu są:

 a) czynniki wewnętrzne, do których zaliczamy oprócz wszelkiego rodzaju defektów również i ograniczenie wymiarowe cienkiej warstwy

oraz

b) czynniki zewnętrzne, do których zaliczamy pole elektryczne.

Rozwiązanie równania Boltzmanna jest możliwe tylko dla przypadku uproszczonego – uwzględniającego czas relaksacji dla niedużych zaburzeń [36].

Równanie transportu dla takiego przypadku przedstawione jest w postaci

$$-\frac{f-f_{o}}{T} = \frac{F}{n} \nabla_{k} f \div (\Im \nabla_{r} f, I) = IV_{o} 2.3$$

gdzie

$$T = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V(k)} W(k_0k) \frac{\left[f(r,k,t)-f(r,k',t)\right]}{\left[f(r,k,t)-f_0\right]} dV_k \qquad IV.2.34$$

jest czasem relaksacji. Czas relaksacji stanowi jednoznaczną charakterystykę procesów zderzeń. W przypadku słabych pól zewnętrznych jest on niezależny od wpływu tych pól. f(r,k',t) - funkcje rozkładu dla stanu zaburzonego polem zewnętrznym w przestrzeniach pędów k i k'. f - funkcja Fermiego Diraca F - siły pola zewnętrznego

- w(k.k<sup>\*</sup>) prawdopodobieństwo przejść cd stanu k do k<sup>\*</sup> w jednostce czasu,
- d V(k) element objętości w przestrzeni odwrotnej (pędów).

Zastosujemy obecnie, nieco podobnie jak to uczynił Lowel [43],[47],równanie Boltzmanna dla cienkich warstw jednorodnych o kształcie pokaza-



nek grubości warstwy będzie równoległy do osi "z". Siła działająca na nośnik prądu w warstwie niech będzie siłą Lorentza;  $F=e[E - V \times B]$ , przy czym tak dobieramy kierunki działania tej siły aby pole elektryczne indukujące przepływ prądu elektrycznego miało kierunek "E<sub>x</sub>", pole elektryczne indukujące napięcie Halla tyłko składową "E<sub>y</sub>", natomiast

nym na rys. 8. Niech kieru-

Rys. 8. Układ współrzędnych przyporządkowany modelowi cienkiej warstwy

składowa  $E_z = 0$ . Pole magnetyczne posiada tylko składową indukcji  $B_z$ , natomiast składowe indukcji  $B_x = B_y = 0$ . Funkcję rozkładu dla stanu zaburzonego można przedstawić w postaci szeregu [36], [47] f = f\_ + f' + + f"..., przy czym ze względu na to, że dla małych zaburzeń jest f $\ll_0$ odrzucamy wszystkie poprawki przybliżenia stanu równowagi rzędu wyższego jak pierwszy. W ten sposób równanie IV.2.3 posiada w pierwszym przybliżeniu rozwiązanie w postaci

$$-\frac{f}{\tau} = \frac{F}{\hbar} \nabla_{F} f + \langle v \rangle \nabla_{T} f, \qquad IV.2.4$$

które to równanie wykorzystujemy dla przedstawionego wyżej modelu cienkiej warstwy. Załóżny dodatkowo, że zajmujemy się procesem izotermicznym tzn. f nie jest funkcją T oraz że na skutek małych zaburzeń nie zachodzi gwałtowna zmiana współrzędnych czyli, że:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

W kierunkach x,y wymiary warstwy są makroskopowe i dlatego można przyjąć, że własności warstwy dla tych kierunków są takie jak dla ciała litego. Natomiast dla kierunku "z"

$$\frac{\partial f}{\partial z} \neq 0.$$

Zaburzeń funkcji rozkładu w kierunku osi "z" nie można przyjąć za małe ze względu na duży wpływ rozproszeń na ścianach ograniczających warstwę.

Podstawiając wszystkie te założenia do wzoru IV.2.4 otrzymamy następujące równanie skalarne:

$$-\frac{f'}{t} = \frac{e}{h} \left[ \mathcal{E}_{x} \frac{\partial f}{\partial k_{x}} + \mathcal{E}_{y} \frac{\partial f}{\partial k_{y}} + \mathcal{B}_{z} \left( v_{y} \frac{\partial f}{\partial k_{x}} - v_{x} \frac{\partial f}{\partial k_{y}} \right) \right] + v_{z} \frac{\partial f}{\partial z} \cdot IV.2.5$$

Dalej można przyjąć, że

$$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{\partial f'}{\partial z} + \frac{\partial f_0}{\partial z} = \frac{\partial f'}{\partial z}, \qquad IV.2.5a$$

ponieważ f<sub>o</sub> nie jest funkcją "z". Korzystając z zależności, że

$$\frac{\partial f_{o}}{\partial k_{x}} = \hbar v_{x} \frac{\partial f_{o}}{\partial E} \qquad \frac{\partial f_{o}}{\partial k_{y}} = \hbar v_{y} \frac{\partial f_{o}}{\partial E} \qquad IV \cdot 2 \cdot 5b$$

i

34

$$v_y = \frac{\partial f}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f}{\partial k_y} - v_y \frac{\partial f'}{\partial k_x} - v_x \frac{\partial f'}{\partial ky^{1/2}}$$
 IV.2.50

to równanie IV.2.5 można ostatecznie przedstawić w przybliżonej postaci

$$-\frac{f'}{T} = \frac{e}{h} \left[ \hat{e}_{\mathbf{x}} \frac{\partial f_{0}}{\partial k_{\mathbf{x}}} + \hat{e}_{\mathbf{y}} \frac{\partial f_{0}}{\partial k_{\mathbf{y}}} + B_{\mathbf{z}} (\Psi_{\mathbf{y}} \frac{\partial f'}{\partial k_{\mathbf{x}}} - \Psi_{\mathbf{x}} \frac{\partial f'}{\partial k_{\mathbf{y}}} \right] + \Psi_{\mathbf{z}} \frac{\partial f'}{\partial \mathbf{z}} \circ IV_{*}2.6$$

Ta postać równania jest odmienna od równania podanego przez Lovella i Sondheimera, przy czym wydaje się słuszniejsza [43],[47]. Lovell dyskutował zależność funkcji rozkładu od pędów nośników (mV)zakładając, że m = const, co dla mas efektywnych nośników w cienkiej warstwie jest nie do przyjęcia.

Aby obliczyć postać funkcji f' z równania IV.2.6 należy, podobnie jak to uczynił Sondheimer [67], zastosować podstawienie typu

$$f' = (C_1 k_x + C_2 k_y) \frac{\partial r_0}{\partial k}, \qquad IV.2.7$$

gdzie C1 i C2 opisujemy następująco:

Jeżeli na warstwę działa siła Lorentza tak, że pole magnetyczne jest równoległe do osi z, a prąd elektryczny płynie w kierunku osi x (rys. 8) i przyjmiemy rozkład energii w cienklej warstwie w postaci podstref (wzór IV.2.23), wtedy wektor falowy można przedstawić jako:

$$|\mathbf{k}| = (\mathbf{k}_{x}^{2} + \mathbf{k}_{y}^{2} + \mathbf{k}_{S}^{2})^{1/2}, \qquad \text{IV-2-8}$$

gdzie

$$k_{\rm S}^2 = \frac{T^2}{L^2} s^2$$
 IV.2.9

1

$$\frac{\partial f_{o}}{\partial k_{x}} = \frac{k_{x}}{|k|} \frac{\partial f_{o}}{\partial k}$$

$$\frac{\partial f_{o}}{\partial k_{y}} = \frac{k_{y}}{|k|} \frac{\partial f_{o}}{\partial k}$$
IV.2.10

Ze wzorów IV-2.7 i IV-2.10 wynika, że  $C_1 = C_1(k,k,z)$ ,  $J_2=C_2(k,k,z)$  i nie zawierają explicite zależności od  $k_x$  i  $k_y$ . Podstawiając wzór IV-2.7 do IV-2.6 otrzymamy:

$$= \frac{\frac{k_{x}C_{1} + k_{y}C_{2}}{T}}{\frac{\partial C}{\partial k}} = IV.2.11$$

$$\left\{ \frac{e}{\hbar} \left[ \frac{\delta_{x}k_{x} + \delta_{x}}{k} + \delta_{z}(C_{1}v_{y} - C_{2}v_{x}) \right] + v_{x}(K_{x}\frac{\partial C_{1}}{\partial z} + k_{y}\frac{\partial C_{2}}{\partial z}) \right\} \frac{\partial f_{0}}{\partial k} .$$
Po przekształceniu tego równania i skorzystaniu z podstawień do wzoru IV.2.6 otrzymamy z równania IV.2.11 następujący układ równań

$$\frac{\partial C_1}{\partial z} + \frac{C_1}{T v_z} - \frac{e B_z}{m^2 v_z} C_2 = -\frac{e \mathcal{E}_x}{\hbar |k| v_z}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial z} + \frac{C_2}{T v_z} + \frac{e B_z}{m^2 v_z} C_1 = -\frac{e \mathcal{E}_y}{\hbar |k| v_z}$$

$$IV.2.12$$

Wprowadźmy w tym miejscu, podobnie jak u Sondheimers [67], zmienne ze spolone

$$\hat{c} = c_1 - i c_2$$
  $\hat{c} = c_x - i c_y$ , IV-2-13

które pozwolą nam równanie IV.2.12 sprowadzić do jednego równania o zmiennej zespolonej:

$$\frac{\partial \hat{C}}{\partial z} + \left(\frac{1}{\nabla y_z} - \frac{i e B_z}{m^* v_z}\right) \hat{C} = -\frac{e\hat{E}}{\hbar k v_z} \qquad IV-2.14$$

o rozwiązaniu w postaci

$$\hat{c} = -\frac{eT\hat{c}}{\hbar k(1-i\frac{eTB}{m^*})} \left[1 - \chi \exp(1-i\frac{eTB}{m^*})\frac{z}{Tv_z}\right] \cdot IV \cdot 2 \cdot 15$$

Czynnik w równaniu IV.2.15 zależy od warunków brzegowych. Warunki brzegowe są determinowane charakterem odbić nośników od powierzchni warstwy.

Na podstawie prac [1], [43], [47] należy przyjąć, że odbicia te mąją charakter mieszany, tzn. zwierciadlano-rozmyty (dyfuzyjny).

W pracach [43], [47] przyjmowano, że dla warstw, w których średnia droga swobodna nośników jest porównywalna z grubością warstwy, a niejednorodności przy powierzchni są duże, występuje równomierny wewszystkich kierunkach rozkład kwasipędów pod powierzchnią warstwy i odbicia są rozmyte. W tej sytuacji można przyjąć, że funkcja rozkładu na powierzchni warstwy  $f = f_0$ . Wyliczenie więc czynnika X jest wtedy bardzo proste.

Ostrożniejszym mimo wszystko założeniem będzie, że część nośników ulega odbiciu zwierciądlanemu, które to ząłożenie oparte jest na wywodach Andrejewa [1], który wykazał, że przy powierzchni ciąła zawsze obowiązuje zasada zachowania pędu stycznego.

Równocześnie nie wolno przyjmować odbić tylko zwierciadlanych, bowiem zgodnie z zasadą zachowania pędu stycznego do powierzchni warstwy, przy równoczesnym założeniu, że k = 0, nie może wystąpić zależność funkcji rozkładu od grubości. Ponieważ w cienkich warstwach obserwujemy taką zależność poprzez np. zależność przewodnictwa właściwego od grubości, to tym samym musimy uwzględnić wpływ grubości na funkcje rozkładu przyjmując istnienie i odbić dyfuzyjnych. Warunki brzegowe w równaniu IV.2.15 otrzymamy wprowadzając prawdopodobieństwo odbić zwierciądlanych "p", które to prawdopodobieństwo będzie zależało zarówno od charakteru warstwy i będzie tym mniejsze, czym ' gorsza bedzie jednorodność warstwy oraz od grubości warstwy i będzie tymwiększe, czym warstwa będzie grubsza. Jednak nie istnieje możliwość określenia teoretycznej zależności "p" od grubości warstwy i jej niejednorodności. Można te zależność otrzymać jedynie drogą doświadczalną. Tak więc warunki brzegowe dla czynnika C reprezentującego zaburzenie funkcji rozkłądu f' będą następujące:

> $\hat{C}^{+} = p \hat{C}^{-}$  dla z = 0 i  $V_z > 0$ IV.2.16  $\hat{C}^{-} = p \hat{C}^{+}$  dla z = L i  $V_z < 0$ .

W tej sytuacji otrzymamy dwa równania na C, a mianowicie:

$$\hat{C}^{+} = -\frac{e \tau \hat{E}}{\hbar k (1 - i b)} \left\{ 1 - \frac{(1 - p) \exp(1 - ib) \frac{Z}{L}}{1 - p \exp\left[-(1 - ib) \frac{L}{L}\right]} \right\} IV.2.17a$$

$$\hat{C}^{-} = -\frac{e \tau \hat{E}}{\hbar k (1 - ib)} \left\{ 1 - \frac{(1 - p) \exp(1 - ib) \frac{L - Z}{L}}{1 - p \exp(1 - ib) \frac{L}{L}} \right\} PV.2.17b$$

gdzie

$$b = \frac{e T B_z}{m^*} \qquad L' = T v_z \cdot \qquad IV \cdot 2 \cdot 18$$

Aby ze wzoru IV.2.1 można było obliczyć gęstość prądu, dobrze jest przejść do postaci zespolonej dla gęstości prądu. Należy więc wprowadzić

$$\hat{J} = J_x - i J_y \qquad \hat{K} = k_x - i k_y$$

$$IV \cdot 2 \cdot 19$$

$$\hat{f}' = f_1' - i f_2' \qquad \langle \hat{v} \rangle = \langle \hat{v} \rangle - i \langle \hat{v} \rangle$$

a wtedy

$$\hat{f}' = (\hat{c}\hat{k}) \frac{\partial f_o}{\partial k}, \qquad IV.2.20$$

gdzie f, występuje we wzorze IV.2.7 jako

$$f'_1 = Re(\hat{f}')_{e}$$
 IV.2.21

Wzór IV.2.21 można w tej postaci podstawić do wzoru IV.2.1 i obliczyć gęstość prądu.

Chcąc obliczyć rezystancję właściwą i rezystancję warstwy kwadratowej dla całej grubości warstwy musimy obliczyć średnią wartość  $\hat{C}^+$  i  $\hat{C}^-$ , które są zależnie jedynie od z. Wartość średnią liczymy z prawa o wartości średniej

$$\hat{\vec{C}} = \frac{1}{L} \int_{0}^{L} \hat{C} dz. \qquad IV.2.22$$

Po wykonaniu obliczeń otrzymamy

$$\hat{\vec{c}} + \hat{\vec{c}} = \frac{-2 \text{ e } \vec{L} \hat{\vec{b}}}{\hat{h} k (1-ib)} \mathbf{x}$$

$$x \left\{ 1 - \frac{(1-p)L' \left[ \exp(1-ib) \frac{L}{L'} - 1 \right] \left[ 1-\operatorname{pch}(1-ib) \frac{L}{L'} \right]}{(1-ib)L \left[ 1+p^2-2\operatorname{pch}(1-ib) \frac{L}{L'} \right]} \right\}.$$
IV.2.23

# IV.2b. <u>Gestość obsadzenia stanów izoenergetycznych dla cienkich</u> warstw

W zależności od przyjęcia postaci gęstości obsadzenie stanów izoenergetycznych będziemy mieli do czynienia z dwoma typami efektów wymiarowych:

 a) Klasycznym efektem wymiarowym, z którym spotykamy się wtedy, gdy gęstość obsadzenia stanów w cienkiej warstwie przyjmiemy jako identyczną jak w materiale litym [47], [66].

$$D(E) = \frac{V}{4\pi^3} \int_{S} \frac{dE}{\nabla_k(E)}$$
 IV.2.24

gdzie

V - objętość kryształu

ds - element powierzchni izoenergetycznej

E - podane np. równaniem IV.2.28

wtedy zmiana gęstości prądu, a więc i rezystancji właściwej będzie zależała jedynie od postaci funkcji rozkładu, która to funkcja zawiera w sobie zależność od grubości warstwy i od średniej drogi swobodnej elektronów w materiale litym.

Taka zależność była dyskutowana po raz pierwszy przez Thomsona, a rozpracowana później przez Lovella i Chambers'a [6],[7],[75],[43], którzy tym zależnościom nadali postać ostateczną.

Rozwiązanie równań na przewodnictwo właściwe dla tego typu założenia zostało podane w pracach [35], [47].

$$\delta = \delta_{\infty} \left[ 1 - \frac{3 l_0}{8 L} (1-p) \right] dla \frac{1}{l_0} > 1,$$
 IV.2.25

gdzie

6 - przewodnictwo właściwe materiału litego

l<sub>o</sub> - średnia droga swobodna elektronu w materiale litym (wg [47]). Takie założenie co do gęstości obsadzenia stanów spotykamy w większości prac publikowanych, można je jednak przyjąć tylko wtedy, gdy długość fal de Broglie'a nośników jest dużo mniejsza od grubości warstwy. Jeżeli jednak długość fal de Broglie'a staje się porównywalna z grubością warstwy wtedy mówimy o:

#### b) kwantowym efekcie wymiarowym

Uwzględnienie tego efektu uściśla zagadnienie. Był on już markowany w latach 50, ale model teorii został opracowany przez Sandomirskiego w 1964 r. [66]. W tym przypadku i gęstość obsadzenia stanów okazuje się być funkcją grubości. Pokazano [14], że dla miedzi długość fal de Broglie'a wynosi około 10 Å, ale dla cienkich warstw niektórych materiałów oporowych, półprzewodników i półmetali rośnie,przyjmując dla cienkich warstw Bi wartości 300 Å - 400 Å [66].

Czynnikami decydującymi o konieczności uwzględniania kwantowych e~ fektów wymiarowych jest mała masa efektywna i duża ruchliwość nośników. Gdy długości fal de Broglie'a są małe w porównaniu z grubością warstw, wtedy można problem przybliżyć jak w pkcie a. Przedstawmy więc model gęstości obsądzenia stanów podany przez Sandomirskiego [66].

Przyjmując model przepływu prądu przez warstwę jak na rys. 8 i zakładając, że energia nośników prądu jest przedstawiona prostokątną jamą potencjału, wartości własne energii można przedstawić następującym równaniem: [55],[66],

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2 m^*} (k_x^2 + k_y^2) + E_s$$
 IV.2.26

gdzie

$$E_{s} = \frac{\pi \hbar^{2}}{2 m^{*} L^{2}} s^{2} \qquad IV.2.27$$

L - grubość warstwy

S = 1,2,3,... liczba kwantowa charakterystyczna dla składowej pędów w kierunku grubości warstwy.

Ponieważ równanie IV.2.27 dla materiału litego ma postać

$$E_{(k)} = \frac{\hbar^2}{2 m^2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \qquad IV.2.28$$

widać od razu różnicę pomiędzy kształtem powierzchni izoenergetycznych dla cienkiej warstwy i materiału litego. Dla materiału litego powierz-

chnie izoenergetyczne są elipsoidami, które mogą na siebie zachodzić. Dla cienkiej warstwy mamy do czynienia z elipsami izoenergetycznymi o płaszczyznach prostopadłych do osi k\_. i rozdzielonymi od siebie przerwami wzbronionymi. Nazwijmy za Sandomirskim [66] te izoenergetyczne elipsy podstrefami przez analogie do stref energetycznych w materiale litym opisanych równaniem IV.2.28. Jeżeli rozkład stref dla materiału litego jest taki, że strefy te dla ciał przewodzących na sie bie zachodzą i wilmo energetyczne nośników prądu jest ciągłe, to dla cienkich warstw ta ciągłość widma energii jest zachowana tylko w kierunkach dużych wymiarów warstwy  $k_x k_y$ , a więc w granicach i podstrefy. Natomiast podstrefy układają się w postaci równoległych płaszczyzn prostopadłych, w naszym modelu, do osi "z". Płaszczyzny te mogą leżeć bliżej lub dalej od siebie, a zależy to od masy efektywnej nośników dla kierunków k<sub>x</sub>, k<sub>y</sub> [55],[71].

Takie usytuowanie podstref powoduje nieciągłą zależność wielkości kinetycznych i termodynamicznych od grubości warstwy [55]. Stąd może wynikać skokowa zmiana z grubością takich wielkości jak przewodnictwo właściwe, normalny i spontaniczny współczynnik Halla, a wielkości tych skoków zależą od wielkości energii E<sub>s</sub> i są odwrotnie proporcjonalne do masy efektywnej.

Dla uściślenia rozważań można więc uwzględnić podaną wyżej zależność energii nośników od grubości, co w konsekwencji prowadzi do zależności gęstości obsadzenia stanów od grubości. Zależność ta została po raz pierwszy podana przez Sandomirskiego [66].

$$D(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m^2}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_n^{1/2} \left[\left(\frac{E}{E_n}\right)^{1/2}\right], \qquad IV-2.29$$

gdzie nawias kwadratowy [ ] oznacza całkowite wartości z wyrażenia w nawiasie,

oraz

$$\mathcal{E}_{n} = \frac{\pi \hbar^2}{2 \ m^* \ \mathbf{L}^2} \, \cdot \,$$

Masa efektywna we wzorze IV.2.29 określona jest z prawa dyspersji

$$E_{k} = E_{ko} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^{2} E}{\partial k_{i} \partial k_{j}} \right)_{k=k_{o}} (k_{i} - k_{i}^{o}) (k_{j} - k_{j}^{o}), \quad IV.2.30$$

przy czym

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\right)_{k=k_0} = \frac{\hbar^2}{m^*} \cdot i, j = 1, 2 \quad \text{IV-2-31}$$

W przypadku cienkich warstw należy przyjąć taką postać masy efektywnej, ponieważ rozwinięcie na szereg we wzorze IV.2.30 jest możliwe tylko dla tej części "E", która posiada punkt symetrii, a więc jedynie w płaszczyźnie warstwy (k<sub>x</sub>,k<sub>y</sub>) [11],[44]. Nieco obszerniejsze wywody na temat kwantowych efektów wymiarowych zo-

stały przedstawione między innymi w pracach [31].[55] .

## IV.2c. Gestość pradu i rezystancja kwadratowa

Korzystając ze wzorów IV-2.1, IV-2.2, IV-2.19, IV-2.21, IV-2.23 i IV-2.29 możemy obliczyć średnią zespoloną gęstość prądu w postaci:

$$\hat{J} = \frac{2e^2 \tau}{\pi \hbar L(1-ib)} \int_{0}^{\infty} \left\{ \operatorname{Re}\left[ (\hat{\overline{c}}^{\dagger} + \hat{\overline{c}}^{\dagger}) \hat{k} \right] < \hat{\overline{v}} > \left[ \frac{E}{E_{n}} \right]^{1/2} \frac{\partial f}{\partial E} dE, \quad IV = 2.32$$

gdzie

$$R_{0}\left[\left(\hat{\vec{c}}^{+}+\hat{\vec{c}}^{-}\right)\hat{\vec{k}}\right] = \hat{r}^{0^{+}} + \hat{r}^{*} = IV_{0}2_{0}33$$

Gęstość prądu J<sub>x</sub> otrzymamy ze wzorów IV.2.19 i IV.2.23, jeżeli obliczymy dla nich część rzeczywistą, wtedy

$$J_{x} = \frac{K \varepsilon_{x}}{L} (t^{*+} t^{*-}) \int_{0}^{\infty} T \varepsilon_{x} \varepsilon^{*2} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \qquad IV.2.34$$

gdzie

$$n = 1 + \frac{\mathcal{E}_{y} k_{y}}{\mathcal{E}_{x} k_{x}} \qquad m = \frac{\mathcal{E}_{y}}{\mathcal{E}_{x}} - \frac{k_{y}}{k_{x}}$$
 IV-2-35a

przy czym w równaniu IV.2.34 podstawiono, że  $k_{x} = \frac{1}{h} (2mE_{x})$  oraz

$$A(\frac{L}{L}) = a^{L}(\cos b \frac{L}{L}) + b \sin b \frac{L}{L}) - 1 \qquad IV \cdot 2 \cdot 35b$$

$$B(\frac{L}{L^{*}}) \approx e^{\frac{L}{L^{*}}} (b \cosh \frac{L}{L^{*}} \approx \sinh \frac{L}{L^{*}}) = b \qquad IV.2.35c$$

$$C(p, \frac{L}{L^{2}}) = \frac{1-3pch \frac{L}{L^{2}} cos \frac{L}{L^{2}} + \frac{p^{2}}{2} e^{2} \frac{L^{2}}{L^{2}}}{\frac{L}{L^{2}}}$$

$$IV \cdot 2 \cdot 35d$$

$$\frac{1-4pch \frac{L}{L^{2}} cosb \frac{L}{L^{2}} + p^{2} e^{2}$$

$$D(p, \frac{L}{L^{9}}) = \frac{p \operatorname{sh} \frac{L}{L^{9}} \operatorname{sin} b \frac{L}{L^{9}}}{1-4 \operatorname{pch} \frac{L}{L^{9}} \operatorname{cosb} \frac{L}{L^{9}} + p2e^{2} \frac{L}{L^{9}}} \circ IV \circ 2 \circ 35e$$

Postać funkcji f' w równaniu IV.2.35 możemy uprościć bowiem dla mas efektywnych 0,01 m $_{0} < m^{*} < m_{0}$  i pól magnetycznych o indukcji B = 1 T "b" - jest zawsze mniejsze od 0,1 wobec tego b<sup>2</sup> możemy w tym równaniu pominąć jako bardzo małe w porównaniu z 1.

Dla cienkich warstw metalicznych  $E_x = 10^3 \cdot E_y$ , a przy założeniu izotermiczności i jednorodności warstwy możemy przyjąć, że  $k_x = k_y$ , wtedy n = 1, m = -1. Po przyjęciu tych uproszczeń równanie IV.2.35 możemy przedstawić w postaci

$$f^{*+} f^{*-} = \frac{(1-p)L^{*}}{L} \left\{ A(\frac{L}{L^{*}}) \left[ C(p, \frac{L}{L^{*}}) + D(p, \frac{L}{L^{*}}) \right] - B(\frac{L}{L^{*}}) \left[ C(p, \frac{L}{L^{*}}) - D(p, \frac{L}{L^{*}}) \right] \right\}$$

$$IV.2.36$$

Jeżeli we wzorach IV.2.34 i IV.2.35 podstawimy  $B_z = 0$ , a więc i b = 0 to ze wzoru tego można obliczyć przewodnictwo właściwe cienkiej warstwy pod nieobecność pola magnetycznego. Otrzymamy wtedy uproszczoną postać równania IV.2.34 i:

$$\mathbf{\tilde{G}}_{\mathbf{X}} = \frac{K}{L} \left[ \mathbf{f}_{0}^{*+} + \mathbf{f}_{0}^{*-} \right] \int_{0}^{\infty} \mathbf{T}_{\mathbf{X}} \left[ \left( \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{\mathcal{E}}_{n}} \right)^{1/2} \right] \frac{\partial \mathbf{f}_{0}}{\partial \mathbf{E}} \, d\mathbf{E}, \qquad IV \cdot 2 \cdot 37$$

gdzie

$$f_{o}^{+} + f_{o}^{-} = \frac{(1-p)L^{+}}{L} (\exp \frac{L}{L} - 1) \frac{p \operatorname{ch} \frac{L}{L^{+}} - 1}{2 \operatorname{pch} \frac{L}{L^{+}} - (1+p^{2})} - 1.$$

$$IV \cdot 2 \cdot 37a$$

Podstawiając

$$\eta(E) = \tau E_{x} \left[ \left( \frac{E}{\tilde{e}_{n}} \right)^{1/2} \right]$$
 IV-2.38

1

$$K = \frac{2e^2}{3\pi^2} = 3.6 \cdot 10^{28} [V_B]^{-2}.$$

Możemy obliczyć całkę we wzorze IV.2.37 w sposób przybliżony ponieważ funkcja przedstawiona równaniem IV.2.38 nie jest w zasadzie funkcją ciągłą. Jeżeli długości fal de Broglie'a będą nie duże, do kilkudziesięciu Å, wtedy można założyć, że dla warstw grubych od kilkuset Å podstrefy bedą leżały tak blisko siebie, że funkcja  $\eta(E)$  będzie funkcją quasiciągłą. Takie uproszczenia można przyjąć dla metali i w pewnym przybliżeniu dla stopów oporowych, np. dla stopu Fe-Cr długość fali de Broglie'a wynosi około 40 Å a dla NiCr 50 Å [86].

W takiej sytuacji całkę we wzorze IV.2.37 można dla izotermicznych procesów i niewysokich temperatur przedstawić pierwszym przybliżeniem całki Diraca [39].[47].

$$\int \eta(\mathbf{E}) \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{E}} d\mathbf{E} = -\eta(\mathbf{F}), \qquad \text{IV}_{\circ 2 \cdot 39}$$

gdzie F - energia Fermiego. Tym samym

$$\mathcal{O}_{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{K}}{\mathbf{L}} \left( \mathbf{f}_{\mathbf{0}}^{\dagger} + \mathbf{f}_{\mathbf{0}}^{\bullet} \right) \boldsymbol{\eta}(\mathbf{F}). \qquad \text{IV-2.40}$$

Jeżeli jednak długości fal de Broglie'a będą już rzędu, 100 Å i więcej lub, jeżeli rozpatrujemy warstwy oporowe o małych grubościach,wtedy nie wolno zakładać kwasiciągłości funkcji IV.2.38 i wyrażenie na energię należy sumować po wszystkich podstrefach, a całkować po każdej jednej podstrefie.

Wtedy całka we wzorze IV.2.37 winna posiadać postać

$$\tilde{O}_{x} = \frac{K}{L} \left( f_{0}^{*} + f_{0}^{*} \right) \sum_{S} \left[ \left( \frac{E}{\epsilon_{n}} \right)^{1/2} \right] \int_{0}^{T} TE_{x} \frac{\partial f_{0}}{\partial E} dE. \quad IV.2.41$$

Nieco podobnego typu całkę rozwiązał Sandomirski [66] w swojej pracy dotyczącej kwantowych efektów wymiarowych w cienkich warstwach Bi z tym, że dla odmiany funkcję rozkładu dla tych warstw przyjął on taką samą jak dla stanu niezaburzonego zakładając mały wpływ zaburzenia wywołanego wpływem grubości na funkcję rozkładu w porównaniu z wpływem grubości na gęstość obsadzenia stanów izoenergetycznych.

Całkę we wzorze IV.2.41 możną również uprościć całką Diraca podobnie jak we wzorze IV.2.39.

Ze wzoru IV.2.39 można bardzo łatwo wyliczyć rezystancję właściwą.Rezystancję cienkich warstw mierzy się najczęściej sondą czteropunktową, dla której teorię pomiarów podano w pracach [39],[73]. Zmierzoną tą metodą rezystancję na wamy rezystancją warstwy kwadratowej - R<sub>D</sub>.

Można wykazać, że istnieje prosty związek między rezystancją wła**ściwą** a rezystancją warstwy kwadratowej:

$$R_{\Box} = \varrho \frac{1}{L} \cdot IV \cdot 2 \cdot 41$$

Stąd łatwo obliczymy zależność R od parametrów warstwy korzystajac z wzoru IV.2.40, IV.2.41

$$R_{\Box} = \left\{ K(f_{c}^{*+} + f_{c}^{*-}) \eta(F) \right\}^{-1}$$
 IV-2-43



Rys. 9. Wykres teoretycznego przebiegu zależności rezystancji na kwadrat dla 3 różnych wartości parametru zwierciadlanego odbicia p = 0, p = 0,3, p = 0,4, w funkcji stosunku L/L

Policzono zależność  $R_{o}/\eta(F) = f(\frac{L}{L})$  dla różnych wartości parametru p, od p = 0 do p = 0,5 i niektóre z tych zależności przedstawiono na rysunku 9. Funkcja  $f_{o}^{++} + f_{o}^{--}$ , przedstawioną wzorem IV.2.37a posiada osobliwości dla pewnych wartości  $\frac{L}{T}$ . Te osobliwości nie dopuszczają grubości warstw mniejszych od zaznaczonych na wykresie. Spróbowano oszacować wartości L' dla badanych próbek na podstawie znanych wzorów wiążących czas relaksacji i  $V_z$  z pomierzonymi wartościami  $R_{\Box}$  i  $R_o$ (współczynnikiem Halla). Na podstawie zmierzonych wielkości otrzymano, że:

Można więc stwierdzić, że dla badanych warstw stosunek  $\frac{L}{L}$  zawsze był większy od 3. Na wykresie rys. 10 przedstawiono stosunek rezystancji kwa-



Rys. 10. Krzywa teoretyczna i doświadczalna zależności, stosunku rezystancji na kwadrat cienkiej warstwy stopu FeCr o danej grubości, do rezystancji na kwadrat warstwy tego samego stopu o grubości 2000 Å, w zależności od grubości warstwy

- - - - } zywa tebretyczna, ---- krzywa doświadczalna

dratowej danej warstwy do rezystancji kwadratowej warstwy o grubości 2000 Å. Linia ciągła przedstawia krzywą doświadczalną FeCr 30, linia przerywana krzywą teoretyczną dla p = 0,3.





Punkty oznaczone "x" odpowiadaja warstwie o składzie FeCr 40. Rys. 11 przedstawia analogiczny jak na rys. 10 przebieg zależności dla cienkich warstw NiCr o różnych składach procentowych.Linia kreskowana przedstawia przebieg krzywej teoretycznej dla średniej drogi swobodnej elektronu 50 Å wg [86].

Krzywa teoretyczna jest obliczana zgodnie ż teorią klasycznego efektu wymiarowego.

### IV.3. Przewodnictwo cienkich warstw wysepkowych

Spotyka się czasami warstwy o ujemnym współczynniku temperaturowym rezystancji. Fakt ten tłumaczy się procesami aktywacyjnymi [54]. Zjawisko to zachodzi dla warstw o silnej strukturze wysepkowej przy czym wysepki nie są ze sobą połączone tak, że proces przewodzenia można tłumaczyć zjawiskiem transportu cząsteczkowego. Zakłada się wtedy występowanie termoemisji między wysepkowej [54]. Dla tego typu przewodnictwa natężenie prądu jest exponencjalną funkcją wielkości bariery potencjału między wysepkami. Zbliżenie się do siebie wysepek powoduje nakładanie potencjałów oddziaływań wzajemnych co prowadzi dc obniżenia bariery potencjału między wysepkami. Wychodząc z takiego założenia spotykamy się z następującym przedstawieniem przewodnictwa właściwego cienkich warstw wysepkowych [47], [54].

$$G_{\rm x} = \frac{\rm B \ e \ T}{\rm k} \ a \ \exp\left[-\frac{\rho_{\rm e} - \frac{\eta_{\rm e}^2}{\rm a}}{\rm kT}\right], \qquad IV_{\rm e}_{\rm 3.1}$$

gdzie

B - stała dla danej warstwy

a odległość między wysepkami

🕈 – praca wyjścia elektronu z materiału litego

<u>le – energia oddziaływań wzajemnych.</u>

Nieco inaczej opisali mechanizm przewodzenia w cienkich warstwach wysepkowych Neugebauer i Webb [53],[54].

Opisują oni przewodnictwo zakładając istnienie efektu tunelowego. Według tych autorów, w trakcie tworzenia warstwy, na skutek oddziaływań termicznych powstaje pewna ilość "n" wysepek, która ulega aktywacji elektrycznej

$$n = N \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \qquad IV.3.2$$

gdzie

N - całkowita ilość wysepek

E - energia aktywacji 
$$\sim \frac{e}{r^2}$$

r - średnica wyspeki.

Tym samym powstaje taka sama liczba "n" nośników prądu elektrycznego. Istnieje pewne prawdopodobieństwo, że elektron będzie tunelował od ujemnie naładowanej wyspeki "i"-tej do neutralnej wyspeki "j"-tej proporcjonalnie do gęstości obsadzenia stanów pełnych w wysepce "i" i stanów pustych w wysepce "j"

$$pot \int D f_{oi}(1 - f_{oj}) dE, \qquad IV-3-3$$

gdzie

- D współczynnik transmisji zależny exponencjalnie od odległości między wysepkami
- f funkcja rozkładu Fermiego Diraca.

Prawdopodobieństwo podane we wzorze IV.3.3 jest związane z przypadkowymi przemieszczeniami elektronów nawet, gdy nie ma polą zewnętrznego. Jeżeli natomiast przyłożymy do warstwy pole w kierunku np. jak na rys. 8, wtedy zgodnie z teorią podaną w § IV.2a, zmieni się wysokość poziomów Fermiego w sąsiednich różnych wysepkach i tym samym wzrośnie prawdopodobieństwo tunelowania w kierunku zgodnym z polem, a zmaleje to prawdopodobieństwo w kierunku przeciwnym do polą.

Po obliczeniu obu prawdopodobieństw otrzymamy wypadkowe prawdopodobieństwo [53]

Po skorzystaniu z wzoru IV.3.2 i podstawowej definicji przewodnictwa właściwego otrzymamy wzór na przewodnictwo właściwe opisane efektem tunelowym:

$$G_{x} \left[ c c_{x}^{1} R^{2} e^{2} D \exp \left( - \frac{e^{2}}{r kT} \right),$$
 IV.3.5

gdzie R - odległość między wysepkami.

W badanych stopowych warstwach oporowych NiCr, FeCr nie stwierdzono ujemnych i malejących wartości TWR (patrz § IV.5) nawet ila warstw rzędu 100 Å, a więc tym samym wysepkowy model przewodnictwa raczej nie tłumaczy tak dobrze zjawisk zachodzących w badanych warstwach metalicznych, aniżeli model warstw o strukturze jednorodnej.

## IV.4. Sila termoelektryczna dla cienkich warstw

Przy rozpatrywaniu tego problemu przyjmujemy model warstwy zgodny z rys. 8. Wywołujemy gradient temperatury w kierunku osi X np. przez przyłożenie sondy 2 punktowej z określanym gradientem T. W tej sytuacji zostaje zachwiana izotermiczność warstwy w kierunku osi X. Ponieważ funkcja rozkładu f<sub>o</sub> jest funkcją temperatury a więc musi też być funkcją X. Niech zaburzenia wynikające z niejednorodności warstwy będą dla makroskopowych kierunków x i y małę, to zgodnie z założeniami do wzoru IV.2.5 możemy przyjąć, że  $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} \neq 0$ ze względu na istniejący gradient temperatury oraz  $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$  ze względu na małe zaburzenia niejednorodności.

Po uwzględnieniu równań (IV.2.5, 5b i 5c) równanie IV.2.5 przyjmie postać

$$=\frac{f'}{T}=\frac{e}{h} \mathcal{E}_{x} \frac{\partial f}{\partial k_{x}} + \mathcal{V}_{x} \frac{\partial f}{\partial x} + \mathcal{V}_{z} \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \mathcal{V}_{z} \frac{\partial f'}{\partial z} \cdot IV \cdot 4.1$$

Szukamy rozwiązań tego równania wprowadzając do niego natężenie termoelektryczne E\_(T) na miejsce natężenia pola elektrycznego [47].

$$\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{T}) = \mathcal{E}_{\mathbf{x}} - \frac{1}{e} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}},$$

gdzie F - energia Fermiego będąca w przypadku metali słabo zależna funkcją temperatury, a więc i zmiennej X. Szukamy najpierw innej postaci równania IV.4.1 korzystając z przekształceń do wzoru (IV.2.6) i podstawiając równecześnie, że

$$W = \frac{E - F}{kT} \qquad i \quad \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial W} \quad \frac{\partial W}{\partial x} \neq \qquad IV.4.3$$

Ponieważ E nie jest funkcją temperatury otrzymamy

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial E} kT \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial E} kT \frac{\partial W}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}$$
 IV 4.4

1

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left[ \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{E - F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Podstawiając wzór IV.4.2 i IV.4.3 oraz przekształcenia wzoru IV.2.6 otrzymamy inną postać wzoru IV.2.6

$$-\frac{f'}{T} = v_x \frac{\partial f_o}{\partial E} \left[ e \mathcal{E}_x(T) - \frac{E-F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] \div v_z \frac{\partial f'}{\partial z} \cdot IV.3.5$$

Szukając całki ogólnej tego równania różniczkowego niejednorodnego otrzymamy ją za [47] w następującej postaci

$$f' = - \nabla_{\mathbf{x}} \frac{\partial f}{\partial E} \left[ e \mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{T}) - \frac{E-F}{T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{x}} \right] (1 + \chi e^{-\frac{Z}{L^{2}}}). \quad IV \cdot 3.6$$

Przyjmując te same warunki brzegowe jak we wzorze IV.2.16 i że B  $_{\rm Z}$  = 0 otrzymany z równania IV.2.23

$$f^{**} = -T \left(\frac{2 E_x}{m^{*}}\right)^{1/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[e \mathcal{E}_x(T) - \frac{E-T}{T} \frac{\partial T}{\partial x}\right] x \qquad IV \cdot 3 \cdot 7a$$
$$x \left[1 - \frac{(1-p)\exp\frac{Z}{L^*}}{1-p \exp\left(\frac{-L}{L^*}\right)}\right]$$
$$f^{***} = -T \left(\frac{2 E_x}{m^{*}}\right)^{1/2} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[e \mathcal{E}_x(T) - \frac{E-F}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right] \left[1 - \frac{(1-p)\exp\frac{L-Z}{L^*}}{1-p \exp\frac{L}{L^*}}\right] .$$
$$IV \cdot 3 \cdot 7b$$

Podstawiając otrzymane funkcje zaburzeń do równania IV.2.1 otrzymamy jego postać podobną jak we wzorze IV.2.32. Korzystając z faktu, że przy kompensacyjnym pomiarze siły termoelektrycznej  $J_x = 0$  otrzymujemy uproszczony wzór

$$\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{T})\int_{0}^{\infty} \eta(\mathbf{E}) \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{E}} d\mathbf{E} - \frac{1}{\mathbf{e}\mathbf{T}} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} \int_{0}^{\infty} \eta(\mathbf{E}) (\mathbf{E}-\mathbf{F}) \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{E}} d\mathbf{E} = 0, \quad \text{IV-4-8}$$

gdzie  $\eta(E)$  podane jest we wzorze IV.2.39 lub IV.2.41. Pierwszą z całek można obliczyć analogicznie jak przy obliczeniu wzoru IV.2.32.Drugą całkę obliczymy korzystając z podstawienia IV.4.3, wtedy ta całka przyjmie postać [39]

$$\int_{0}^{\infty} \eta(E)(E-F) \frac{\partial f_{0}}{\partial E} dE = kT^{2} \int_{\frac{F}{kT}}^{\infty} W\eta(W) \frac{\partial f_{0}}{\partial W} dW. \qquad IV.4.9$$

Stosując przy rozwiązaniu tej całki, rozwinięcie w szereg funkcjiη(W) i podstawienie tego szeregu do całki IV.4.9 otrzymamy całkę w postaci

$$kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[ \frac{J^{n} \mathcal{D} (W)}{\partial W^{n}} \right]_{W=0} \int_{\frac{F}{kT}} \frac{W^{n+1}}{(1-e^{-W})(1+e^{W})} dv \qquad IV.4.10$$

Całka IV.4.10 posiada rozwiązanie jedynie dla nieparzystych "n" w postaci funkcji dzeta Riemana 39. Wobec tego w pierwszym przybliżeniu równanie IV.4.10 przyjmie postać

$$\frac{\pi^2}{3} \operatorname{kT} \left[ \frac{\partial \gamma(w)}{\partial w} \right]_{W=0} = \frac{\pi^2}{3} (\operatorname{kT})^2 \left[ \frac{\partial \gamma(E)}{\partial E} \right]_{E=F} \cdot IV.4.11$$

Ostatecznie więc równanie IV.4.8 będzie wyrażone w postaci

$$\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{T}) \boldsymbol{\gamma}(\mathbf{F}) - \frac{\mathbf{I}^2}{3} \stackrel{1}{=} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}} (\mathbf{kT})^2 \begin{bmatrix} \partial \boldsymbol{\gamma}(\mathbf{E}) \\ \partial \mathbf{E} \end{bmatrix}_{\mathbf{E}=\mathbf{F}} = \mathbf{0}. \quad \mathbf{IV} \cdot \mathbf{4} \cdot \mathbf{12}$$

Podstawiając do równania IV.4.12

$$\mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{T}) = \varphi \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}}$$
 IV-4-13

zdzie  $\varphi$ - jest siłą termoelektryczną, otrzymamy

$$\varphi = \frac{\mathbf{I}^2}{3} \frac{\mathbf{k}^2 \mathbf{T}}{\mathbf{e}} \left[ \frac{d \ln \mathcal{D}(\mathbf{F})}{d\mathbf{E}} \right]_{\mathbf{E}=\mathbf{F}}$$
 IV-4-14

Jeżeli przyjmiemy, że E\_ dla warstwy będzie stałe dla danej grubości i tekstury, co jest możliwe do przyjęcia, ponieważ założyliśmy makroskopowość warstwy w kierunkach x,y, wtedy okaże się, że siła termoelektryczna dla warstw cienkich jest zależna jedynie od zmian czasu relaksacji oraz zmian funkcji  $\eta(E)$ . Funkcja  $\eta(E)$  zależy od zmian energii Fermiego, które to zmiany są na tyle związane z grubością warstwy na ile zmienia się z grubością warstwy gęstość obsadzenia stanów izoenergetycznych oraz na ile zmienia się z grubością tekstura (patrz dyfraktogramy). Z powyższej teorii wypływa wniosek, że siła termoelektryczna cienkich warstw winna być niezależna lub bardzo słabo zależna od grubości tak długo, jak długo stała jest energia Fermiego, a więc dla stopu o tym samym składzie procentowym i tej samej teksturze oraz o małej długości fal de Broglie'a w porównaniu z grubością warstwy. Teksturę powtarzalną strzymuje się stosując odpowiedni reżim technologiczny przy nakładaniu warstw. Jak zostanie pokazane w części doświadczalnej niniejszej pracy, wyniki potwierdzają tę sugestię.

#### IV.5. Temperaturowy współczynnik rezystancji TWR = C

Temperaturowy współczynnik rezystancji definiujemy jako

$$\sigma_{v}^{*} = -\frac{1}{\varphi} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}T} \cdot \mathbf{IV} \cdot 5 \cdot 1$$

Do obliczenia tego współczynnika wychodzimy z wzoru IV.2.40 lub IV.2. 41, uwzględniając rozwinięcie ze wzoru IV.4.10, otrzymamy wtedy

$$\mathcal{O}_{v}^{c} = \frac{1}{\mathcal{D}_{v}^{c}(F)} \frac{d\mathcal{D}_{v}(F)}{dT} \cdot IV \cdot 5 \cdot 2$$

Ponieważ F jest funkcją temperatury  $\begin{bmatrix} 47 \end{bmatrix} a: \frac{dF}{dT} = F_0 \begin{bmatrix} 1 + \frac{2}{6} \left(\frac{k}{F}\right)^2 T \end{bmatrix} p$ raz pamiętając, że E,  $\mathcal{E}_n$  oraz T nie są funkcjami temperatury<sup>0</sup> możemy zapisać że

$$\sigma_{\rm s} = \frac{F_0}{F} \left[ 1 + \frac{E^2}{6} \left( \frac{k}{F_0} \right)^2 T \right], \qquad \text{IV}.5.3$$

Ze wzoru IV.5.3 można znowu stwierdzić, że zależność TWR od grubości będzie stymulowana zależnością energii Fermiego od grubości warstwy oraz zależnością tej energii od skłądu procentowego.

Skład procentowy szczególnie wpływa na zmianę tekstury warstwy. Energia Fermiego związana jest z gęstością obsadzenia stanów.Wyniki doświadczalne zdają się potwierdzać to założenie.

## IV.6. Zjawisko Halla

Zjawisko Halla jest zjawiskiem galwanomagnetycznym [18],[25],[27],[39], [57],[59], z którego można wyznaczać normalny i spontaniczny współczymnik Halla. Współczynniki te są jednymi z podstawowych wielkości fizykalnych, które służą do oceny materiałów elektronicznych. Zależą te wielkości nie tylko od rodzaju materiału, ale i od jego struktury, tekstury, stopnia zdefektowania, stanów powierzchniowych, a w przypadku stopów i od rodzaju stopu, fazy stopu oraz składu procentowego tego stopu. Wynika to z faktu, że efekt Halla jest dostatecznie czuły na deformacje powierzchni Fermiego [57],[72],[80]. Z tego też powodu efekt Halla jest efektem coraz częściej badanym w cienkich warstwach metalicznych [24],[25],[27],[30],[57].

Dlatego w niniejszej prący mierzono również i wspomniane wyżej współczynniki Halla po to, aby otrzymać dokładniejszą ocenę badanego materiału.

Chcąc pokrótce przedyskutować zjawisko Hallą dla cienkich warstw przypomnijmy klasyczny wzór Hallą, który zastosujemy do próbki przedstawionej na rys."S".

Wtedy

$$v_y = R_H \frac{i_B}{L}$$
 IV.6.1

gdzie

R<sub>H</sub> - współczynnik Hallą i<sub>x</sub> - natężenie prądu w kierunku x B<sub>z</sub> - indukcja pola magnetycznego w kierunku z.

Wzór IV.6.1 można przedstawić w innej, przydatniejszej postaci

$$Q_{xy} = R_H B_z$$
 IV.6.2

gdzie

$$Q_{xy} = \frac{U_y L}{I_x}$$
 lub  $G_{xy} = \frac{J_x}{\mathcal{E}_y}$  IV.6.3

Q we wzorze IV.6.3 możemy obliczyć ze wzoru IV.2.32 jako

$$Q_{xy} = \left[\frac{\text{Re } (\hat{J})}{\text{Jm } (\hat{E})}\right]^{-1}$$
 IV-6-4

stosując podstawienie do wzoru IV.2.35 oraz rozwiązanie IV.2.34 wraz zl założeniami do wzorów IV.2.35a-e oraz po uwzględnieniu wzoru IV.2. 36, i po drobnych przekształceniach otrzymamy wzór IV.6.4 w postaci

$$Q_{xy} = \left\{ \frac{K \mathcal{E}_x}{L \mathcal{E}_y} \left( f^{*+} + f^{*-} \right) \int_0^\infty T \mathcal{E}_x \left[ \left( \frac{E}{\mathcal{E}_n} \right)^{1/2} \right] \frac{\partial f_o}{\partial E} dE \right\}^{-1} \quad IV.6.5$$

lub dla dużych długości fal de Broglie'a

$$Q_{xy} = \left\{ \frac{\underline{K} \cdot \underline{\hat{e}}_{x}}{L \cdot \underline{\hat{e}}_{y}} (\underline{f}^{*+} + \underline{f}^{*-}) \sum_{S} \left[ (\underline{\underline{E}}_{n})^{1/2} \right] \int_{0}^{\infty} T \underline{e}_{x} \frac{\partial f}{\partial \underline{E}} d\underline{E} \right\}^{-1}. \quad IV.6.6$$

Ze wzoru IV.6.2 można obliczyć współczynnik Halla:

$$R_{H} = \left\{ \frac{K\mathcal{E}_{x} - E_{y}}{L - \mathcal{E}_{y}} \left( f^{*+} + f^{*-} \right) \int_{0}^{\infty} TE_{x} \left[ \left( \frac{E}{\mathcal{E}_{n}} \right)^{1/2} \right] \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\}^{-1} IV \cdot 6 \cdot 7$$

lub

$$R_{H} = \left\{ \frac{K \mathcal{E}_{x} B_{z}}{L \mathcal{E}_{y}} (f^{*+} + f^{*-}) \sum_{S} \left[ \left( \frac{E}{\mathcal{E}_{n}} \right)^{1/2} \right] \int_{0}^{\infty} T E_{x} \frac{\partial f}{\partial E} dE \right\}^{-1} . \qquad IV.6.8$$

Zależność teoretyczną współczynnika Halla od grubości dla danej indukcji pola B<sub>z</sub> i określonej wartości całki w równaniach IV.6.7 i IV.6.8 przedstawia wykres na rys. 12.



Rys. 12. Krzywa teoretyczna przedstawiająca przebieg zależności współczynnika Halla uproszczonego o stałą zależną od energii Ferniego, od grubości warstwy

#### IV.6a. Spontaniczny efekt Halla

Już w 1956 roku pokazano w pracy Pugh'a i Rostocker'a [56], że dla ferromagnetyków występuje zjawisko nieliniowej zależności oporności Halla od indukcji pola magnetycznego (rys. 13).

Zjawisko to zostało nazwane spontanicznym efektem Halla. Zgodnie z teorią podaną w pracach [56], [68] równanie spełniające zależność przedstawioną na wykresie 13 ma następującą postać

$$\varphi_{xy} = -\varphi_{yx} = R \mu_0 H + R N$$
 IV-6.9



Rys. 13. Teoretyczny przebieg zależności rezystancji Halla od indukcji pola magnetycznego dla materiałów ferromagnetycznych [wg 56]

lub

$$Q_{xy} = -Q_{yx} = RB + (R_s = R) N_s$$
 IV.6.10

suzie

R<sub>o</sub> - normalny współczynnik Halla R<sub>s</sub> - spontaniczny współczynnik Halla N - namagnesowanie.

Ze względu na pewne ciekawe własności tego zjawiska jak np. związek rezystancji Hallowskiej z rezystancją właściwą materiału

$$\varrho_{xy} \sim \varrho^n$$
, IV.6.11

gdzie

1≤n≤2

samym efektem zarówno od strony doświadczalnej, jak i teoretycznej zajmowało się szereg badaczy, [5], [7], [24], [37], [56], [57], [72] starając się badany efekt usystematyzować i możliwie dokładnie opisąć. Chcąc otrzymane dotychczas wyniki ująć możliwie krótko należy stwierdzić, że

- spontaniczny współczynnik Halla "R<sub>s</sub>" dla czystych metali rośnie szybko ze wzrostem temperatury od wartości R<sub>s</sub> = 0 w T = 0. Dla metali o silnie zdefektowanej strukturze oraz dla stopów, jest w T=0 skończony [68].
- 2) zmiany R<sub>s</sub> ze wzrostem temperatury w przypadku nieuporządkowanych dwuskładnikowych stopów, są w pierwszym rzędzie związane ze zmianami Q (rezystancji właściwej), a nie ze zmianami spontanicznego namagnesowania i wg [37] można przedstąwić ten związek następującą zależnością

$$R_s = a \rho + b \rho^2$$
, IV.6.12

Przy czym a i b są stałymi zależnymi od składu chemicznego stopów dwuskładnikowych i struktury badanego ciała. Właśnie w pracy [37] wykazano na drodze teoretycznej, że a i b są stałymi teoretycznymi zawierającymi w sobie czynniki takie jak np.: czasy relaksacyjne,oddziaływania spin orbita zależne od rozproszeń na fononach i domieszkach. Na powyższe założenia nakładają się również wywody przeprowadzone w pracy [17], z których wynika, że anomalny efekt Halla zależy od asymetrycznego rozpraszania elektronów przewodnictwa, i bez którego to rozproszenia efekt ten nie występuje. Asymetryczne rozpraszanie nośników prądu zależy również od koncentracji defektów, a szczególnie silnie występuje w przypadku stopów. Zależność R od o dla tego typu oddziaływań występuje raczej jako R  $\sim 0$ , podczas gdy zależność R  $\sim 0^2$ występuje głównie na skutek oddziaływań elektronów przewodnictwa z fononami, które to efekty są słabiej rejestrowane drogą pomiaru R<sub>s</sub>, stąd wnioskuje się, że a  $\ll$ b.

Warto również podkreślić, że spontaniczny efekt Halla nie wykazuje h**i** sterezy.

R i R obliczamy z równania IV.6.10 a mianowicie:

$$\frac{\partial Q_{XY}}{\partial B} = R_{o} + (R_{s} - R_{o}) \frac{\partial N}{\partial B} , \qquad IV.6.13$$

gdzie  $\frac{\partial N}{\partial B} = \mu$ - różniczkowa przenikalność magnetyczna dla małych wartości B i dla ferromagnetyków  $\mu \gg 1$  i tym samym drugi człon sumy w równaniu IV.6.13 jest dużo większy od R<sub>o</sub>. Wtedy można z dobrym przybliżeniem przyjąć, że  $\frac{\partial g_{XY}}{\partial B} \approx \mu R_{g}$ . Dla dużych wartości "B" obserwujemy nasycenie, czyli N = const, a wtedy

$$\frac{\partial Q_{XY}}{\partial B} = R_{o}$$

Dla cienkich warstw R<sub>o</sub> odpowiada R<sub>H</sub> obliczonej we wzorze IV.6.7 i IV.6.8 może więc wykazywać zależność od grubości.Z równania IV.6.11 wynika, że spontaniczny współczynnik Halla R<sub>s</sub> powinien być dla cienkich warstw również funkcją grubości, ponieważ w paragrafie IV.2 pokazano, że oporność właściwa jest funkcją grubości.

## IV.6b. Ruchliwość hallowska

Ruchliwość hallowską dla metali obliczamy ze wzoru

$$\mu_{\rm H} = \widetilde{O}_{\rm X} R_{\rm H} \bullet$$
 IV.6.14

Dla cienkich warstw metalicznych należy w tym wzorze podstawić wyliczone wielkości  $\underbrace{\sigma_x}_x$  z równania IV.2.40 lub IV.2.41 i R<sub>o</sub> z równania IV.6.7 lub IV.6.8.

Otrzymamy wtedy na ruchliwość ballowską dla cienkich warstw metali następujący wzór

$$\mu_{\rm H} = \frac{f_0^{*+} + f_0^{*-}}{f^{*+} + f^{*-}} \frac{\hat{\mathcal{E}}_{\rm v}}{\hat{\mathcal{E}}_{\rm x}} \cdot \frac{1}{B_{\rm z}} \cdot IV.6.15$$

Policzono teoretyczne wartości stosunku

$$\frac{f_{0}^{*+} + f_{0}^{*-}}{f_{0}^{*+} + f_{0}^{*-}}$$

Dla metali, jak już wstwierdzono wcześniej,  $\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_x} \sim 10^{-3}$  dla B = 1 T.

Przebieg teoretyczny wartości  $\mu_H$  w funkcji grubości dla różnych grubości podaje wykres 14, na którym naniesiono również obliczone z pomiarów wartości ruchliwości dla stopu FeCr.





B. Wyniki badań cienkich warstw oporów stopów Fe-Cr o różnych składach procentowych

#### B.I. Omówienie przygotowania próbek do badań:

Badaniom poddano próbki cienkich warstw stopów Fe-Croskładach procentowych od 50% Crw Fe do 10% Crw Fe. Warstwy otrzynywano drogą odparowania z grzejników oporowych materiału litego w postaci drobnych ścinek, a tow tym celu aby ilość materiału parującego równocześnie była duża, a materiał odparowywany nagrzewał się szybko i równocześ. nie.

Czystość materiału litego wykonanego w IMŻ w Gliwicach wynosiła 0,999. Parowanie wykonywano z grzejników, których kształt pokazany jest na rys. 15.



Rys. 15. Model grzejnika służącego do pdparowywania stopów FeCr. Na druty wolframowe o średnicy 1,7 mm "B", nałożona jest osłaniająca łódka z molibdenu "A" Materiał odparowywano z drutów wolframowych, przez które przepuszczano prąd elektryczny. Łódka molibdenowa służyła jako osłona zapobiegająca rozsypywaniu się materiału, przy czym temperatura tych łódek była dużo niższa od temperatury wolframu (barwa biała wolframu, a czerwona molibdemu).

Tego typu grzejniki okazały się wytrzymałe termicznie, można było wykonać z nich do kilkunastu odparowań pomimo, że żelazo silnie reaguje z wolframem [21] .

Warstwy kondensowano na szkiełkach typu BK7 o wymiarach (25 x 30) mm<sup>2</sup> w próżni 10<sup>-6</sup>Tr w napylarce NA501<sup>xx)</sup>.

Szkiełka czyszczono mechanicznie, chemicznie, ultradźwiękami, odwirowywano wirówką i czyszczono jonami w próżni 10<sup>-2</sup>Tr [23].Mechanizm czyszczenia podłoży szklanych został opisany w pracach [23], [42] a własności szkła BK7 w pracy [42].

Warstwy nakładano na kilku szkiełkach równocześnie, a mianowicie do pomiarów rezystancji kwadratowej i siły termoelektrycznej (2 szt) do pomiaru napięć Halla (2 szt.) i temperaturowego współczynnika rezysstancji (1 szt.). Wszystkie szkiełka umieszczono na płaskim talerzu ze stali HN18T wzdłuż obwodu koła 🏶 = 250 mm, przy czym talerz wirował wraz ze szkiełkami z częstością 40 obr/min w czasie nakładania.

Napylarka produkcji Zakładów Doświedczalnych PIE w Bolesławcu Dolne-Ślaskim

Obracanie podkoży było konieczne ze względu na równomierność nakkadanych warstw. Problemy związane z geometrią parowania omówione są w różnych pracach, a między innymi w pracach [21],[42]. Podkoża pod warstwy były grzane do temperatury 350°C przed rozpoczęciem parowania i w trakcie parowania, a następnie chłodzone pod próżnią do temperatury 60°C, w celu odpowiedniego wysezonowania próbek.

Stosując taką metodę parowania można było w ciągu doby wykonaćnie więcej jak 2 parowania.

Na szkiełkach, na których cała powierzchnia była pokryta warstwą wykonano pomiary  $R_{\Box}$ , STE, analizę rentgenowską dyfrakcyjną, analizę rentgenowską fluorescencyjną oraz na zakończenie pomiary grubości metodą interferencji jedno i wielopromieniowej Tolańskiego [21]. Na szkiełkach przygotowanych do pomiaru Halla wykonano dodatkowo pomiary TWR. Pomiary  $R_{\Box}$ , STE wykonywano dwukrotnie: raz przed przeprowadzeniem analizy rentgenowskiej, a drugi raz po wykonaniu tej analizy po upływie od 2 do 4 tygodni. Na tych samych próbkach, na których wykonywano pomiary wielkości elektrycznych i przeprowadzano analizę, grubość warstw zmierzono na samym końcu. Próbki te, były niszczone na skutek posrebrzenia do pomiarów grubości, i nie można ich było odzyskać do jakichkolwiek badań.

## B.II. Wyniki badań metodami analizy rentgenowskiej

Badania struktury, tekstury i składu chemicznego cienkich warstw stopu Fe<sup>C</sup>r zostały obszerniej i dokładniej omówione w pracy [32]. W niniejszej pracy zostaną poruszone jedynie niektóre z zasadniczych wniosków, wynikających z tych badań.

#### B.II.1. Badania strukturalne

Rentgenowskie badania strukturalne stają się przydatne do analizy warstw FeCr o grubościach większych od 200 Å. Dla mniejszych grubości natężenie linii dyfrakcyjnych jest tak małe, że gubi się ono w tle [32].

Prawie wszystkie badane próbki, otrzymane przez kondensację odparowywanych stopów o różnych składach procentowych na podłożach, wykazały występowanie w warstwach tekstury włóknistej, a struktura otrzymanych polikryształów w warstwach była identyczna z tą, jaka występuje w materiale litym. Dokładna analiza procesu technologicznego stosowanego przy tych, zupełnie sporadycznych, próbkach, które nie charakteryzowała wyróżniona tekstura, wykazała pewne zaniedbania w procesie czyszczenia, parowania lub termicznego sezonowania próbek. Takie próbki skreślono z dalszej analizy.



Rys. 16. Zależność natężenia względnego promieniowania linii Fekzugiętego na cienkiej warstwie, od kata ugięcia 20. Refleksy dyfrakcyjne odpowiadające kątom  $2\Theta = 57^{\circ}20^{\circ}$  pochodzą od odbić od płaszczyzn sieciowych (110) równoległych do podłoża warstwy, a kątom  $2\Theta = 89^{\circ}$ , pochodzą od odbić od płaszczyzn sieciowych (200) równoległych do podłoża, dla fazy & Fe. Refleksy dyfrakcyjne odpowiadające kątowi  $2\Theta =$  $50^{\circ}30^{\circ}$  pochodzą od odbić od płaszczyzn sieciowych (002) tetragonalnej & fazy FeCr

Wykresy przedstawiają: A - warstwę FeCr 10 o grubości L = 800 Å wykązującą teksturę zawierającą jedynie fazę of Fe. B - warstwę FeCr 20 o grubości L = 2500 Å wykazującą teksturę zawierającą jedynie fazę of Fe. C - warstwę FeCr 50 o grubości L = 1800 Å wykazującą teksturę zawierąjącą fazę of i fazę of z przewagą fazy of. D - warstwę FeCr 30 o grubości L = 900 Å wykazującą teksturę zawierającą jedynie fazę of.

Stwierdzono występowanie dwóch struktur krystalitów w cienkich warstwach, a mianowicie struktury of Fe, czyli regularnej przestrzennie centrowanej, w postaci substycyjnego roztworu stałego (rys. 16.17) oraz struktury 6 FeCr, czyli tetragonalnej komórki prymitywnej (rys. 16C i 17A). Ten fakt świadczy o odtwarząlności struktury materiału litego - w cienkiej warstwie. Występowanie fazy 6 FeCr zaobserwowano w cienkich warstwach, otrzymanych z odparowania zarówno stopu o zawartości 40% Cr w Fe (rys. 17A), jak i z odparowania stopu o zawartości 50% Cr w Fe (rys. 16C). Różnica pomiędzy tymi warstwami polega na tym, że w cienkich warstwach otrzymanych z odparowania stopu o zawartości 50% Cr w Fe pojawia się mieszanina faz & i O, podczas gdy w cienkich warstwach otrzymanych z odparowania stopu o zawartości 40% Cr w Fe stwierdzono istnienie jedynie fazy 6. Fakt ten pomogła wytłumaczyć przeprowadzona analiza chemiczna skłądu procentowego cienkich warstw metodą fluorescencji rentgenowskiej. Na podstawie tych badań stwierdzono, że w cienkich warstwach stopów FeCr chrom występuje w nadmiąrze w stosunku do materiału wyjściowego [32]. Ponieważ faza występuje przy zawartościach Cr w Fe od 43% - 50%, to w cienkich warstwach otrzymanych z odparowania stopu o zawartości 40% Cr w Fe spełnionyjest warunek na to, aby mogła w zupełności powstać faza 6, natomiast w cienkich warstwach otrzymanych z odparowania stopu o zawartości 50% Cr w Fe, na skutek istnienia nadmiaru chromu w cienkiej warstwie, musiała powstąć miesząniną faz. Zgodnie z wykresem fazowym dla stopu FeCr (app.3), przy zawartości powyżej 50% Cr w Fe istnieje znowu tylko faza O. Fe.

Podane wyżej fakty i sugestie są zgodne z teorią odparowywania stopów podaną we wstępie niniejszej pracy, albowiem zgodnie z tablicami 1 i 2 w appendiksie 1 prężność par Cr w danej temperaturze jest większa od prężności par Fe i stąd stosunek ilości odparowywujących mas, ze wzrostem zawartości chromu w stopie, rośnie na korzyść Cr.Fakt powstania mieszaniny faz jest dlatego możliwy, albowiem jak stwierdzono w paragrafie II, przy omawianiu modelu powstawania warstwy, duże siły adhezji do podłoża szklanego w przypadku metali a szczególnie chromu i żelaza powodują kondensację zarodzi na dużej liczbie miejso na podło-



Rys. 17. Zależność natężenia względnego promieniowania linii CoKoC ugiętego na cienkiej warstwie, od kąta ugięcia 20. Refleksy dyfrakcyjne odpowiadające kątom 20 = 46 20 pochodzą od odbić od płaszczyzn sieciowych (CO2), równoległych do podłoża warstwy dla fazyo FeCr, a pochodzące od odbić od płaszczyzn sieciowych (110) równoległych do podłoża warstwy odpowiadają kątom 20 = 52 20 dla fazy o Fe. Wykresy przedstawiają:

A - warstwę FeCr 40 o grubości L = 700 Å. Warstwa ta posiada tekstur rę zawierającą jedynie fazę  $\mathfrak{O}$  FeCr. B - warstwę FeCr 30 o grubości L = 1800 Å, C - warstwę FeCr 10 o grubości L = 1500 Å

żu. Wokół takich zarodzi mogą kondensować różne fazy zależnie od tego, jakie są lokalne przesycenia par poszczególnych składników stopu w miejscąch kondensacji. Wydaje się, że stwierdzenie tych faktów doświadczalnych potwierdza, iż struktura materiału litego zostaje wcienkich warstwach stopowych, przy odpowiedniej obróbce tych warstw, odtworzona.

Analiza strukturalna wykazała, że tekstura warstw, w których wykrystalizowała faza of Fe jest taka, że przeważnie na powierzchni podłoża układają się atomy według najgęstszego upakowania kul, a więc płaszczyznami atomowymi (110) równolegle do podłoża. Świadczą o tym kąty 20 refleksów dyfrakcyjnych,które dla promieniowania Fe K<sub>of</sub> wynoszą 57<sup>0</sup>20', a dla promieniowania Co K<sub>of</sub> 52<sup>0</sup>20'(rys. 16 i 17). Tego typu ułożenie jest dla struktur regularnych przestrzennie centrowanych ułożeniem najgęstszego upakowania.

Stwierdzenie tych gęstych upakowań potwierdza przewidywania i innych autorów, że cienkie warstwy tworzą tekstury o najgęstszym upakowaniu, co jest stymulowane dużymi siłami napięcia powierzchniowego w metalach [47]. Równocześnie zauważono, że tekstura warstw nie jest idealnie jednolita i dla warstw o grubościach większych od 500 Å występuja domieszki polikryształów ułożonych płaszczyznami atomowymi (200) równolegle do podłożą, co można stwierdzić mierząc kąty 20 refleksów dyfrakcyjnych, które dla promieniowania Fe K wynoszą 85°20 (rys. 16 B i D). Policzone i dla tych ułożeń stałe sieciowe odpowiadają fazie CFe, z tym, że ułożenie atomów na podłożu nie jest ułożeniem najgęstszego upakowania. Jednak w tym przypadku takie użożenie jest energetycznie możliwe i było spotykane i u innych autorów (48 str. 108),a wydaje się, że w strukturze regularnej przestrzennie centrowanej istnieje możliwość takiej uprzywilejowanej orientacji krystalitów w cienkich warstwach. W przypadku fazy 6 stwierdzono taką uprzywilejowaną orientację krystalitów w cienkich warstwach, że użożenie płaszczyzn atomowych na podłożu jest tego typu, że odpowiada cno płaszczyznom (002) równoległym do podłoża. Kąty 20 refleksów dyfrakcyjnych wynoszą odpowiednio dla promieniowania Fe K. 50°30, a dla promieniowania Co K. 46°20 (rys. 16C i 17A) [32].

Fakty te przemawiają na korzyść stosowanej przy nakładaniu cienkich warstw technologii, która została wcześniej opisana, a którą stosuje się przeważnie przy wytwarzaniu cienkowarstwowych rezystorów na bazie stopów oraz ścieżek przewodzących.

Podobne badania strukturalne i elektryczne nad cienkimi warstwami stopów NiCr o różnych składach procentowych prowadzili Zinsmeister i Hoffman [86].Również i ci autorzy otrzymali w cienkich warstwach NiCr odtwarzalną strukturę polikryształów, taką jak materiału litego. Prace badawcze nad stopem NiCr są prostsze, ponieważ struktura tego stopu jest strukturą regularną płasko centrowaną, a w przypadku takich struktur odtwarza się tylko ułożenie najgęstszego upakowania, a wiec o płaszczyznach atomowych (111) równoległych do podłoża.

#### B.II.2. Analiza fluorescencyjna

Analiza składu chemicznego cienkich warstw stopu FeCr, została przeprowadzona metodą fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej [32]. Bądania wykazały, że skład procentowy w warstwie był odtwarzany bez dodatkowych domieszek, z tym, że w warstwach stwierdzono zawartościchromu albo takie same jak w materiale wyjściowym, albo też pewien nieduży nadmiar chromu w porównaniu z materiałem wyjściowym. Kilka przykładów zaczerpniętych z pracy [32] podaje tablica 4. Fakt występowania nadmiaru chromu w warstwach otrzymanych z odparowania materiału o zawartości 40% Cr w Fe został zarejestrowany przez wystąpienie fazy **6** stwierdzonej metodą analizy strukturalnej. Na podstawie przeprowadzonych badań nie można stwierdzić jednoznacznie, że chrom generalnie występuje w nadmiarze w cienkich warstwach.

Pokrywa się to w pewnym sensie z teorią odparowywania stopów str.4 jeżeli przyjrzymy się tablicy 2 w appendiksie 1 to stwierdzimy, że w zasadzie stop FeCr powinien odparowywać równocześnie z tym, że istnieje możliwość wystąpienia nadmiaru chromu, który w parach przesyconych odparowywanego materiału w próżni 10<sup>-6</sup> Tr cechuje większa szybkość parowania w porównaniu z żelazem. Można to wywnioskować z tablicy 1 w appendiksie 1, gdyż temperatura parowania chromu pod danym ciśnieniem jest większa od temperatury parowania żelaza.

p% Cr	400 + faza	800 + faza	1500 + faza	2000) + faza
10	1600	18 <i>0</i> ¢	110\$	1200
20	1606	19,50%	17,50%	20 <i>0</i> \$
30	30 Ø	31 0\$	29,50	-
40	38 Ø\$	36 Ø\$	48 6	-
40	62	45,26	<b>G</b> 0	-
40	679	46,00		-
50	58 bezp	41 bezp	510% + 6	-

Zmierzony skład procentowy w cienkich warstwach FeCr za pomocą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej [32]

B.III. Wyniki badań własności elektrycznych

B.III.1. Pomiary rezystancji na kwadrat R

Rezystancję na kwadrat mierzono sondą czteropunktową w układzie kwadratowym sond. Teoria opisująca zasadę pomiaru dla tego typu sond została podana w pracach [38], [79]. Pomiary wykonywano w stałej temperaturze pokojowej  $(20 \pm 1)^{\circ}$ C, na cienkich warstwach stopów FeCr o różnych grubościach i różnych składach procentowych naniesionych na Dodłoże ze szkła BK 7. Wymiary powierzchni warstw były jla wszystkich warstw jednakowe i wynosiły (20 x 30) mm<sup>2</sup>.

Na tych samych warstwach mierzono poza rezystancją na kwadrat, siłę termoelektryczną i na zakończenie grubość, a na niektórych z tych warstw przeprowadzono analizę strukturalną i chemiczną metodami rentgenowskimi. Zależność zmierzonych wartości  $R_{\rm D}$  od grubości warstwy L dla różnych składów procentowych materiału odparowywanego przedstawia wykresj na rys. 18. Przebieg krzywej określającej zależności teoretyczne i doświadczalne " $R_{\rm D}$ " w funkcji L/L<sup>°</sup> został przedstawiony na rys. 10. Schemat blokowy układu pomiarowego przedstawiono na rys. 19. Różne wartości " $R_{\rm D}$ " dla różnych składów procentowych odparowywanego materiału i kilka różnych grubości, z uwzględnieniem fazy krystaliza-



Rys. 18. Wykres zależności zmierzonych wartości rezystancji na kwadrat od grubości warstwy, dla różnych składów procentowych cienkich warstw stopów FeCr

● - FeCr 10, O - FeCr 20, x - FeCr 30 = FeCr 40, ▲ - FeCr 50



Rys. 19. Schemat blokowy układu pomiarowego do pomiarów rezystancjina kwadrat i siły termoelektrycznej cienkich warstw stopowych

Z<sub>S</sub> - zasilacz do pomiaru rezystancji kwadratowej z układem kwadratowym 4 sond "S<sub>4</sub>", prod. I.M.E. Pol. Wrocław, Z<sub>t</sub> - zasilacz do pomiaru siły termoelektrycznej z układem 2 sond "S<sub>t</sub>" podgrzewanych do żądanej różnicy temperatury, pod. I.M.E. Pol.Wrocł., KM - kompensator cji polikryształów w cienkiej warstwie przedstawia tablica 5. Zależność "R," od grubości dla cienkich warstw NiCr przedstawia wykres na rys. 11.

Rezystancja warstwy kwadratowej wykazuje zależności od składu procentowego dopiero dla warstw o bardzo małych grubościach. Jedyny wyjątek stwierdzono w pewnej nielicznej grupie warstw otrzymanych z odparowania stopu o zawartości 50% Cr w Fe, dla których to warstw nie stwierdzono wyraźnej wyróżnionej tekstury włóknistej.Rezystancje tych warstw były przeciętnie dwa razy większe od rezystancji tych warstw, w których stwierdzono istnienie wyróżnionej tekstury.

Tablica 5

5 Cr	250	350	500	900	1800
	faza	faza	faza	faza	faza
10% 20% 30% 40% 50% 50%	72,0 ? 51,0 ? 70,0 ? 67,0 ? 40,0 ?	51,0 c 35,0 c 25,0 c 45,0 6 12,8 c 15,0 c 28 bezp	36,000 25,000 15,000 20,000 12,000 21 bezp	11,00 6,50 5,80 15 6 7,00 19,0 bezp	5,00 3,00 5,00 6,06 3,70 4,30 + 6

Tablica 5 przedstawia średnią rezystancję kwadratową dla kilku wybranych grubości i kilku odparowywanych składów procentowych stopów FeCr z uwzględnieniem fazy krystalizacji materiału w cienkiej warstwie. Skład procentowy w cienkiej warstwie zbliżony do składu materiału wyjściowego.

Fakt słabych zmian rezystancji na kwadrat ze zmianami składu procentowego stopu w cienkich warstwach o wyraźnej teksturze, należy tłumaczyć sobie silnymi rozproszeniami na powierzchniach ograniczających warstwę, czyli wpływem grubości warstwy. Wpływ rozproszeń wywołanych zamianą atomów w węzłach sieci substytucyjnego roztworu stałego jest w tym przypadku tak słaby, że można go zaniedbać w porównaniu z wpły-
wem grubości na rozproszenia. Taki fakt doświadczalny wydaje się być zgodny z cytowaną u niektórych autorów regułą Matthiessen'a, z której wynika, że na rezystancję cienkiej warstwy wpływają różne czynniki rozpraszające nośniki prądu, jak węzły sieci, fonony, domieszki i powierzchnie ograniczające. Z tych czynników w wypadku badanych warstw wpływ powierzchni ograniczającej jest nasilniejszy. Wyjątek stanowią warstwy nie wykazujące tekstury włóknistej. Ten wyjątek można wytłumaczyć zgodnie z przedstawioną w par. IV.2 teorią. Dla warstw o niewyróżnionej teksturze wartości funkcji n(F) (w równaniu IV.2.36) muszą być zasadniczo różne od wartości tej samej funkcji dla warstw o wyróżnionej teksturze. Wyrąźniejsze różnice wartości R<sub>n</sub> dla warstw otrzymanych z odparowywanych stopów o różnych składach procentowych można stwierdzić przy małych grubościach warstw, tzn. wtedy kiedy również zanika wyróżniona textura tych warstw.

#### B.III.2. Pomiary siły termoelektrycznej

Siłę termoelektryczną mierzono w granicach temperatur $\Delta T$  od 10° -100°C. Schemat blokewy metody pomiarowej przedstawiono na rys. 19. Stwierdzono wyraźna zależność siły termoelektrycznej od składu procentowego stopu oraz to, że nie zależała ona, niezależnie od tego jaki skład procentowy stopu rozpatrujemy, od grubości. Jest to zgodne Z teoria podana we wzorze IV.4.14. Dopiero dla małych grubości możną zauważyć spadek wartości siły termoelektrycznej. Analiza dyfrakcyjna wykązała, że dla cienkich warstw następuje zanik wyraźnej wyróżnionej tekstury, co na pewno wpływa na zmianę energii Fermiego w bardzo cienkich warstwach, a ta decyduje o wielkości siły termoelektrycznej. Z rys. 20 widać, że grubości, dla których rejestrujemy spadek siły termoelektrycznej, zawierają się w granicach 100 - 300 Å. W tablicy 6 pokazano dla warstw grubszych zależność siły termoelektrycznej od składu procentowego. Od 300 Å zmiany STE w zależności od składu procentowego stopu wiążą się bezpośrednio z różnymi wartościami energii Fermiego, która jest zależna również i od struktury stopu, a więc i od fazy, w której stop krystalizuje. Warto zwrócić uwagę na duże odstępstwo wartości STE dla tych cienkich warstw stopu, które zawierają fazę 6 w tab. 6.



Rys. 20. Wykres zależności siły termoelektrycznej od grubości dla cienkich warstw stopów FeCr o różnych składach procentowych. ●- FeCr 10, o - FeCr 20, x - FeCr 30, 🖻 - FeCr 40, ▲- FeCr 50

Wyniki pomiarów przedstawione na wykresie na rys. 20 i w tab. 6 potwierdzają zgodność teoriji przedstawionej w par. IV.4 z łoświadczeniem.

\_\_\_\_\_\_ B

Tablica 6

		STE grad		
Faza % Cr	¢	б	C¢ + Ō	bezp
10	0,049		-	-
20	0,050	-	-	-
30	0,048	-	0,041	-
40	-	0,038	-	-
50	0,048	-	0,043	0,038

Tablica 6 przedstawia średnie wartości siły termoelektrycznej mierzonej w odniesieniu do miedzi dla cienkich warstw o różnych strukturach polikryształów i różnych składach procentowych materiału wyjściowego. Skład procentowy w cienkich warstwach jest w granicach 2% taki sam jak w materiale wyjściowym.

# B.III.3. Pomiary temperaturowego współczynnika rezystancji TWR

Temperaturowy współczynnik rezystancji mierzono dlą cienkich warstw o różnych grubościach i różnych składach procentowych odparowywanych stopów FeCr. Zakres pomiarów wynosił (-10 - +80)<sup>0</sup>C. Pomiary wykonywano na tych samych próbkach, na których mierzono współczynniki Halla. Jako miernika użyto mostka Wneatstone'a Thomsona MWT-77a. Temperature w komorze pomiarowej utrzymywano z dokładnością + 1°C. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 7 z tym, że ze względu na dokładność pomiaru można je podać jedynie z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku. Z przedstawionych wyników interesujące są jedynie pewne prawidłowości,w zależności TWR od składu procentowego stopu w cienkiej warstwie, a nawet raczej od fazy, w której stop wykrystalizował. Fazę krystalizacji w tych cienkich warstwach, na których mierzono TWR określono przez analogię do wanstw, na których mierzono Rr i STE. Na warstwach, na których mierzono TWR nie można było, ze względu na ich zbyt małe rozmiary, przeprowadzać bezpośredniej analizy strukturalnej. Jednak warstwy te otrzymywano w tym samym cyklu parowania co pozostałe badane warstwy. Zgodnie z teorią temperaturowego współczwanika rezystancji przedstawioną w par. IV.5, TWR podobnie jąk i siła termoelektryczna, zależy jedynie od energii Fermiego i jej zależności od temperatury. Wyniki doświadczalne wydają się potwierdząć teorie.

Tablica 7 przedstawia średnie wartości temperaturowego współczynnika rezystancji dla kilku różnych grubości i odparowywanych składów procentowych z uwzględnieniem przypuszczalnej fazy krystalizacji cienkiej warstwy. Skład procentowy w cienkiej warstwie jest w granicach 2% Itaki sam jak w materiale wyjściowym.

% Cr	150 Гаzа	350 Газа	500 faza	900 faza	1800 faza
10	14,5 ?	100	8 06	9.000	8,300
20	16,0 ?	15¢	13 00	8,10	8,00
30	14,3 ?	1200	11,50%	8,20%	8,00%
40	14 ?	76	6,56	6,20	6,16
50	14,2 ?	120\$	11,500	8,10\$	8,00
50	-			-	6,50\$+0

TWR x 10<sup>-4</sup> [grad]

B.III.4. Wyniki pomiarów oporności Halla i współczynników Halla

Zmierzono napięcia Halla dla cienkich warstw o różnych grubościach otrzymanych z odparowania stopów FeCr o różnych składach procentowych. Układ elektrod pomiarowych i cienkiej warstwy przedstawia rys. 21. Schemat układu pomiarowego przedstawia rys. 22.



R<sub>J</sub>J. 21. Schemat układu elektrod srebrnych "E" i badanej warstwy "W" do pomiaru napięć Halla

E<sub>1</sub> - elektrody prądowe, E<sub>2</sub> - elektrody do mierzenia napięć<sup>2</sup> Halla



Rys.22. Schemat układu do poniaru napięć Halla w prostopadłym do próbki w polu magnetycznym. Układ pomiarowy wykorzystano z pracy [24]

W - badana warstwa, Z - zasilacz stabilizowany, R - potencjometr, K - kompensator Pole magnetyczne wytworzono w szczelinie elektromagnesu przy odległości nabiegunników 12 mm i ich średnicy 70 mm. Pole przecechowano wzorcową sondą Halla i określono zasięg jego jednorodności. Pomiary wykonywano w polach o indukcji B<sub>o</sub> w granicach 0,05 T - 1,6 T. Następnie ze wzoru IV.6.3 policzono oporność Halla oraz uwzględniając wzór IV.6.12 policzono normalny i spontaniczny współczynnik Halla.Wyniki pomiarów i obliczeń naniesiono na wykresy rys. 23-27.Stwierdzono



Rys. 23. Wykres zależności oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego "B", dla cienkich warstw stopu FeCr 10 o różnych grubościach

O - 140 Å, O - 350 Å, M - 650 Å, □ - 800 Å

prawidłowości wynikające ze wzorów IV.6.5 i IV.6.6, a polegające na tym, że oporność Halla, normalny współczynnik Halla i spontaniczny współczynnik Halla wykazują zależności od grubości i od składu procentowego (rys. 28,29). Wartości normalnego i spontanicznego współczynnika Halla od składu procentowego dla kilku różnych wybranych grubości przedstawia tablica 8.



Rys. 24. Wykres zależności oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego "B" dla cienkich warstw stopu FeCr 20 o różnych grubościach

O = 150 Å, ⊕ = 350 Å, ■ = 960 Å, □ = 2500 Å



Rys. 25. Wykres zależności oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego "B" dla cienkich warstw stopu FeCr 30 o różnychgrubościach

O - 180 Å, O - 350 Å, M - 600 Å, □ - 1300 Å



Rys. 26. Wykres zależności oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego "B" dla cienkich warstw stopu FeCr 40 o różnych grubościach

O - 130 Å, ● - 350 Å, ■-910 Å, □ - 1800 Å



Rys. 27. Wykres zależności oporności Halla od indukcji przyłożonego pola magnetycznego "B" dla cienkich warstw stopu FeCr 50 o różnych grubościach

O - 160 Å, O - 350 Å, ■ - 1300 Å, □ - 1900 Å



Rys. 28. Wykres przedstawiający zależność spontanicznego współczynnika Halla od grubości dla cienkich warstw stopów FeCr o różnych składach procentowych



● - 10%, O - 20%, x - 30%, 🖬 - 40%, △ - 50%

Rys. 29. Wykres przedstawiający zależność normalnego współczynnika Hale la od grubości dla cienkich warstw stopów FeCr o różnych składach procentowych

•● - 10%, ∩ - 20%, x - 30%, 🖬 - 40%, 🛳 - 50%

Spontaniczny współczynnik Halla obliczony ze wzoru IV.6.12 jest określony z niedużą dokładnością wynikającą stąd, że badane materiały wykazywały bardzo słabe własności magnetyczne. Niemniej można na podstawie tab. 8 stwierdzić, iż normalny współczynnik Halla jest bardziej czuły na skład procentowy badanych cienkich warstw, podczas gdy spontaniczny współczynnik Halla jest bardziej czuły na grubość warstw. Na rys. 30 naniesiono wykres zależności teoretycznej i doświadczalnej R /R<sub>H2000</sub> - stosunku stałej Halla do stałej Halla przy grubości warstwy 2000 Å i R<sub>S</sub>/R<sub>S2000</sub> - stosunku spontanicznej stałej Halla do spontanicznej stałej Halla przy grubości warstwy 2000 Å w funkcji stosunku grubości warstwy L do grubości L<sup>°</sup> opisanej w par. IV.2.



Rys. 30. Wykres przedstawiający przebieg zależności teoretycznej R<sub>H</sub>/R<sub>H2000</sub>, stosunku teoretycznej stałej Halla dla danej grubości do teoretycznej stałej Halla dla grubości 2000 Å, od grubości warstwy oraz zależności doświadczalnych obliczonych z wyników pomiarów

------ krzywa doświadczalna na której "x" oznacza ekstrapolację przeprowadzoną poprzez nieliczną ilość punktów doświadczalnych jakie udało się uzyskać z bardzo cienkich warstw, - - - - - krzywa teoretyczna Fakt, że spontaniczny współczynnik Halla jest bardziej czuły na wpływ grubości od normalnego współczynnika Halla, potwierdzają przedstawione w par. IV.6 sugestie, iż normalny współczynnik Halla jest szczególnie czuły na deformację powierzchni Fermiego, która zależy od struktury badanych warstw, natomiast spontaniczny współczynnik Halla jest dla stopów w pierwszym rzędzie proporcjonalny do oporności właściwej materiału (wzór IV.6.11). W par. B.III.2 stwierdzono silny wpływ na rezystancję właściwą rozproszeń na powierzchniach ograniczających warstwę, czyli wpływ grubości warstwy.

Tablica 8

L A % Cr	150 R <sub>o</sub>	faza R <sub>s</sub>	350 R	faza R <sub>s-</sub>	800 R <sub>o</sub>	faza R <sub>s</sub>	15 <b>00</b> R <sub>o</sub>	faza R <sub>s</sub>
10	0,14	0,3 ?	0,14	0,1700	0,10	0,2000	0,10	0,17 <i>d</i>
20	0,33	0,8 ?	0,15	0,330%	0,10	0,200	0,10	0,200
30	0,15	0,32 ?	0,11	0,3000	0,10	0,200	0,08	0,150
40	0,03	0,36 ?	0,04	0,176	0,08	0,156	0,05	0,156
50	0,25	0,41 ?	0,11	0,250	0,10	0,250	0,09	0,2500+6

Ro	i	Rg	10 <sup>-9</sup>	m <sup>3</sup> c
0		6		

Tablica 8 przedstawia średnie wartości normalnego "Ro" i spontanicznego "Rs" współczynników Halla dla różnych składów procentowych i kilku wybranych grubości. Składy procentowe Fe i Cr w cienkich warstwach dobrano z dokładnością do  $\pm 2\%$  takich składów jak w materiale wyjściowym.

## B.III.5. Wyniki obliczeń ruchliwości Halla

Ruchliwość Halla dla badanych warstw obliczono na podstawie wzoru wyprowadzonego z wzorów IV.6.13 i IV.6.14

$$\mu_{\rm H} = \frac{1}{R_{\rm o} \, i_{\rm x}} \, \left( \begin{array}{c} \frac{\partial U_{\rm H}}{\partial B} \right) & \text{B-III.5.1} \\ \text{N=const.} \end{array}$$

gdzie

- R normalny współczynnik Halla
- i natężenie prądu płynącego przez warstwę przy pomiarach napięcia Halla
- U<sub>u</sub> napięcie Halla zmierzone przy danym natężeniu i
- B indukcja pola magnetycznego stosowanego przy pomiarze napięcia Halla.

Wyniki obliczeń przedstawia tablica 9. Wartości ruchliwości podano w jednostkąch 10<sup>-4</sup>  $\left[\frac{m^2}{VS}\right]$ .

Tablica 9

L Å % Cr	150	400	900	1800
10	2,6	2,2	2,15	2,1
20	3,2	2,8	2,5	2,4
30	2,0	1,5	1,3	1,0
40	0,8	0,45	0,25	0,2
50.	2,2	2,1	1,6	1,3

Wartości ruchliwości wskazują również na jej zależność od składu procentowego a raczej od fazy krystalizacji stopu.

# Podsumowanie

Założeniem pracy bało opisanie czynników wpływających na powstawanie cienkich warstw dwuskładnikowych stopów substytucyjnych o takiej teksturze włóknistej, która zawierałaby krystality o strukturze analogicznej do struktury materiału wyjściowego.

Po przedstawieniu modelu powstawania warstwy oraz warunków, jakie powinny być spełnione przy parowaniu w próżni stopu składającego się z dwóch różnych składników, wysunięto propozycje dotyczące stosowania

odpowiedniej technologii nakładania cienkich warstw dwuskładnikowych stopów oraz warunków, w jakich należy się spodziewać, że w naparowanej cienkiej warstwie zostanie odtworzony materiał wyjściowy. Przedstawione sugestie można streścić następująco:

W celu otrzymania tekstury włóknistej cienkich warstw o wystarczająco dużych krystalitach takich, że cechować je będzie struktura komórek materiału litego oraz, że będą one krystalizować w tej samej fazie co materiał wyjściowy należy dobrać:

- odpowiednio wysoką próżnię, taką aby temperatury parowania obu składników leżały możliwie blisko siebie
- 2) dostatecznie wysoką temperaturę podłoża, na którym zachodzi kondensacja stopów tak, aby w czasie migracji i zderzeń z zarodziami atomów padających na podłoże, tworzyły się wystarczająco duże krystality.

W dalazej części pracy dokonano wyboru odpowiedniej metody analizy struktury i składu procentowego cienkich warstw stopowych. Jako metodę badawczą do badań struktury, fazy i składu chemicznego cienkich warstw tych stopów metali, które mają znaleźć zastosowanie w mikroelektronice, wybrano analizę rentgenowską. Podstawowymi zaletami tej metody są: tak duża głębokość wnikania, że promieniowanie penetruje całą grubość warstwy oraz to, że za pomocą promieniowania rentgenowskiego można badać warstwy na tych samych podłożach, na których mają istnieć w gotowych elementach elektronicznych.

W części zajmującej się opisem zjawisk elektrycznych zachodzących w cienkich warstwach, przedstawiono zwięźle przegląd teorii opisujących takie wielkości fizyczne, jak: rezystancja właściwa, siła termoelektryczna, temperaturowy współczynnik rezystancji, normalny i spontaniczny współczynnik Halla, ruchliwość.

W tej części pracy starano się uwzględnić wpływ dwóch czynników, związanych z cienkimi warstwami stopowymi, na wspomniane wyżej wielkości elektryczne, a mianowicie: wpływ grubości oraz wpływ fazy i tekstury powstałej cienkiej warstwy. Zgodnie z przedstawioną teorią takie wielkości fizyczne, jak rezystanoja warstwy kwadratowej, spontaniczny współczynnik Halla są w pierwszym rzędzie czułe na wpływ grue bości warstwy, a słabiej na wpływ jej tekstury. Takie wielkości, jak siła termoelektryczna, temperaturowy współczynnik rezystancji i normalny współczynnik Halla są szczególnie czułe na teksturę cienkich warstw, natomiast słabo wrażliwe na wpływ grubości.

W drugiej części pracy przedstawiono krótko wyniki doświadczalne z prac własnych oraz z prac innych autorów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że stosując przewidziany teoretycznie reżim w technologii nakładania warstw,udało się w nich odtworzyć struktury i fazy litego stopu FeCr. Faktem doświadczalnym szczególnie potwierdzającym tę sugestię jest otrzymanie w pewnych warstwach tetragonalnej fazy 6<sup>F</sup>eCr. Badania składu procentowego stopu FeCr wykazały bardzo zbliżony skład chemiczny w cienkich warstwach do składu chemicznego materiału wyjściowego, z dosyć często występującym w cienkich warstwach nadmiarem chromu, co jest zgodne z teorią odparowywania i kondensacji stopów.

Porównanie metod pomiarowych stosowanych przy rentgenowskiej analizie warstw oraz przy analizie tych warstw przez pomiar ich parametrów elektrycznych wykazało, że obie te metody analityczne podobnie rejestrują zmiany zachodzące w strukturze, teksturze i fazie badanych stopów. Te fakty są zgodne z przedstawionymi sugestiami teoretycznymi-Zgodnie z przewidywaniami zmianę fazy stopu rejestrują bardzo wyraźnie takie wielkości, jak siła termoelektryczna, normalny współczynnik Halla oraz temperaturowy współczynnik rezystancji. Stwierdzono, że w przypadku kondensacji warstw o niewyraźnejteksturze włóknistej,wszystkie wielkości elektryczne wykazują odstępstwo od tych samych wielkości dla tych cienkich warstw stopowych, które posiadają wyróżnioną teksturę. Warstwę o niewyróżnionej teksturze cechuje szczególnie zwiększona rezystancja właściwa, co jest spowodowane rozproszeniami nośników na dodatkowych niejednorodnościach, które to niejednorodności są mniejsze w cienkich warstwach steksturowanych.

Z przeprowadzonych porównań badań metodami analizy rentgenowskieji analizy wielkości elektrycznych wynika przydatność metod elektrycznych do opisu własności warstw stopowych. Dobranie dla danego stopu,

odpowiednich parametrów elektrycznych pozwalu uckonywać selekcji warstw pod względem ich tekstury i fazy, bez uciekania się do dodatkowych, często żmudnych badań analitycznych metodami rentgenowskimi. Niemniej u podstaw badań laboratoryjnych musi się znaleźć analiza rentgenowska, która okazuje się bardzo przydatną metodą analityczną dającą dużo informacji podstawowych.

#### PODZ IEKOWANIA

Mojemu Nauczycielowi i Wychowawcy Panu Profesorowi Doktorowi Szczepanowi SZCZENIOWSKIEMU chciałbym przede wszystkim bardzo serdecznie podziękować za duży wkład pracy, jaki włożył prowadząc mnie w tajniki wiedzy i pracy naukowej od pierwszego roku studiów, poprzez dyplom, dysertację doktorską aż do tej pracy włącznie.

Również bardzo gorąco dziękuję Panu Profesorowi Doktorowi Andrzejowi JELLONKOWI za bardzo wnikliwe uwagi, jakie przekazał mi przy opracowywaniu tej publikacji.

Serdecznie dziękuję doc. dr A. OPILSKIEMU i mgr J. WOJTALI za szereg cennych dyskusji, które wspólnie przeprowadziliśmy. Mgr mgr S. KOCHOWSKIEMU, J. FINAKOWI I K. WÓJTOWICZOWI dziękuję za pomoc w trudnej pracy doświadczalnej. Pani. C. WOJTOWICZ dziękuję za wykonanie dużej ilości rysunków i schematów przy szeregu prac eksperymentatorskich, stanowiących podstawę tej publikacji.

## Appendix 1

# Tablica 1

Frężność par w różnych temperaturach dla kilku pierwiastków [wg 2]

Pm	[Tr]		10-4	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10-7	10 <sup>-8</sup>	N [g]
		Ni	1240	1940	1060	930	910	58,7
T	°ĸ	Fe	1220	1110	1020	940	870	55,8
		Cr	1150	1060	980	910	840	52

T - temperatura, w której dany pierwiastek posiada prężność par - $\mathbf{P}_{m}$ 

M - masalmolowa

P - prężność par danego pierwiastka.

Tablica 2

Stosunek ilości odparowywujących mas w danej temperaturze dla stopów FeCr i NiCr -6 mm)

$\frac{W(a)}{W(b)} \begin{bmatrix} Cr & i & Cr \\ Fe & i & Ni \end{bmatrix}$	Aa Cr Ab Fe	$\frac{A_{a}}{A_{b}} \begin{bmatrix} Cr\\N1 \end{bmatrix}$
0,05	0,52	0,53
0, 1	1,036	1,063
0,2	2,072	2,126
0,3	3,11	3,18
0,4	4,14	5:25
0,5	5,18	5,32

$$(P_{m} - (Fe i Ni) = 10^{-0} Tr)$$

#### Tablica 3

	Ni	Fe	Cr
$S_{1} \circ 10^{-4} \frac{J}{cm^2}$	1,9	î <sub>s</sub> 8	2.1
$S_2 \circ 10^{-4} \frac{J}{\mathrm{cm}^2}$	1,6	1,5	í,B
r Å	51	38	57

Wartości, energii adhezji i promienia krytycznego dla Fe, Cr, Ni

Wartości podane w tej tablicy są obliczone dla podłoża szklanego o temperaturze 520°K.

#### Appendix 3

Wykres fazowy dla stopu FeCr

Stop lity żelazo chrom tworzy fazę stałą of lub § 1 6 są to roztwory stałe chromu w żelazie [3] (rys. 31) Faza of jest fazą typu (BCC)(regularną przestrzennie centrowaną) i cechuje ją to, że jest ona fazą magnetyczną. Faza § jest fazą typu FCCA2,w której to fazie krystalizuje chrom i cechuje ją niemagnetyczność. Faza 6 jest fazą niemagnetyczną o składzie 43 - 50% Cr w Fe o strukturze tetregonalnej i jest ona fazą, która może wystąpić tylko w wąskim zakresie składu procentowego FeCr.

Wpłynężo do Redakcją 4 czerwcz 1973 r.





# СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ДВУКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ И ЕЁ СВЯЗЬ С ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ, НА ПРИМЕРЕ СПЛАВА FeCr

Резюме

Работа содержит обзор подроба факторов обусловливающих соответствующее зарождение тонких пленок с особым учётом зарождения двукомпонентных субституционных сплавов вместе с подбором соответствующих методов анализа структуры, текстуры, фазы и химического состава возникающих плёнок на примере сплава FeCr. При подборе аналитических методов руководствовались применением тонких плёнок и микроэлектронике.

Обосновано подбор методов рентгенографического, дифражционного и флюоресциенционного анализа и сопоставлено их с методами исследований таких электрических величин, как поверхностное сопротивление, электротермическая сила обычный и спонтанный коэффициент ХОЛЛА, температурных коэффициент сопротивления и подвижность.

Подтверждено пригодность метода анализа электрических велкчин для оценки свойств тонких плёнок двухномпонентных сплавов по структуре, текстуре, фазе и химическому составу проанализированных плёнок в случае применения этих плёнок в микроэлектронике.

THE STRUCTURE OF THIN BINARY ALLOYS FILMS AND ITS CONNECTION WITH THEIR ELECTRIC PROPERTIES, ON THE EXAMPLE OF FOCT ALLOYS

#### Summary

The paper gives a review of all the factors which influence the proper condensation of thin layers, in particular the condensation of binary substitutional alloys. It discusses also some adequate methods of analysing the structure, texture, phase and chemical composition of the resulting layers, basing on the example of the FeCr allog. In the choice of the analytical methods of decisive importance was the application of thin layers in microelectronics. The choice of the methods of diffractional and fluorescent X-ray analysis has been motivated. comparing these methods with the investigation methods of such electric quantitites as the square resistance, thermoelectric fampe, the normal and spontaneous Hall coefficient, the temperature coefficient of resistance and mobility. The methods of analysing electrical guantities have been found to be useful in the determination of the properties of thin layers of binary alloys as to the structure, texture, phase and chemical composition of the analysed layers in those cases, where these layers are to be applied in microelectronics.

# LTTERATURA

1.	Andreew A.F.: Usp. Fiz. Nauk. 105, w.1 s.113 (1971).
2.	Ardenne M. Tabellen V.2. Deutscher Verlag Berlin 1964.
3.	Azaroff T.V.: Struktura i własności ciał stałych WNT W-wa 1960.
4 e	Barna A., Barna P.B., Pocza J.F.: Thin Solid Films 4 R.32 (1969).
5.	Biełow K.P., Swirina E.P.: Usp. Fiz. Nauk. <u>96</u> w.1 s.21 (1968).
6.	Chambers R.G.: Diss. Cambridge s.208 (1951).
7.	Chambers R.G.: Proc. Roy, Soc. London As.202 (1950).
8.	Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgena PWN W-wa 1964.
9.	Condas G., Westen F.O.: Jour.Appl.Phys. 32 N.2 5.323 (1961).
10.	Comsa G.: Thin Solid Films <u>4</u> s.1 (1969).
11.	Dawydow A.S.: Mechanika kwantowa PWN W-wa,1967.
12.	Dembicka - Jellonkowa So: Praca dokt. Pol. Wrock. 1963.
13-	Dushmann S.: Scient. Vacuum Techn. John Wiley New York 1969.
14.	Douggal V.P., Ray Rup.: Jour Appl. Phys. 10 N.2 s.492 (1969).
15.	Frenkiel J.: Zeit f. Physik 26 s.117 (1921).
16.	Gontarz R.: Zeszyty Probl. Nauk.Pol. XXV s.68 (1963).
17•	Gurewicz L.E., Jascewicz I.N.: Fiz. Tw.Tieł. 5. N.9 s.2620 (1963).
18.	Giriat, Rauszkiewicz: Halotrony PWN W-wa 1961.
19.	Gradsztein I.S., Ryzik I.M.: Tabl. Integr. Sum. Izdat. Nauka Mo- skwa 1971.
20.	Heitler W., London F.: Zeit. f. Physik 44 s.445 (1927).
21.	Holland L.: Vacuum deposition of thin Films. Chapman Hall L.T.D., 1960.
22.	Hume W., Rothery: Elektrony, Atomy, Metale, Stopy PWN W-wa 1955.
23.	Jakubowska B., Kubica A.: Przegląd Elektroniki <u>N.8</u> (1967).
24•	Kończak S.: Praca dokt. Pol.Wrocł. 1964.
25.	Kończak S.: Mat. Międzynar. kollokw. RWPG Poznań 1964.
26.	Kończak S.: Finommechanika 2 S.263 (1965).
27•	Kończak S.: Proc. Internat. Coll. of Thin Films Budapest s.113 (1965).
28.	Kończak S.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Mat.,Fiz. <u>15</u> , s.361 (1970).
29.	Kończak S., Kochowski S., Matyja P.: Mat. VI. Konfer. Nauk.Techn. Rentgenowska Analiza Strukturalna, s.361 czerwiec 1972.

30.	Kończak S., Kochowski S., Ziołowski Z.: Thin Solid Films (w druku).
31.	Kończak S., Kochowski S.: Postępy Fizyki (w druku).
32.	Kończak S., Ziołowski Z.: Thin Solid Films (w druku).
33.	Keesom H.: Phys. Zeitschrift 22 s.129 (1921).
34.	Keesom H.: Phys. Zeitschrift 23 s.225 (1922).
35•	Kaganow M.I., Azbel M.J.: Ż.E.T.Fiz. 27 W.6 s.762 (1954).
36.	Kirijew P.S.: Fizyka półprzewodników PWN W-wa 1971.
37•	Kondorskij E.J., Czeremuszkina A.W.; Fiz.Tw.Tieła 6 N.2 s. 539, (1964).
38.	Keywell F., Doroshewskij G.: Rew. Sc. Instr. 11 N.8 s.833 (1960).
39•	Levin S.N.: Fizyka kwantowa welektronice PWN W-wa 1968.
40.	Langmuir I.: Phys. Rew. 8 s.143 (1916).
41.	London F.: Physika 2 s.450 (1936).
42.	Licznerski B.: Prace Nauk. Inst. Techn. Elektr. Pol. Wrocł. N.3, z.1 1970.
43.	Lovell A.: Proc. Phys. Soc. A.157 s.311 (1936).
44.	Landau, Lifszyc.: Mechanika kwantowa PWN W-wa 1961.
45.	Low - energy electron diffraction. Bell Telephone System.Monograf 4364 (May 1961).
46.	Minn S.S.: Jour.Rech.Centr.National. Bellewue (Paris) 51 s.131, (1960).
47.	Mayer H.: Physik Dunner Schichten T.II Wiss. Verlag Stuttgard 1955.
48.	Mac.Rae A.U.: Science 139 s.1 (1963).
49.	Mac Rae A.U.: The use of Thin Films in Physical Investigations. Acad. Press. London New York s.149 (1961).
50.	Mac Rae A.U.: Surface Science 13 s.130 (1969).
51.	Mott N.F., Gurney R.W.: Zjawiska elektronowe w kryształach jono- wych PWN W-wa (1956).
52.	Nowogrodzkij W.N., Takiłow J.G.: Ż.E.T.Fiz. 47 w.1 s.41 (1964).
53•	Neugebauer G., Webb M.: Jour.Appl. Phys. 33 s.74 (1963).
54.	Physics of Thin Films V.2: Acad. Press. New York London 1964.
550	Physics of Thin Films V.6: Acad. Press. New York London 1971.
56.	Pugh E.M., Rostocker N.: Rev. Mod. Phys. 25, s.151 (1953).
57。	Phase Stability in Metals and Alloys. Instytute Materials Sciente Colloquia. Geneve - March 7-12 (1966) Mac Graw Hill 1967.
58.	Pound G., Simmond M.T.: Jour. Chem. Phys. 22 8.1215 (1954).

59. Panczenko O.A., Ptuszynskij J.G.: Izw.Akad.Nauk. ZSRR Ser. Fiz. 28 v.9 s.150 (1966). 60. Ratajczak H.: Zeszyty Nauk. Pol. XXV s.42 (1963). 61. Sachtler W., Dorgelo G.: Jour.Chem.Phys. 51 s.491 (1954). 62. Szczeniowski Szcz .: I Konfer. Teoret. Chem. Polsk. Bierutowice 17 -24 marzec 1952 PWN W-wa 1954. 63. Simmous G.W.: Jour.Colloid. Interface Science 34 N.3 (1970). 64. Siddal G., Probyn A.: Jour.Appl.Phys. 12, s.668 (1961). 65. Siddal G., Smiths G.: Jour.Appl.Phys. 10, s.35 (1959). 66. Sandomirskij W.B.: 2.E.T.Fiz. 52 w.1, s.158 (1961). 67. Sondheimer E.H.: Phys. Rev. 80 s.401 (1950). 68. Smit J.: Physica XXI N.11 s.877 (1955). 69. Sennet R.S., Scott G.D.: Jour.Opt.Soc.Am. 40 s.203 (1950). 70. Tawger B.A., Demichowskij W.: Usp.Fiz.Nauk. 96 w.1 s.61 (1968). 71. Tawger B.A.: Z.E.T.Fiz. 48, s.185 (1965). 72. Turow E.A., Szawrow W.G., Irekin J.P.: Z.E.T.Fiz. 47. wol s.296 (1969).73. Tonkije Ferromagnytnije Plenki: Izdat. Mir. Moskwa 1964. 74. Thomson: Proc. Cambr. Phil. Soc. 2 s. 119 (1901). 75. Wood R.W.: Phyl. Mag. 31 s.964 (1916). 76. Wojtala J.: Acta Phys. Pol. XXV s.27 (1964). 77. Walton D.J.: Jour.Chem.Phys. <u>37</u> s.2182 (1962). 78. Weyl R.: Zeitschrift f. Angew. Phys. 13 s. 283 (1961). 79. Vaughan D.F.; Jour. Appl. Phys. 12 n.8 s.414 (1961). 80. Ziman J.M.: The Physics of Metals V.1 Cambridge Press 1969. 81. Zinsmeister G.: Vacuum 16 N.10 s. 529 (1966). 82. Zinsmeister G.: Kristall u.Technik 5 s. 207 (1970). 83. Zinsmeister G.: Thin Solid Films 2 s. 497 (1968). 84. Zinsmeister G.: Thin Solid Films 4 s.369 (1969). 85. Zinsmeister G.: Thin Solid Films 7 s.51 (1971). 86. Zinsmeister G., Hoffman R.: Mikroelektronik 3-13 Nov. 1968. R.Oldenbourg Verl. Munchen - Wien s. 195 (1968). 87. Ziencik H.: Biuletyn WAT N.2 (246), 1973.

# ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- Α. ΑυτοΜΑΤΥΚΑ
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JĘZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
  - M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

# Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii MF:

Matematyka-Fizyka	z.	1,	1961	r., s.	48,	zł	3,
Matematyka-Fizyka	z.	2,	1963	r., s.	91,	zł	5,65
Matematyka-Fizyka	z.	3,	1963	r., s.	56,	zł	3,—
Matematyka-Fizyka	z.	4,	1964	r., s.	96,	zł	5,15
Matematyka-Fizyka	z.	5,	1964	r., s.	79,	zł	4,90
Matematyka-Fizyka	z.	6,	1965	r., s.	143,	zł	6,—
Matematyka-Fizyka	z.	7,	1965	r., s.	62,	zł	4,75
Matematyka-Fizyka	z.	8,	1965	r., s.	23,	zł	1,25
Matematyka-Eizyka	z.	9,	1966	r., s.	128,	zł	6,—
Matematyka-Fizyka	z.	10,	1966	r., s.	97,	zł	6,—
Matematyka-Fizyka	z.	11,	1967	r., s.	171,	zł	9,—
Matematyka-Fizyka	z.	12,	1968	r., s.	206,	zł	10,—
Matematyka-Fizyka	z.	13,	1968	r., s.	62,	zł	4,—
Matematyka-Fizyka	z.	14,	1969	r., s.	136,	zł	7,
Matematyka-Fizyka	z.	15,	1970	r., s.	523,	zł	25,
Matematyka-Fizyka	z.	16,	1971	r., s.	134,	zł	7,—
Matematyka-Fizyka	z.	18,	1972	r., s.	51,	zł	4,—
Matematyka-Fizyka	z.	19,	1971	r., s.	88,	zł	7,—
Matematyka-Fizyka	z.	20,	197 <b>2</b>	r., s.	72,	zł	5, —

Cena zł 6.--