

УДК 539.292

О.А. Білоус, І.Ю. Проценко, А.М. Черноус

## Вплив ступеню дисперсності кристалітів на параметри електропереносу металевих матеріалів

Сумський державний університет, вул. Р.-Корсакова, 2, м. Суми, 40007, Україна,  
E-mail: [kpf@ssu.sumy.ua](mailto:kpf@ssu.sumy.ua)

У роботі встановлено закономірності внутрішнього розмірного ефекту в електрофізичних властивостях металевих матеріалів (плівки товщиною до 400-600 нм та дроти) з Cu, Ni та Mo, які мають різний ступень дисперсності кристалітів у інтервалі проміжних температур. Розрахунок параметрів електропереносу проводився на основі лінеаризованої, ізотропної моделі Тельє-Тоссе-Пішара, моделі Ухлінова-Косаківської, та асимптотичних співвідношень теорії Майядаса-Шатцкеса. Для обробки даних експерименту у дротах були використані формули Дінгла, Нордгейма та Ухлінова-Косаківської. Проведено порівняння та узагальнення отриманих результатів. Показано, що величина коефіцієнта розсіювання на межі зерна та СДВП визначаються ступенем дисперсності кристалітів.

**Ключові слова:** внутрішній розмірний ефект, тонкі плівки, параметри електропереносу, коефіцієнт розсіювання на межі зерна, середня довжина вільного пробігу, питомий опір, температурний коефіцієнт опору, теорія Майядаса-Шатцкеса.

Стаття постуила до редакції 27.05.2002; прийнята до друку 23.02.2003.

### I. Вступ

Розмірний ефект в електрофізичних властивостях тонких плівок та дротів виникає у наслідок обмеження їх розмірів в одному з напрямків, що в свою чергу призводить до зменшення середньої довжини вільного пробігу носіїв електричного струму. Розрізняють класичний зовнішній розмірний ефект (ЗРЕ), який пов'язаний з розсіюванням електронів на зовнішніх поверхнях та внутрішній розмірний ефект (ВРЕ), пов'язаний з розсіюванням на межах зерен. Дослідження класичного ЗРЕ було започатковано Фуксом та знайшло своє продовження в роботах Зондгеймера, Лукаса, Ларсона та інших (див., наприклад, літературу, цитовану в [1]). Вивчення ВРЕ розпочалось в 1970 р. Майядасом та Шатцкесом після публікації ними роботи [2], де наводиться теорія електропровідності полікристалічної металеві плівки (далі теорія МШ). Автори [2] припускають, що межі всіх зерен утворюють сукупність перпендикулярних зовнішнім поверхням плівки хаотично розміщених площин, які розсіюють електрони, причому відстань між ними підчиняється гаусовському розподілу та дорівнює середньому розміру кристалітів ( $L$ ).

Співвідношення для питомої провідності ( $\sigma$ ) (опору ( $\rho$ )) в рамках теорії МШ [1], має вигляд:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = f(\alpha) - \frac{3}{\pi k} \int_0^{\pi/2} d\Phi \cos^2 \Phi \int_0^1 dt \frac{(t-t^3)(1-\varepsilon)}{H^2(t, \Phi)} \times \frac{2-p_1-p_2+(p_1+p_2-2p_1p_2)\varepsilon}{1-p_1p_2\varepsilon^2}, \quad (1)$$

де  $\sigma_{\infty}$ ,  $\rho_{\infty}$  – питомий опір і провідність нескінченно товстого зразка;  $f(\alpha)$ ,  $\alpha = \lambda L^{-1} \cdot R(1-R)^{-1}$ ,  $R$  – функція, параметр та коефіцієнт зерномежового розсіювання;  $k=d/\lambda$  – приведена товщина ( $d$  – товщина,  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу носіїв електричного струму (СДВП));  $\varepsilon = \exp(-kHt^{-1})$ ;

$H(t, \Phi) = 1 + \alpha(\cos \Phi \sqrt{1-t^2})^{-1}$ , ( $t$ ,  $\Phi$  – змінні інтегрування, пов'язані з кутом підльоту носіїв струму до зовнішніх поверхонь та меж зерен відповідно);  $p_1$  та  $p_2$  – параметри дзеркальності зовнішніх поверхонь плівки.

Вираз (1) неможливо застосувати для порівняння теорії з експериментом з метою визначення параметрів електропереносу. Найбільша заслуга в апроксимації співвідношень теорії МШ належить групі французьких дослідників Тельє, Тоссе і Пішара. Ними були запропоновані і обґрунтовані лінеаризована та ізотропна моделі (моделі ТТП) [3, 4].

Так, якщо виконується умова  $L > d$ , формула для температурного коефіцієнта опору (ТКО) у рамках лінеаризованої моделі така

$$\beta \cdot d \cong \beta_{\infty} \cdot d - \beta_{\infty} \cdot \lambda (1-p)H(\alpha), \quad (2)$$

де  $\beta$  – ТКО плівки,  $\beta_{\infty} = \lim_{d \rightarrow \infty} \beta$ .

У рамках моделі ізотропного розсіювання, яка може бути застосована у випадку  $L < d$ , співвідношення для ТКО мають вигляд:

$$\beta^{-1} \cdot d \cong \beta_{\infty}^{-1} \cdot d + \frac{3}{8} \beta_0^{-1} \lambda \ln(p^{-1}), \quad (3)$$

$$\beta_{\infty} \cdot \beta_0^{-1} \cong \left[ 1 + 1,45L^{-1} \lambda \ln(r^{-1}) \right]^{-1}, \quad (4)$$

$$R(R-1)^{-1} \cong 0,97 \ln(r^{-1}), \quad (5)$$

$$R(1-R)-1 = 2(1-r)(1+r)-1. \quad (6)$$

Формула (6) може бути використана при  $r > 0,3$ , де  $r$  – коефіцієнт проходження носіями електричного струму межі зерен.

Вперше одночасну апробацію двох моделей було здійснено в роботах Ю.Ф.Комника на прикладі низькотемпературних (77-300 К) плівок свинцю [5]. Авторами [5] був зроблений висновок, що моделі ТПП приблизно однаково описують вплив на електрофізичні властивості розсіювання носіїв заряду на межах кристалітів, але мають істотні відміни у врахуванні розсіювання електронів на зовнішніх межах. Із аналізу отриманих даних автори [5] прийшли до висновку, що ізотропна модель в останньому випадку більш ефективна.

Аналогічні низькотемпературні дослідження були виконані під керівництвом З.В.Стасюка на прикладі плівок перехідних d-металів хрому, нікелю, ванадію, молибдену, скандію та ін. (див., наприклад, [6, 7]). При таких умовах обробки плівки мають дрібнозернисту структуру ( $L = 6-10$  нм) з незалежним від товщини середнім розміром зерна, що задовольняє вимогам теоретичних моделей ТПП.

Лінеаризована та ізотропна моделі ТПП були застосовані нами (див., наприклад, [8-10]) для обробки результатів з розмірної залежності ТКО у плівках перехідних d-металів. Відмітимо, що особливістю цих досліджень є те, що вони проводились в області проміжних температур, а плівки мали товщину до 100 нм.

Незважаючи на значну проведену роботу з дослідження розмірних ефектів у електропровідності та ТКО залишається невивченим питання про вплив середнього розміру кристалітів на величину СДВП та коефіцієнтів проходження і розсіювання на межі зерна, хоча воно постійно знаходиться в полі зору науковців.

В роботі Гоффмана та ін. [11] у загальному вигляді розв'язано рівняння Шредингера для моноблочних полікристалічних плівок. Ним вдалося зв'язати між собою силу потенціального бар'єру та коефіцієнт проходження межі зерна. Баркуш [12] спробував описати ВРЕ в електропровідності у термінах висоти потенціального бар'єру та коефіцієнта проходження межі зерна. У роботі В.В.Кузія [13] розглянута квантово-механічна задача про проходження та розсіювання електроном межі поділу бікрystalла. Л.С. Брагінський та Д.А. Романов [14], застосувавши квантово-механічний підхід,

дослідили проходження носіїв заряду через межу поділу двох одномірних металевих кристалів з різним типом решітки. Ними показано, що прозорість межі залежить від комбінації параметрів, які характеризують її та кристали. Наявність на межі атомів домішки може призвести до зменшення коефіцієнта розсіювання. Авторами [15] досліджена залежність питомого опору від температури в дрібнозернистих плівках паладію, вивчена структура меж. Показано, що утворення на міжкристалічних межах мікропор призводить до зміни з температурою коефіцієнта розсіювання. Вл.А. Моргуліс та ін. [16] в рамках теорії МШ розрахували автокореляційну функцію та спектральну густину рівноважних флуктуацій струму в полікристалічних металевих плівках, товщина яких є одного порядку з СДВП. Було показано, що збільшення параметра розсіювання на межі зерна ( $\alpha$ ) призводить до збільшення флуктуацій в області високих та зменшення в області низьких частот. У роботі [17] досліджено взаємозв'язок електропровідності та мікроструктури масивних зразків міді після вакуумного електронно-променевого плавлення. Визначено внесок у залишковий опір, який пов'язаний з розсіюванням на дислокаціях та межах зерен, показано, що величина останнього складає більше 50% від залишкового опору. А.В.Латишев та А.А.Юшканов [18] знайшли точний розв'язок задачі про проходження електричного струму через межу розділу кристалітів у металі. Ними проаналізовано питання про вплив на опір межі зерна різних факторів. Так, показано, що зерномежовий опір не залежить від СДВП в об'ємі зразка.

Підсумовуючи вищесказане можна відмітити те, що проблема про вплив меж та середнього розміру кристалітів на зерномежовий опір, коефіцієнти розсіювання і проходження та СДВП є актуальною, що і визначило мету цієї роботи. А саме – встановлення залежності СДВП та коефіцієнта розсіювання на межі зерна від ступеня дисперсності кристалітів в умовах прояву дії внутрішнього розмірного ефекту в плівках та дротах Cu, Ni та Mo.

## II. Методика експерименту

Полікристалічні плівки металів отримували і відпалювали у вакуумі  $\sim 10^{-3}-10^{-4}$  Па. Конденсація проводилась методом термічного (Cu) та електронно-променевого випаровування (Ni, Mo) одночасно на датчик опору (полірована скляна пластина із вплавленими стрижнями), відкол (001)NaCl з шаром вуглецю для проведення електронно-мікроскопічних і електронографічних досліджень та на скляні пластини для вимірювання товщини. Оптимальна температура підкладки ( $T_p$ ) та швидкість конденсації ( $\omega$ ) розраховувались із умов максимальної чистоти плівок, відповідності фазового складу масивним зразкам, не відшаровування плівки від підкладки при досить великій товщині та склали для Cu 300 і 1,5-3, Ni – 600 і 0,2-0,5; 700 К і 1 нм/с для Mo. Плівки на

монокристалічних підкладках з ніобату літію (LiNbO<sub>3</sub>) були отримані при T<sub>п</sub>=570K (Cu) та T<sub>п</sub>=670 K (Ni). Для дослідження залежності опору від діаметру дротів Ni та Cu початковим діаметром D=0,5мм їх піддавали травленню у розчині на основі азотної кислоти.

Вивчення структурних характеристик зразків проводилось з використанням електронних мікроскопів ЕММА-4, ПЕМ-125К і РЕММА-102 та рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.0.

### III. Кристалічна структура

Результати досліджень структурних характеристик плівкових зразків нами аналізуються у роботі [19], тут відмітимо лише наступне. На основі обробки електронограм були отримані дані про інтенсивність дифракційних ліній та величину міжплощинних відстаней і відповідно – параметрів решітки. З отриманих результатів можна зробити висновки. Відносна інтенсивність ліній на дифрактограмах від відповідних кристалографічних площин для полікристалічних плівок і масивних зразків однакова, що свідчить про відсутність текстури та ізотропного розподілу кристалітів за розмірами. Плівкові зразки мають кристалічну решітку, яка відповідає ГЦК-фазі (Cu, Ni) і ОЦК-фазі (Mo) з параметрами решітки 0,3615±0,001 (Cu); 0,3525±0,001 (Ni); 0,318-0,314 нм (Mo), які є близькими до аналогічних параметрів у масивних зразках та фактично не залежать від товщини у дослідженому інтервалі її значень.

Обробка даних електронно-мікроскопічних

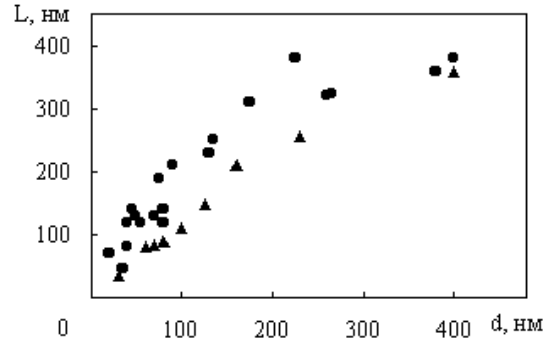


Рис. 1. Залежність середнього розміру зерна від товщини для плівок Cu (●) та Ni (▲)

досліджень дала можливість визначити середній розмір зерна. Як видно з рис. 1 для плівок Ni при  $d \leq 400$  нм  $L = k_1 d$ , де коефіцієнт пропорційності  $k_1 \approx 1$ . Для Cu  $L \approx k_2 d$ , де  $k_2 \approx (1,5-2)$  при  $d < 180$  нм, при більш високих товщинах середній розмір зерна має слабку розмірну залежність. Що стосується плівок Mo, для них при товщинах  $d < 100$  нм середній розмір зерна не залежить від товщини та складає  $\sim 10$  нм, при  $d > 200$  нм  $L \approx 20$  нм. Плівки Cu та Ni, які отримані на підкладці з LiNbO<sub>3</sub>, мають переважну орієнтацію зерен, розмір яких у 2-3 рази більший, ніж для полікристалічних. РЕМ-дослідження кристалічної структури дротів показали, що зразки з Ni з середнім розміром зерна  $L=100$  мкм та Cu із  $L = 3-4,5$  мкм не мають текстури, на відміну від дротів Mo, для яких ширина зерна є набагато меншою від довжини і складає 4,5 мкм.

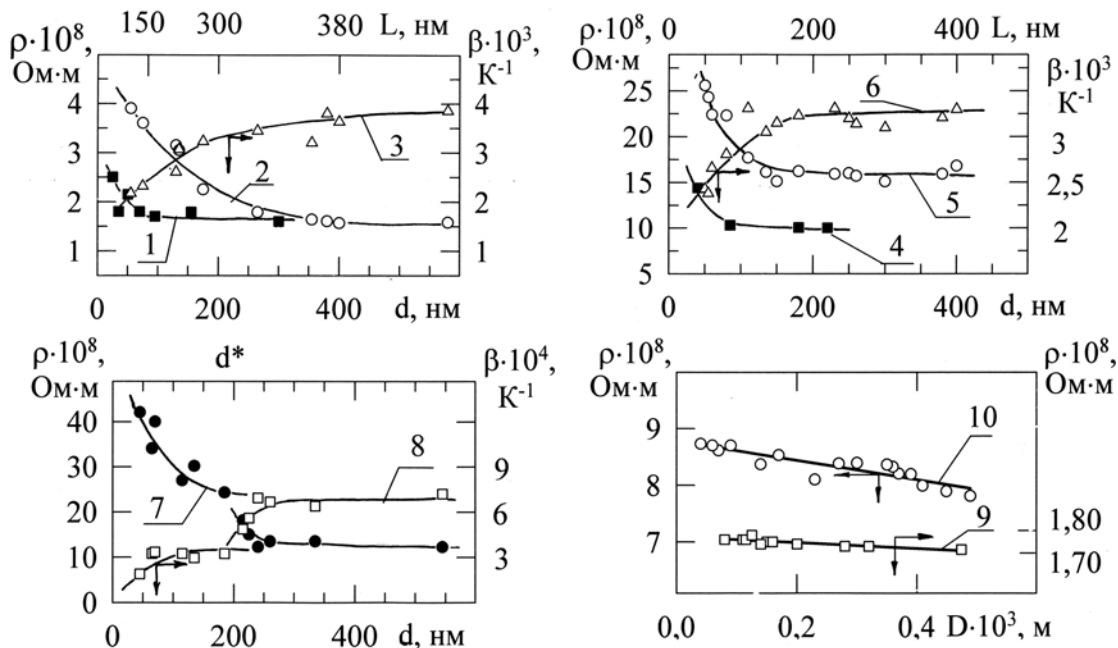


Рис. 2. Розмірні залежності питомого опору та ТКО для плівок Cu(1-3), Ni(4-6), Mo(7,8) та дротів Cu(9) і Ni(10): 1,4-плівки на підкладці з LiNbO<sub>3</sub>; 2,3,5,6,7,8 – полікристалічні плівки

Відносний внесок зерномежового та поверхневого розсіювання електронів у питомий опір та ТКО.

Матеріал		$\rho_{gb}^V \times 10^8$ , Ом·м	$\beta_{gb}^V \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>	d, нм, D, нм	$\rho_d \times 10^8$ , Ом·м	$\beta_d \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$\rho_{gb}^V / \rho_d$	$\beta_{gb}^V / \beta_d$
Cu	Полікр. плівки	0,1	1,5	55	3,39	0,97	0,029	1,6
				225	1,07	0,26	0,093	5,8
				400	0,30	0,03	0,330	50
	Епітакс. плівки	0,10	-	25	0,90	-	0,11	-
				70	0,15	-	0,67	-
				300	0,06	-	1,67	-
	Дроти	0,2	-	0,08	0,10	-	2	-
				0,475	0,01	-	20	-
Ni	Полікр. плівки	5,9	3,3	50	6,5	2,53	0,90	1,30
				150	1,8	2,45	3,27	1,34
				400	1,08	2,96	5,46	1,11
	Епітакс. плівки	2,4	-	40	4,9	-	0,48	-
				180	0,55	-	4,36	-
				220	0,50	-	4,80	-
	Дроти	<0,1	-	0,04	1,60	-	0,06	-
				0,49	0,70	-	0,11	-
Mo	Полікр. плівки d < d*	15,0	2,8	45	25,7	0,14	0,56	19,7
				115	14,9	0,14	1,01	19,7
				185	7,9	0,17	1,88	16,2
	Полікр. плівки d > d*	5,0	3,4	215	6,15	0,07	0,81	49,3
				335	1,78	<0,01	2,81	-
				545	0,97	<0,01	5,15	-
	Дроти	0,45	-	0,185	0,09	-	5	-
				0,30	0,01	-	64	-

#### IV. Електрофізичні властивості

Експериментальні залежності питомого опору та ТКО від товщини плівки, середнього розміру зерна та діаметру дроту (D) мають вигляд наведений на рис. 2. На всіх залежностях простежується загальна, відповідна до теоретичних уявлень тенденція до зміни питомого опору і його температурного коефіцієнта, що проявляється відповідно у зменшенні або збільшенні їх величини, яка прямує до асимптотичних значень  $\rho_\infty$  та  $\beta_\infty$ . На розмірних залежностях в плівках Мо виділяються дві ділянки з відмінною тенденцією до зміни електрофізичних властивостей, що обумовлено різним середнім розміром зерна у конденсатах товщиною менше та більше  $d^*=190$  нм.

Застосування методики, яка запропонована нами у [20] дало можливість розрахувати величину питомого опору та ТКО, які пов'язані з розсіюванням на зовнішніх поверхнях плівки ( $\rho_d$ ,  $\beta_d$ ) та межах зерен ( $\rho_{gb}^V$ ,  $\beta_{gb}^V$ ). Аналіз результатів наведених у таблиці 1 дозволяє зробити наступні висновки. Роль поверхневого розсіювання зменшується із ростом товщини або діаметру, а основним механізмом, який обумовлює втрату енергії електронами провідності, є їх зіткнення з межами зерен, фононами і дефектами

кристалічної будови. Для плівок, які отримані на монокристалічній підкладці, величина опору, який обумовлений розсіюванням на зовнішніх поверхнях, є менша, ніж для полікристалічних, що пов'язано з більшим коефіцієнтом дзеркальності у першому випадку. Значення  $\rho_{gb}^V$  визначається ступенем дисперсності кристалітів, так воно є максимальним для полікристалічних плівок молібдену і нікелю та мінімальним для дротів.

Експериментальні дані з розмірної залежності питомого опору та ТКО були оброблені в рамках різних теоретичних моделей. Це дало можливість визначити параметри електропереносу, про величину яких можна судити з таблиці 2.

Застосування моделей ТТП, за традиційною методикою (див., наприклад, [8]) для полікристалічних плівок міді проводилось для ділянки розмірної залежності ТКО, де середній розмір зерна можна вважати незалежним від товщини ( $d > 180$  нм). При розрахунках коефіцієнтів  $r$  та  $R$  на основі ізотропної моделі у плівках Cu та Ni використовувались дані про величину СДВП, визначену в лінеаризованій у наближенні дифузного розсіювання електронів. Для полікристалічних плівок Ni середній розмір зерна є функцією товщини, тому нами проводилась оцінка значень коефіцієнта  $R$  і  $r$  в інтервалі розмірів зерен. Лінеаризована модель ТТП не може бути застосована для обробки експериментальних даних у плівках молібдену тому,

Таблиця 2.

Параметри електропереносу для полікристалічних плівок і дрітів.

Зразок		Теоретичні моделі і співвідношення													
		лінеаризована ТТП			ізотропна ТТП			УК			асимптотичні МШ			Дінгла	Нордгейма
		$\lambda$ , нм	R	p	$\lambda$ , нм	R	p	$\lambda$ , нм	R	p	$\lambda$ , нм	R	p		
Cu	Плівка	83	0,11	0	-	0,05	0,14	85	-	0	85	0,35-0,42 0,08	0	-	-
	Дріт	-	-	-	-	-	-	$5,9 \cdot 10^3$	0,09	-	-	-	-	7,7	4,7
Ni	Плівка	32	0,31÷ 0,75	0	-	0,26÷ 0,68	0,08	33	-	0	33	0,37-0,46	0	-	-
	Дріт	-	-	-	-	-	-	$11,7 \cdot 10^3$	0,10	-	-	-	-	17,4	14,0
Mo	Плівка $d < d^*$	-	-	-	12÷ 19	0,66÷ 0,65	0,01÷ 0,05	10	0,69	-	10	0,66	0	-	-
	Плівка $d > d^*$	-	-	-	28÷ 45	0,61÷ 0,53	0,01÷ 0,05	12	0,60	-	12	0,60	0	-	-
	Дріт	-	-	-	-	-	-	$0,50 \cdot 10^3$	0,30	-	-	-	-	2,5	5,6

що вона побудована для випадку  $L \geq d$ . Оскільки ізотропна модель не дозволяє одночасно визначити СДВП та коефіцієнт дзеркальності у випадку плівок Мо доводилось задаватись величиною  $p$  у вказаному в таблиці 2 інтервалі.

Для моноблочних плівок Cu та Ni було, також, застосовано асимптотичне співвідношення моделі Ухлінова-Косаківської (модель УК) [21] у вигляді:

$$\sigma \cdot d = \sigma_{\infty} \cdot d - \frac{3}{8} \sigma_{\infty} \cdot \lambda (1-p). \quad (7)$$

Це ж співвідношення використовувалось і при обробці розмірної залежності питомого опору від товщини у плівках Cu та Ni на підкладці з  $\text{LiNbO}_3$ . У результаті було отримано величину  $\lambda(1-p)$ , яка складає 31 та 27 нм, відповідно для зразків Cu та Ni, що є меншим порівняно з полікристалічними плівками. Цей результат не суперечить даним про значення  $\rho_d$  у полікристалічних і епітаксійних плівках та пов'язаний з більшою дзеркальністю зовнішніх поверхонь в останніх. Використавши величину СДВП, визначену для полікристалічних зразків у дифузному наближенні на основі моделі УК, було отримано, що  $p=0,18$  для плівок Ni/ $\text{LiNbO}_3$  та  $p=0,6$  для Cu/ $\text{LiNbO}_3$ . Порівняння одержаних даних про значення коефіцієнта дзеркальності у плівкових зразках різних матеріалів показує, що його величина визначається ступенем дисперсності кристалітів (див., рис. 3).

Розрахунок СДВП та коефіцієнта R для плівок Мо був проведений з використанням асимптотичного співвідношення моделі УК для дрібнозернистих полікристалічних зразків:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{9\pi \lambda (1-R)}{32 L}. \quad (8)$$

Цей вираз дозволяє визначити середнє значення  $\lambda(1-R)$  для ділянок залежності  $\rho(d)$  де питомий опір

слабо змінюється з товщиною. Прирівнявши значення  $\lambda(1-R)$  з виразом  $\lambda = \alpha \cdot L \cdot (1-R) \cdot R^{-1}$  було отримано квадратне рівняння у якому невідомим виступає R. Розв'язок цього рівняння дав можливість знайти величину коефіцієнта розсіювання на межі зерна і СДВП.

Асимптотичні вирази лінеаризованої та ізотропної моделей ТТП отримані в рамках теорії МШ, є послідовними і дозволяють коректно проводити розрахунок параметрів електропереносу, якщо плівкові зразки задовольняють пред'явленим до них вимогам. Так, зокрема середній розмір зерна не повинен залежати від товщини, що експериментально досягти не завжди вдається. Якщо  $L$  є функцією товщини, тоді застосування лінеаризованих співвідношень не завжди буде обґрунтованим, а значення параметрів електропереносу в цьому випадку будуть мати оціночний характер, як це є у випадку плівок Cu малої товщини та Ni. У зв'язку з цим у рамках теорії МШ з використанням співвідношення (1) отримані нами [22, 23] асимптотичні вирази для питомого опору та ТКО полікристалічних плівок для різних граничних випадків значень приведеної товщини ( $k \gg 1$ ,  $k \ll 1$ ) та параметра зерномежового розсіювання ( $\alpha \gg 1$ ,  $\alpha \ll 1$ ), які можна використовувати як функцію точки при обробці експериментальних результатів у реальних плівкових зразках. Так, для граничного випадку  $k \gg 1$  та  $\alpha \ll 1$  який відповідає моноблочним плівкам Cu та Ni, вирази для питомої провідності та ТКО відповідно мають такий вигляд:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{3}{2} \alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[ 1 - \frac{32}{3\pi} \alpha \right], \quad (9)$$

$$\frac{\beta}{\beta_{\infty}} = 1 - \frac{3}{2} \alpha - \frac{3(2-p_1-p_2)}{16k} \left[ 1 - \frac{12}{\pi} \alpha \right]. \quad (10)$$

Допускаючи умову  $\lambda = \text{const}$  та змінюючи величину  $\alpha$  для кожної конкретної товщини, вдалось реалізувати співпадання розрахункових і експериментальних значень у даній точці. Це дозволило встановити наступне. Для полікристалічних плівок Ni має місце слабка розмірна залежність коефіцієнта зерномежевого розсіювання (див. табл. 2) у інтервалі товщин 50-400 нм. У плівкових зразках Cu в інтервалі товщин 55-175 нм  $R = 0,35-0,42$ , при більш великих значеннях товщини  $R = 0,08$ . Незначне збільшення коефіцієнта  $R$  для плівок Ni та Cu, на нашу думку, обумовлене не зовсім точним припущенням про незалежність СДВП від товщини (середнього розміру зерна).

Обробка результатів експерименту на основі співвідношення (9) для плівок Ni/LiNbO<sub>3</sub> показала, що в дослідженому інтервалі товщин величина коефіцієнта розсіювання складає  $0,28 \pm 0,14$ .

Для дрібнозернистих плівок ( $\alpha \gg 1$ ) співвідношення для ТКО, яке можна застосувати для розрахунку коефіцієнту зерномежевого розсіювання у плівках Mo, згідно [23], є наступним:

$$\frac{\beta}{\beta_{\infty}} = \frac{4}{5\alpha} - \frac{3(2-p_1-p_2)}{32\alpha^2} \left(1 - \frac{3}{2\alpha}\right). \quad (11)$$

Розрахунок коефіцієнта розсіювання на межі зерна проводився при умові, що  $p_1 = p_2 = 0$ , з використанням даних для СДВП визначених на основі моделі УК.

Для обробки результатів експерименту у дротах застосовувались формули Дінгла та Нордгейма (наведені в [24]), які можна переписати у зручному вигляді для розрахунку СДВП на основі залежності  $\rho(D)$ :

$$\sigma \cdot D = \sigma_{\infty} \cdot D - \frac{3}{4} \lambda \sigma_{\infty}, \quad (12)$$

$$\rho \cdot D = \rho_{\infty} \cdot D + \lambda \cdot \rho_{\infty}. \quad (13)$$

Перебудувавши залежності  $\rho$  від  $D$  у координатах  $\sigma D$  та  $\rho D$  від  $D$ , було визначено значення середньої довжини вільного пробігу.

На відміну від формули Дінгла та Нордгейма граничні співвідношення моделі УК дають можливість поряд із величиною СДВП визначити коефіцієнт розсіювання на межі зерна. Відмітимо, що оскільки різні асимптотичні співвідношення моделі УК можуть бути застосовані для плівок і дротів, тому ця модель грає важливу роль при аналізі впливу середнього розміру зерна на параметри електропереносу. Для дротів Ni, Cu та Mo були використані співвідношення (8) та формули

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = \frac{3}{8} \pi \frac{L}{\lambda(1-R)} \quad (\text{для Cu}), \quad (14)$$

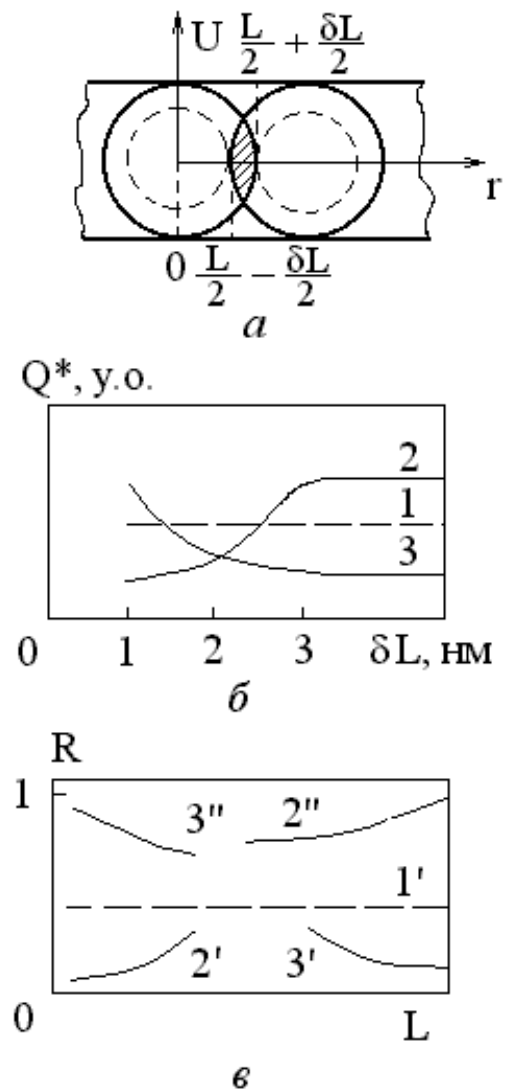
$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \frac{\rho_{\infty}}{\rho} = 1 - \frac{3}{8K_L} \quad (\text{для Mo}), \quad (15)$$

де  $K_L = \frac{L_z}{\lambda(1-R)}$  ( $L_z$  – висота зерна).

Аналіз та узагальнення результатів наведених у таблиці 2 дав можливість визначити залежність СДВП та коефіцієнта зерномежевого розсіювання від середнього розміру зерна, які ілюструє рисунок 4.

При її побудові нами були використані також відомі літературні дані [6, 7, 9, 25, 26] про ці параметри електропереносу в зразках Cu, Ni та Mo.

Як видно з останніх рисунків наші дані не суперечать результатам інших авторів отриманих з використанням подібних методик розрахунку. Поряд з цим, характер зміни СДВП при збільшенні середнього розміру зерна узгоджується з даними роботи [27], які отримані з використанням іншої методики. Згідно [27], у тонких дротах СДВП складає 780 нм, а у плівкових зразках у залежності від їх товщини змінюється від 8,4 до 230 нм.



**Рис. 5.** Модель зернової будови плівки (а) , якісні залежності ефективного заряду від ширини межі зерна (б) та коефіцієнта зерномежевого розсіювання від середнього розміру зерна (в): 1, 1' –  $Q^* = \text{const}$ ; 2, 2', 2'' –  $Q^* \neq \text{const}$  і збільшується з ростом  $L$ ; 3, 3', 3'' –  $Q^* \neq \text{const}$  і зменшується з ростом  $L$ . 2', 3' –  $R \ll 1$ ; 2'', 3'' –  $R \approx 1$ .

### V. Обговорення результатів

Пояснити отриману залежність СДВП від середнього розміру зерна можна виходячи з адитивності питомого опору представивши при цьому вираз для СДВП неферомагнітного металевого зразку у вигляді:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \frac{1}{\lambda_\rho} + \frac{1}{\lambda_{gb}} + \frac{1}{\lambda_d}, \quad (16)$$

де  $\lambda_0, \lambda_\rho, \lambda_{gb}, \lambda_d$  – величини довжини вільного пробігу, обумовлені розсіюванням носіїв електричного струму на фонах, дефектах кристалічної будови, межах зерен та зовнішніх поверхнях півки відповідно.

При малих значеннях товщини основним механізмом розсіювання буде взаємодія електронів провідності з поверхнею. У зв'язку з цим величина СДВП визначається товщиною. У масивних зразках (з великими зернами або монокристалах) величину СДВП визначає фононна взаємодія. У полікристалічних зразках загальне значення СДВП залежить від складової, яка пов'язана з розсіюванням на межах зерен. Причому величина середньої довжини вільного пробігу буде збільшуватися з ростом розміру зерна, доки фононне розсіювання не стане переважним.

Проаналізуємо розмірну залежність коефіцієнта розсіювання на межі зерна. Згідно [2] сила потенційного бар'єру  $S = U \cdot \delta L$ , ( $U, \delta L$  – висота та ширина потенційного бар'єру відповідно) на межі зерна пов'язана з коефіцієнтом розсіювання такою пропорційністю  $S^2 \sim R(1-R) \cdot L^4$ . Будемо вважати, що приповерхневий шар кристалітів товщиною  $\delta L$  містить ефективний заряд  $Q^*$  з густиною  $\rho q^*$ , що обумовлено наявністю дислокацій, домішкових атомів та інших дефектів, які утворюють на межах зерен локалізовані енергетичні рівні. Висоту потенційного бар'єру на межі кристалітів можна визначити після розв'язування рівняння Пуассона. Для випадку зерен сферичної форми (див., рис.5а) воно має вигляд:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = - \frac{\rho_q^*}{\epsilon'}, \quad (17)$$

де  $\phi$  – потенціал електричного поля, який визначає висоту бар'єру;  $\epsilon' = \epsilon \cdot \epsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність;  $r$  – виступає у ролі координати.

Кінцевий розв'язок рівняння (17) з урахуванням граничних умов та допущення, що  $\delta L \ll L$ , є таким:

$$\phi(r) = U \left( \frac{L}{2} - r \right) = - \frac{\rho_q^* L^2}{24 \epsilon'}. \quad (18)$$

Із врахуванням (18) сила потенційного бар'єра буде визначатись співвідношенням:

$$S = - \frac{\rho_q^* L^2 \delta L}{24 \epsilon'}. \quad (19)$$

Оскільки, згідно [2],  $S^2 \sim R(1-R) \cdot L^4$ , то

$$R(1-R) \sim \rho q^* \cdot 2(\delta L)^2 L^4. \quad (20)$$

Співвідношення (20) дозволяє якісно проаналізувати можливий характер залежності  $R$  від  $L$ . Так, у випадку, коли  $\rho q^* = Q^*/\Delta V$  ( $\Delta V$ - доля об'єму зерна, в якому відбувається стрибок внутрішнього потенціалу), можна розглянути два випадки малих ( $R \ll 1$ ), та великих ( $R \approx 1$ ) значень коефіцієнта зерномежового розсіювання.

У першому випадку величина  $R(1-R) \sim R(1+R+\dots) \approx R$ , що справджується при  $R < 0,3$  можна записати

$$R \sim \rho q^* \cdot 2 \cdot L^4 \cdot (\delta L)^2, \quad (21)$$

де  $\rho q^* = Q^*/[4\pi(L^3 - (L-\delta L)^3)/3]$ .

Після підстановки  $\rho q^*$  у (21) отримаємо

$$R \sim Q^{*2}. \quad (21')$$

У другому випадку для отримаємо аналогічний результат

$$\frac{R}{1-R} \sim Q^{*2},$$

$$R \sim \frac{C \cdot Q^{*2}}{1 + C \cdot Q^{*2}}, \quad (21'')$$

де  $C$  – коефіцієнт пропорційності.

Для подальшого аналізу можливої залежності  $R$  від  $L$  необхідно розглянути три випадки:  $Q^* = \text{const}$  і не залежить від  $L$  та  $Q^* \neq \text{const}$  і збільшується або зменшується з ростом  $L$ .

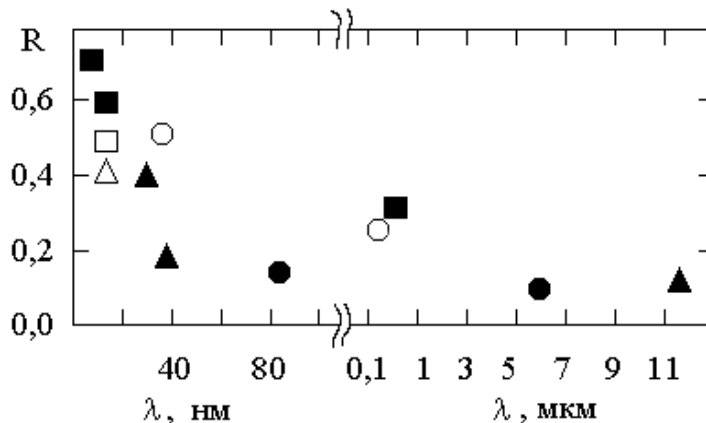


Рис. 6. Залежність коефіцієнта зерномежового розсіювання від СДВП.

Якісна залежність  $R$  від  $L$  для вказаних випадків представлена на рис. 5. Залежності  $1'$ ,  $3'$ ,  $3''$  підтверджуються нашими даними (див. рис. 4), а  $2'$ ,  $2''$  – даними роботи [9]. Хоча в останньому випадку отримана тенденція, можливо пов'язана з допущенням при розрахунках на основі моделей ТТП про  $\lambda = \text{const}$ .

Таким чином, характер залежності  $R$  від  $L$  повністю визначається структурною будовою і енергетичним станом межі зерна. Відмітимо, що аналогічні висновки нами були отримані у випадку форми зерна у вигляді циліндра чи паралелепіпеда.

На завершення розглянемо питання про вплив середньої довжини вільного пробігу на величину коефіцієнта зерномежевого розсіювання. Як видно з рис. 6 значення коефіцієнта  $R$  фактично не залежить від СДВП при  $\lambda > 40$  нм. Отриманий результат підтверджується висновками роботи [18] де показано, що зерномежевий опір не залежить від середньої довжини пробігу в об'ємі зерна. Зменшення розміру кристалітів призводить до впливу їх меж на загальну СДВП і, як наслідок на залежність СДВП від коефіцієнта зерномежевого розсіювання.

- [1] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. *Размерные структурные эффекты*. Атомиздат, Москва, 264с. (1977).
- [2] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection on external surface // *Phys. Rev. B.*, **1**(4), pp.1382-1389 (1970).
- [3] C.R. Tellier, A.J. Tosser. Approximate expression for the electrical resistivity of thin polycrystalline metallic films // *Thin Solid Films*, **33**(1), pp. L19-L26(1976).
- [4] A.J. Tosser, C.R. Tellier, C.R. Pichard. Thin polycrystalline metallic films conductivity under the assumption of isotropic grain-boundary scattering // *J.Mater.Sci.*, **16**(7), pp.944-948 (1981).
- [5] Б.И. Белевцев, Ю.Ф. Комник, В.И. Однокозов. Рассеяние электронов на границе кристаллитов и поверхности поликристаллических пленок свинца // *ФТТ*, **26**(11), сс.3274-3279 (1984).
- [6] И.М. Дума, Б.А. Мельничук, З.В. Стасюк. Электропроводность и термо-ЭДС пленок никеля и молибдена // *Изв. вузов. Физика*, **12**, сс.33-37 (1992).
- [7] З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(4), сс.521-542 (2001).
- [8] И.Е. Проценко. Расчет параметров электропереноса тонких поликристаллических пленок металлов // *Изв. вузов. Физика*, **6**, сс.42-47 (1988).
- [9] Ю.М. Овчаренко, Н.М. Опанасюк, І.Ю. Проценко, О.В. Шовкопляс. Розрахунок параметрів електропереносу тонких металевих плівок в умовах зовнішнього та внутрішнього розмірних ефектів // *УФЖ*, **42**(7), сс.826-830 (1997).
- [10] Е.А. Белоус, А.Н. Черноус. Зернограничное рассеяние электронов в пленках меди // *ВАНТ*, **9**, сс.76-78 (1999).
- [11] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann. Grain-boundary resistance in polycrystalline metals // *Phys. Rev. Let.*, **56**(19), pp.2100-2103 (1986).
- [12] F. Warkusz. Electron scattering at the grain boundaries and at the external surfaces in polycrystalline metal films // *Surface Science*, **200**, pp.394-402 (1988).
- [13] В.В. Кузий. Прохождение электронов через резкую границу раздела кристаллитов // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **3**, сс. 39-42 (1990).
- [14] Л.С. Брагинський, Д.А. Романов. Структурный резонанс прохождения электронов межкристаллической границы // *ФТТ*, **37**(7), сс.2111-2126 (1995).
- [15] Ю.А. Волков, Р.П. Волкова. Исследование температурно-зависимой части удельного электросопротивления в мелкодисперсных пленках Pd // *ФТТ*, **37**(12), сс.3687-3693 (1995).
- [16] Вл.А. Маргулис, Е.А. Гайдук, Н.А. Слюканов. Автокорреляционная функция и спектральная плотность равновесных токовых флуктуаций в поликристаллических металлических пленках // *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. ННЦ ХФТИ, Харьков, сс.33-37(2001).
- [17] М.В. Поликарпов, Н.Н. Козленкова, А.Д. Никулин и др.. Исследование взаимосвязи микроструктуры и электросопротивления меди, используемой в сверхпроводящих композитах // *ФММ*, **91**(2), сс.33-40 (2001).
- [18] А.В. Латышев, А.А. Юшканов. Точное решение задачи о прохождении тока через границу раздела кристаллитов в металле // *ФТТ*, **43**(10), сс.1744-1750 (2001).
- [19] О.А. Білоус, В.В. Токань, А.М. Черноус. Вплив товщини конденсатів Ni, Cu та Mo на структурні характеристики // *Сборник докладов 12-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике»*. ННЦ ХФТИ, Харьков, сс.177-181 (2001).
- [20] С.И. Проценко, А.Н. Черноус. Методика разделения вклада зернограничного и поверхностного рассеяния в величину удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления металлических пленок // *ВАНТ*, **10**, сс.107-109 (1999).
- [21] Ухлинов Г.А., Косаковская З.Я. Электропроводимость поликристаллических образцов металлов с формамерной текстурой // *ФММ*, **53**(1), сс.61-64 (1983).



- [22] Білоус О.А., Дехтярук Л.В., Черноус А.М. Розмірно-кінетичні ефекти у полікристалічних металевих плівках Cu та Ni // *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**(1), сс.43-50 (2001).
- [23] Білоус О.А., Дехтярук Л.В., Проценко С.І., Черноус А.М. Розмірні ефекти у термічному коефіцієнті опору та коефіцієнті розсіювання електронів на межі зерен в тонких металевих плівках // *Вісник СумДУ*, **3**, **4**, сс. 67-73 (2001).
- [24] Д.К. Ларсон. *Размерные эффекты в электропроводности тонких металлических пленок и проволок. Физика тонких пленок.* Мир, Москва, 6, сс. 97-170 (1973).
- [25] В.С. Грибок, В.А. Заблудовский. Структура и свойства электролитических медных покрытий, полученных в импульсном режиме // *Металлофиз. новейшие технол.*, **20**(9), сс.53-57 (1998).
- [26] Р.К. Исламгалиев, Н.А. Ахмадеев, Р.Р. Мулюков, Р.З. Валиев. Влияние субмикрорзернистого состояния на электросопротивление меди // *Металлофизика*, **13**(3), сс.20-25 (1991).
- [27] О.П. Балкашин., Ю.А. Пилипенко. Микроконтактная спектроскопия тонких пленок меди // *ФТТ*, **33**(9), сс.2584-2593 (1991).

O.A. Bilous, I.Yu. Protsenko, A.M. Chornous

## **Influence of a Degree Crystals Dispersibility on Parameters of Electrocarry in Metal Materials**

*Sumy State University, St.R.-Korsakov 2, Sumy, 40007, Ukraine,  
E-mail: [kpf@ssu.sumy.ua](mailto:kpf@ssu.sumy.ua)*

The thesis is devoted to installation of legitimacies internal size effect in electrophysical properties of Cu, Ni and Mo metal materials (film by width up to 400-600 nm and wire), which have a different degree of a cristalls dispersibility in an interval of intermediate temperatures. Accounts of parameters of electrocarry was carried on base of linear, isotropic Tellier, Tosser and Pichard models, model of Ukhlinov-Kosakovskaya, and asymptotic relations of the Mayadas-Shatzkes theory. For data processing of experiment in wires were used a model of Dingl, Nordhem and model of Ukhlinov-Kosakovskaya. The matching and generalisation of obtained results carried out. Is shown, that the value of grain-boundary scattering coefficient and mean free path of an electrical current determined by a degree of a crystallites dispersibility.