

PACS numbers: 61.72.Hh, 72.10.Fk, 73.25.+i, 73.50.Bk, 73.50.Lw, 73.61.At, 81.15.Ef

## **Формування металевої електропровідності у плівках вакуумних конденсатів металів**

Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, В. М. Гаврилюх, О. Є. Кравченко,  
З. В. Стасюк, Д. С. Леонов\*

*Львівський національний університет ім. Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна  
\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

Проаналізовано результати дослідження електронних явищ перенесення заряду в ультратонких плівках міді, золота, нікелю та паладію, нанесених методом замороженої конденсації на поверхні скла та сурфактантних підшарів германію субатомної товщини. Підтверджено можливість керування лінійними розмірами кристалітів у площині, паралельній підложку, за допомогою зміни масової товщини сурфактантних підшарів. Показано, що в електрично суцільних плівках міді та золота з товщиною, більшою за 5–6 нм, і в електрично суцільних плівках нікелю та паладію з товщинами від 4–5 нм зберігається електронна структура, аналогічна електронній структурі масивних металів.

Проанализированы результаты исследования электронных явлений переноса заряда в ультратонких плёнках меди, золота, никеля и палладия, нанесённых методом замороженной конденсации на поверхности стекла и сурфактантных подслоёв германия субатомной толщины. Подтверждена возможность управления линейными размерами кристаллитов в плоскости, параллельной подложке, за счёт изменения массовой толщины сурфактантных подслоёв. Показано, что в электрически сплошных плёнках меди и золота толщиной больше 5–6 нм и в электрически сплошных плёнках никеля и палладия с толщинами больше 4–5 нм сохраняется электронная структура, аналогичная электронной структуре массивных металлов.

The results of investigation of the electronic-transport phenomena in ultra-thin copper, gold, nickel, and palladium films of subatomic thickness, which are deposited by frozen condensation on the surface of both glass and germanium surfactant sublayers, are analysed. The possibility of control of the

crystallites' linear sizes in the plane, which is parallel to the substrate, by changing of the thickness of surfactant sublayers is confirmed. The electronic structure of electrically continuous copper and gold films with the thickness of at least 5–6 nm and electrically continuous nickel and palladium films with the thickness of 4–5 nm or larger remain similar to the electronic structure of bulk metals.

**Ключові слова:** поверхневе та зерномежове розсіяння, тонкі металеві плівки, напівпровідникові підшари субатомної товщини.

*(Отримано 1 лютого 2014 р.)*

## 1. ВСТУП

Прогрес у сучасній мікро- та наноелектроніці вимагає створення електропровідних шарів нанометрової товщини. Відмінність електричних параметрів ультратонких плівок металів від аналогічних характеристик масивного металу зумовлена як особливостями структури тонких шарів, так і існуванням у плівці додаткових механізмів релаксації носіїв струму, внесок яких у масивному металі нехтовно малий. Ріст плівки металу на діелектричній підкладці розпочинається з формування електрично роз'єднаних між собою острівців. При цьому електропровідність плівки реалізується за рахунок активаційних механізмів перенесення заряду. Відповідно до збільшення кількості острівців на поверхні підкладки, вони починають контактувати між собою, і при певній концентрації острівців (масова товщина плівки  $d_c$ ) виникає перший канал провідності металевого характеру (поріг протікання). При подальшому збільшенні товщини плівки її електропровідність поступово стає типово металевою, і величина струму в плівці підкоряється закону Ома. З відомих літературних експериментальних досліджень електропровідності ультратонких плівок металів випливає, що металевий характер електропровідності плівок металів звичайно має місце при товщинах плівок  $d = (1,5-2,0)d_c$ . Величина  $d_c$  для металеві плівки залежить від її структури, зумовленої особливостями властивостей матеріалу та технології приготування шару. Зниження величини  $d_c$  можна досягти шляхом зменшення лінійних розмірів кристалітів. Одночасно велике значення має дотримання умов вакуумної чистоти з метою уникнення формування домішкових фаз за рахунок хімічно активних домішок з недостатньо знегаженої підкладки чи з газового середовища при відносно високих тисках залишкових газів у пристрої при приготуванні металеві плівки. Зменшення лінійних розмірів кристалітів також небажане при формуванні шарів матеріалів, в яких існують поліморфні модифікації, оскільки при цьому можлива поява нерівноважних фаз (фазовий розмірний ефект), які руйнуються в шарах відносно великих товщин.

Одним з можливих методів створення ультратонких електрично суцільних металевих плівок на діелектричних підкладках є використання підшарів поверхнево активних матеріалів субатомної товщини, попередньо нанесених на підкладку, які протидіють коалесценції зародків металеві фази і тим самим дозволяють зменшити лінійні розміри кристалітів. За рахунок цього виникає можливість зниження величини  $d_c$ . У роботах попередніх років (див. наприклад, [1–3]) показано, що використання таких методів в умовах надвисокого вакууму дозволяє формувати плівки з металевим характером провідності товщиною в декілька атомних шарів з наперед заданими структурою та електронними властивостями.

Пояснення розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів можливе на основі наявних теорій розмірних ефектів, що базуються на квазикласичному та квантовому підходах. У випадку задовільного узгодження теоретичних розмірних залежностей з експериментальними виникає перспектива формування плівкових зразків з наперед заданими величинами кінетичних коефіцієнтів. Це можливо лише при достатньому узгодженні особливостей модельної плівки, покладеної в основу теорії, з реальними характеристиками приготованих плівок.

Наявні квазикласичні та квантові теорії явищ перенесення в плівках металів базуються на підході, в якому плівку вважають плоскопаралельним однорідним ізотропним шаром, на поверхнях якого існують неоднорідності атомного чи макроскопічного масштабу, однак лінійні розміри цих неоднорідностей завжди суттєво менші за товщину плівки  $d$ . Крім того, вважається, що електронна енергетична структура шару ідентична електронній будові масивного металу. Тому при використанні виразів, одержаних згаданими теоріями, для кількісного пояснення експериментальних даних важливим є питання про відповідність реальної будови плівки теоретичним модельним уявленням.

У даній роботі проаналізовано результати дослідження структури, електропровідності та термо-е.р.с. дрібнокристалічних плівок золота, міді, нікелю та паладію — металів з кубічною гранецентрованою кристалічною ґратницею, у яких відсутні поліморфні модифікації. Це дозволяє виключити з розгляду можливе виникнення нерівноважних структурних фаз та анізотропії в площинах паралельних підкладці.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

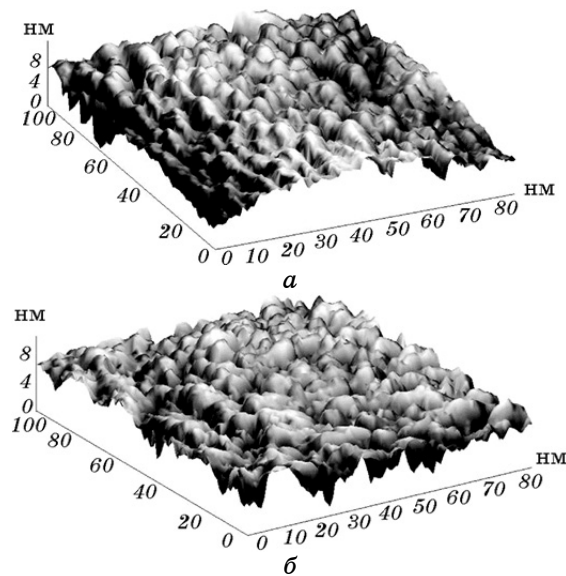
Основні деталі методики експериментальних досліджень описані в наших попередніх роботах [2, 3]. Зауважимо лише, що дослідження властивостей плівок виконано у відпаяних скляних експериментальних приладах при сумарному тиску залишкових газів не вищому

за  $10^{-7}$  Па, тиск активних складових залишкових газів не перевищував  $10^{-9}$  Па. Плівки металів наносили конденсацією пари термічно випаруваного металу на поліровані оплавлені скляні підкладки та на такі ж підкладки, попередньо покриті аморфним підшаром германію масовою товщиною не вищою за 5 нм. Реалізовували методику «загартованої конденсації» (quench condensed) з швидкістю нанесення металу не вищою за 0,01 нм/с на підкладки, температуру яких підтримували на рівні 78 К або 300 К. Масову товщину конденсованих плівок оцінювали за зсувом резонансної частоти п'єзокварцового вібратора, розміщеного в потоці пари металу. Дослідження структури плівок, термостабілізованих прогрівом при 300 К (плівки міді і золота) або 370 К (плівки нікелю і паладію), показало, що плівки згаданих металів однорідні, ізотропні в площині, паралельній підкладці, з середніми лінійними розмірами кристалітів у цій площині, незалежними від товщини плівки. Товщину плівки, при якій вона стає електрично неперервною, для кожного матеріалу визначали за допомогою електронно-мікроскопічного чи СТМ дослідження або з результатів дослідження залежності опору плівок від їхньої товщини. На поверхні плівок наявні макроскопічні неоднорідності, амплітуда яких залежала від температури підкладки при конденсації пари конкретного металу, а також від товщини підшару германію на підкладці. Наявність підшару германію на поверхні скла дозволяла зменшити амплітуду цих неоднорідностей. Для прикладу на рис. 1 показано 3D СТМ-зображення поверхні плівок нікелю товщиною 25 нм, нанесених, відповідно, на чисту поверхню скла (рис. 1, а) та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм (рис. 1, б). Параметри СТМ профілів плівок добре узгоджуються з параметрами поверхневих неоднорідностей, розрахованими на основі виразів квазикласичних теорій Намба та Вісмана [4, 5] з експериментальних розмірних залежностей питомого опору плівок.

Надійну інформацію про електричну неперервність плівок дає аналіз результатів дослідження залежностей опору  $R$  плівок від товщини з використанням перколяційної моделі. Згідно з перколяційною моделлю [6], в околі переходу від острівцевої плівки до електрично суцільної плівки опір  $R$  плівки металу можна представити деякою універсальною функцією товщини  $d$ :

$$R(d) \propto (d - d_c)^{-\gamma}. \quad (1)$$

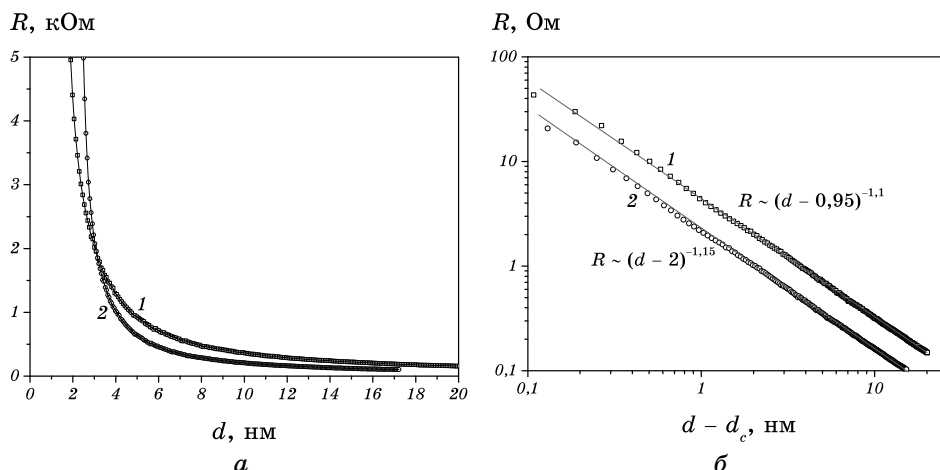
Вираз (1) одержано на основі припущення, що  $(d - d_c) \propto (x - x_c)$ , де  $x$  — параметр, який характеризує ступінь заповнення підкладки металом,  $x_c$  — параметр перколяції, рівний ступеню заповнення поверхні підкладки, при якому острівці (кристаліти) сформуєть перший провідний канал. Очевидно, що  $x_c$  залежить від форми та роз-



**Рис. 1.** 3D-СТМ-зображення поверхні плівки нікелю (товщиною  $d = 25$  нм), осадженої на чисте скло (а) та осадженої на підшар германію (б) товщиною 1 нм.

мірів кристалітів. Показник степеня у виразі (1) залежить від механізму росту плівки. Згідно з [7], при двовимірному рості плівки (2D-перколяція) величина показника степеня  $\gamma$  лежить у межах від 1 до 1,3, а у випадку 3D-перколяції величина  $\gamma$  звичайно перевищує 1,5. Відповідно ступінь заповнення поверхні кристалітами  $x_c \geq 0,3$  при 2D-перколяції, а для 3D-режиму росту  $x_c \geq 0,5$ .

Для прикладу на рис. 2, а наведено залежності опору  $R$  від товщини  $d$  плівок нікелю, свіжонанесених при температурі підкладки  $T = 300$  К на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 1 нм. На рисунку 2, б наведено результати перерахунку даних рис. 2, а з використанням перколяційної моделі. Як видно з рисунків, перколяційна товщина  $d_c \cong 1$  нм у плівках, нанесених на підшар германію, менша за товщину  $d_c = 2$  нм, одержану для плівок, нанесених на чисту поверхню скла. Подібний результат було одержано і для плівок паладію, свіжонанесених при  $T = 300$  К на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм. У останньому випадку для  $d_c$  одержано величини 1,5 нм (підкладка–підшар германію) і 2,5 нм (підкладка–чиста поверхня скла). Таким чином підтверджено, що використання підшару германію як підкладки для формування плівок металів при температурі конденсації 300 К також дозволяє зменшити величину  $d_c$  в порівнянні з  $d_c$  плівок, нанесених на



**Рис. 2.** Залежність  $R$  від  $d$  для плівок нікелю при  $T = 300$  К (а) та залежність  $R$  від  $(d - d_c)$  у логарифмічному масштабі для плівок нікелю при  $T = 300$  К (б). Крива 2 — для плівки, осадженої на чисту поверхню скла, крива 1 — для плівки, осадженої на поверхню скла, покриту підшаром германію товщиною 1 нм.

чисту поверхню скла.

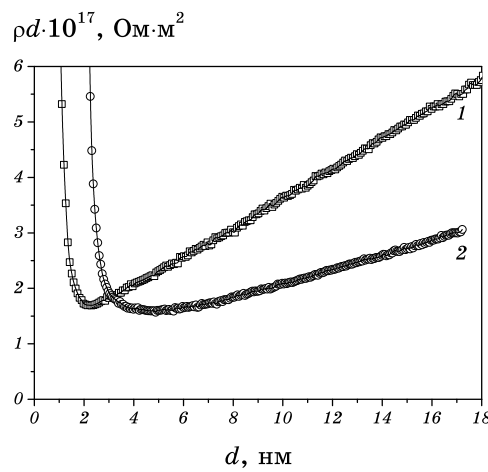
В електрично суцільних плівках, сформованих з використанням описаних вище методик, середні лінійні розміри кристалітів у площині, паралельній підкладці, не залежать від товщини плівки. Про це, крім результатів структурних досліджень, свідчать і результати дослідження розмірних залежностей питомого опору  $\rho$  та температурного коефіцієнта опору  $\beta$  плівок. Для прикладу на рис. 3 наведено розмірні залежності питомого опору  $\rho$  плівок нікелю, свіжонанесених при  $T = 300$  К на чисту поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм, побудовані у масштабі  $\rho(d)d = f(d)$ . Згідно з теорією класичного розмірного ефекту, згадані розмірні залежності лінійні для плівок із незалежною від товщини структурою при товщині  $d$ , більшій за середню довжину вільного пробігу носіїв струму  $\lambda$  в плівці при  $d \rightarrow \infty$ . Відхилення від лінійності у ділянці малих товщин можливе за рахунок існування поверхневих макроскопічних неоднорідностей, середня амплітуда яких  $h$ . У цьому випадку розмірна залежність  $\rho$  описується за допомогою виразу теорії Намба [4]:

$$\rho(d) = \rho_{\infty} [1 - (h/d)^2]^{-1/2} \{1 + 3\lambda [1 - (h/d)^2]^{-1} / 8d\}. \quad (2)$$

У виразі (2) враховано, що в дрібнокристалічній плівці поверхневе розсіювання носіїв струму дифузне, тобто коефіцієнт дзеркальності поверхневого відбивання носіїв струму  $p = 0$ .

Як видно з рис. 3, лінійність розмірних залежностей  $\rho(d)d = f(d)$  зберігається до достатньо малих товщин, а величина амплітуди поверхневих неоднорідностей  $h$ , розрахована за виразом (2), дорівнює 4 нм для плівок, нанесених на чисту поверхню скла, та  $h = 2$  нм для плівок, нанесених на поверхню підшару германію масовою товщиною 1 нм. Одержаний результат добре узгоджується з характеристиками поверхневих неоднорідностей, знайденими при СТМ-дослідженнях. Оскільки у [8–12] досліджено електропровідність та термо-е.р.с. плівок золота, міді, нікелю та паладію, нанесених на чисту поверхню скла та на поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм, у таблиці наведено величини, що характеризують  $d_c$  плівок у цих умовах.

На основі виконаного вище аналізу можна зробити висновок, що конкретне використання виразів квазикласичних теорій розмірних



**Рис. 3.** Залежності  $\rho(d)d = f(d)$  свіжонанесених плівок нікелю при  $T = 300$  К на чисту поверхню скла (крива 2) та поверхню підшару германію (крива 1).

**ТАБЛИЦЯ.** Величина параметра  $d_c$  (нм) плівок металів, нанесених при  $T = 78$  К на поверхню скла та на поверхню підшару германію масовою товщиною 0,5 нм.

Метал плівки	Скляна підкладка		Підкладка з підшаром Ge	
	Свіжонанесені	Термостабілізовані	Свіжонанесені	Термостабілізовані
Cu	6	10	3	8
Au	7	9	3	7
Ni	2	5	1	2
Pd	2	3	2	3

ефектів для кількісного опису електричних властивостей плівок, нанесених на підшар германію, можливе до товщин на 2–3 нм менших, ніж для плівок, нанесених на чисту поверхню скла в ідентичних умовах препарування.

### **3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВПЛИВУ СУРФАКТАНТНИХ ПІДШАРІВ ГЕРМАНІЮ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА ТЕРМО-ЕРС ПЛІВОК МЕТАЛІВ**

З описаних у [8–12] результатів дослідження питомого опору та термо-е.р.с. плівок міді, золота, нікелю та паладію випливає, що для електрично суцільних плівок згаданих металів модельні уявлення теорій квазикласичного розмірного ефекту придатні для надійного кількісного опису розмірних залежностей кінетичних коефіцієнтів для плівок Ni і Pd з товщинами, що перевищують 4–5 нм, та для плівок Cu і Au з товщинами, що перевищують 5–6 нм. Одержаний результат дозволяє стверджувати, що принаймні для згаданих товщин електронна структура плівок залишається ідентичною електронній будові масивного металу. Проблема відповідності електронної структури плівки електронній будові масивного металу є фундаментальною, оскільки всі відомі нам теоретичні моделі квантових і класичних розмірних ефектів у металах побудовані саме на постулюванні такої відповідності. В усіх теоріях вважається, що обмеження товщини шару не впливає на його електронну будову. Вплив зовнішніх поверхонь на електронну структуру в теоріях квантового розмірного ефекту враховується як збурення, яке викликає появу додаткових дискретних станів електронів. З точки зору теоретичних моделей такий підхід достатньо добре обґрунтований теоретичними розрахунками електронної будови монокристалічних пласкопаралельних шарів, виконаних різними методами у відносно великій кількості робіт. Проаналізуємо деякі з них.

Електронну структуру та електропровідність плівок міді і золота товщиною від 1 до 32 атомних шарів вивчено в роботах [13, 14]. Для розрахунків використано лінеаризоване Больцманнове кінетичне рівняння в наближенні часу релаксації, яке розв'язане за допомогою теорії функціонала густини. Показано, що помітні зміни енергії Фермі мають місце в модельних шарах, товщина яких не перевищує 5–6 атомних шарів. У роботах [15, 16] методом функціонала густини розраховано енергію ультратонких плівок міді і золота. Показано, що в плівках цих металів енергія Фермі  $\epsilon_F$  електронів досягає величин близьких до  $\epsilon_F$  масивного металу при товщинах 4–5 атомних шарів.

Подібні висновки одержано і в інших теоретичних роботах, зокрема, в роботах, в яких здійснено розрахунок поверхневої енергії та



роботи виходу плівок низки металів (Al, Rh, Au, Li та ін.) [17–21]. Таким чином з аналізу теоретичних робіт можна зробити висновок, що в суцільних плівках металів з кубічною кристалічною ґратницею товщиною більшою за 5 атомних шарів електронна будова ідентична електронній структурі масивних металів.

Експериментальне підтвердження цього висновку можна одержати з дослідження кінетичних явищ у плівках та з результатів дослідження зразків методом фотоелектронної спектроскопії. Зауважимо, що інформація, яку одержують при дослідженні лише електропровідності плівок, недостатньо повна. Більш інформативним є вивчення термо-е.р.с. та Голлового ефекту плівок.

Кількість відомих з літератури експериментальних досліджень Голлового ефекту та термо-е.р.с. плівок металів набагато менша від кількості робіт відповідного плану, в яких досліджувались розмірні залежності питомого опору  $\rho$  та температурного коефіцієнта опору  $\beta$  плівок. Така диспропорція в першу чергу, очевидно, зумовлена технологічними труднощами визначення сталої  $R$  чи диференціальної термо-е.р.с.  $S$  плівок без порушення вакууму в приладі. В останні роки Голлів ефект та термо-е.р.с. плівок практично не вивчалися. Проблемою технологічного плану є одержання ультратонких електрично суцільних плівок, яку не було вирішено до кінця 90-х років минулого століття, коли вперше для цього були використані сурфактантні підшари. Вплив сурфактантних підшарів на електричні властивості плівок металів вивчено лише в декількох відомих нам роботах. Зокрема, досліджено вплив сурфактантних підшарів на поріг протікання струму в плівках різних металів, електропровідність плівок металів на різних слабкопровідних підшарах, і лише в роботах [22–24] досліджено вплив підшарів германію та кремнію на електропровідність, магнетоопір та термо-е.р.с. плівок хрому.

Важливим аргументом для підтвердження достовірності одержаних результатів є їх порівняння з висновками попередніх робіт, в яких експеримент виконано достатньо надійно в умовах надвисокого вакууму із додержанням чистоти сконденсованих плівок. З іншого боку, забезпечення чистоти досліджених у [8–12] плівок підтверджується результатами електронно-мікроскопічних і електронографічних досліджень та мас-спектрометричним вивченням складу залишкових газів. Результати мас-спектрометричних досліджень показали відсутність у залишковій атмосфері експериментального приладу газів хімічно активних компонентів принаймні до рівня  $10^{-9}$  Па. Цей висновок зроблено на основі спостереження зміни роботи виходу очищеної термічним прогрівом вольфрамової стрічки (використовувався метод контактної різниці потенціалів у Андерсоновому варіанті) з наступним прогрівом стрічки спалахом і реєстрацією імпульсу іонного струму при цьому. З іншого боку, використання низькотемпературних відпалів плівок (при температурах 300 К для

плівок міді і золота та 370 К для плівок нікелю чи паладію) виключало взаємну дифузію атомів металів та підшару германію (результат електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень).

Метою виконаного в [9–12] дослідження електропровідності та термо-е.р.с. плівок металів, нанесених на чисту поверхню скла, було порівняння одержаних результатів з експериментальними даними, проаналізованими в роботах попередніх років. Узгодження даних, одержаних в цих роботах, з відомими літературними даними може бути додатковим аргументом на користь ствердження достовірності результатів наших досліджень.

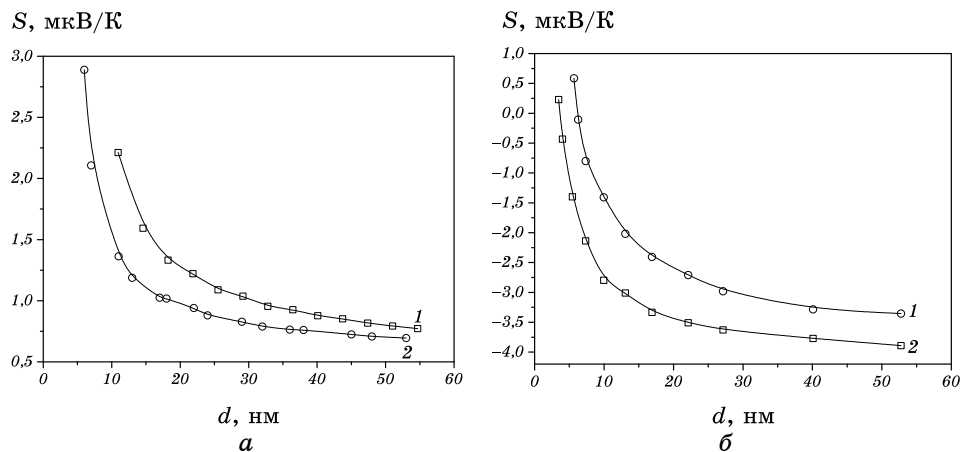
Властивості плівок міді і золота ретельно вивчалися багатьма дослідниками, починаючи з 60-х років минулого століття. Однак результати досліджень різних авторів суттєво відрізнялись між собою внаслідок існування проблем із забезпеченням вакуумних умов виконання експерименту та неналежного контролю структурних особливостей досліджень плівкових зразків. Зокрема відомо, що на морфологію плівкових зразків досліджених нами металів (у першу чергу, плівок міді) суттєво впливають особливості приготування плівок (температура підкладки, швидкість конденсації пари металу, температурний режим стабілізації плівок та ін.). Недодержання згаданих норм зумовлює значні відхилення в результатах дослідження та погану відтворюваність одержаних даних. Прикладом цього є дані про термоелектричні властивості плівок міді, одержаних у роботах різних авторів, наведених у [25]. Зокрема, величина  $U$ , що характеризує енергетичну залежність вільного пробігу (в моделі вільних електронів  $U = 2$ ), згідно з оцінками різних авторів, приймає значення від  $-18,7$  до  $2,3$ . Результати досліджень електропровідності плівок міді, одержані в [26, 27], добре узгоджуються з даними робіт [28, 29–31]. Зокрема, це стосується оцінки величин, що характеризують параметри поверхневих макроскопічних неоднорідностей та ймовірності міжзеренного тунелювання носіїв струму  $t$ . Величини  $t$ , розраховані в [8, 12], також добре узгоджуються з даними роботи [32], в якій здійснено оцінку ймовірності розсіювання носіїв струму в масивних полікристалічних зразках міді.

Результати дослідження електропровідності і термо-е.р.с. плівок золота, нанесених на чисту поверхню скла, добре узгоджуються з даними роботи [33]. Таким чином, висновок про ідентичність електронної будови електрично суцільних плівок міді і золота електронній будові масивних металів, зроблений на основі дослідження електропровідності та термо-е.р.с. плівок, принаймні, до товщин 5–6 нм, є достатньо обґрунтованим. Одержаний результат не суперечить результатам досліджень [34–39], в яких вивчено електронну будову острівцевих плівок міді і золота методом фотоелектронної спектроскопії. У роботах [39, 40, 41] показано, що в плівках цих металів (зокрема, Ni та Pd) формування зонної структури, аналогі-

чної електронній структурі масивного металу, завершується при лінійних розмірах зерен біля 5 нм.

На відміну від плівок міді і золота, в плівках нікелю і паладію перенесення заряду здійснюється носіями струму двох груп з різними ефективними масами. Наслідком цього є достатньо великі розмірні зміни Голлової сталої  $R$  та абсолютної диференціальної термо-е.р.с.  $S$  плівок перехідних металів [4] на відміну від властивостей плівок простих і благородних металів. Сказане можна проілюструвати даними, показаними на рис. 4, на якому подано розмірні залежності термо-е.р.с.  $S$  плівок золота (рис. 4, а) та паладію (рис. 4, б), нанесених на чисту поверхню скла та поверхню скла, попередньо покриту підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм. Особливістю розмірних залежностей  $S$  і  $R$  у плівках паладію є зміна знаку цих величин при товщинах біля 10 нм [42, 43]. У роботах [44, 45] при вивченні термо-е.р.с. плівок паладію було показано, що товщина плівки, при якій  $S = 0$ , залежить від температури відпалу плівки, тобто від середніх лінійних розмірів кристалітів у плівці. Сказане підтверджується даними, представленими на рис. 4, б.

Кількісний опис розмірних залежностей питомого опору  $\rho$  та термо-е.р.с.  $S$  плівок паладію, нанесених на скло, з врахуванням поверхневого та зерномежового розсіяння, здійснено в [46]. Дані, одержані [11] для плівок паладію, нанесених на поверхню скла, добре узгоджуються з даними роботи [46]. Застосування підшару германію для зменшення лінійних розмірів кристалітів у плівках уможливило показати, що кількісне пояснення розмірних залежностей  $\rho$  та  $S$  у межах моделі двох незалежних зон [42] можливе для



**Рис. 4.** Розмірні залежності диференціальної термо-е.р.с.  $S$  плівок золота (а) та паладію (б) відносно платини, осаджених на оплавлене поліроване скло (1) та скло, покрите підшаром германію масовою товщиною 0,5 нм (2).

електрично суцільних плівок паладію товщиною 4–5 нм.

Подібні висновки про мінімальну товщину плівки, при якій зонна енергетична будова плівки ідентична електронній будові масивного металу, зроблено і для плівок нікелю. Зокрема, одержані нами результати дослідження  $\rho$  та  $S$  плівок нікелю [47], нанесених на поверхню скла, добре узгоджуються з даними [49, 50].

Таким чином, результати дослідження провідності та термо-е.р.с. плівок нікелю і паладію, одержані в [10, 11], узгоджуються з результатами дослідження фотоелектронної емісії диспергованих плівок цих металів та теоретичних розрахунків електронного спектра металевих частинок, здійснених у роботах [39, 51, 52].

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Використання методики замороженої конденсації пари металу для створення ультратонких електропровідних плівок дозволяє створювати однорідні ізотропні шари металів з наперед заданими структурою та електричними властивостями.
2. Формування плівок металів з використанням сурфактантних підшарів германію відповідної масової товщини забезпечує керування лінійними розмірами кристалітів у площині, паралельній підкладці, а тим самим створення провідних плівок з наперед заданими величинами кінетичних коефіцієнтів.
3. Використання сурфактантних підшарів при приготуванні металевих плівок дозволяє знизити масову товщину плівки, при якій реалізується металевий характер електроперенесення заряду.
4. У електрично суцільних плівках міді та золота електронна структура аналогічна електронній будові масивного металу, принаймні, за товщин понад 5–6 нм.
5. Електронна будова електрично суцільних плівок нікелю і паладію аналогічна електронній будові масивних металів до товщин, не менших за 5 нм.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**, Iss. 1: 85 (1996).
2. А. П. Шпак, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Ю. А. Куницький, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 339 (2010).
3. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**, вип. 1: 17 (2008).
4. З. В. Стасюк, А. І. Лопатинський, *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**, № 4: 521 (2001).
5. М. Д. Бучковська, Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **11**, вип. 3: 551 (2013).
6. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann,

- Phys. Rev. B*, **76**, No. 12: 125408 (2007).
7. К. Н. Хан, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B*, **167**: 185 (1990).
  8. З. В. Стасюк, Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, Н. С. Колтун, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 3: 599 (2011).
  9. Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 2: 325 (2011).
  10. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 301 (2012).
  11. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 4: 469 (2012).
  12. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, Д. С. Леонов, Я. А. Пастирський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 5: 603 (2013).
  13. D. V. Fedorov, P. Zahn, and I. Mertig, *Thin Solid Films*, **473**, Iss. 2: 346 (2005).
  14. D. V. Fedorov, P. Zahn, and I. Mertig, *Thin Solid Films*, **515**, Iss. 17: 6921 (2007).
  15. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 2: 295 (2009).
  16. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **10**, № 3: 586 (2009).
  17. J. C. Boettger and S. B. Trickey, *Phys. Rev. B*, **45**: 1363 (1992).
  18. J. C. Boettger, *Phys. Rev. B*, **53**: 133 (1996).
  19. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Vacuum*, **74**: 185 (2004).
  20. V. V. Pogosov, V. P. Kurbatsky, and E. V. Vasyutin, *Phys. Rev. B*, **71**: 195410 (2005).
  21. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Fiz. Tverd. Tela*, **46**: 526 (2004).
  22. K. Schroder and Le Zhang, *physica status solidi (b)*, **183**: k5 (1994).
  23. K. Schroder and S. Nayak, *physica status solidi (b)*, **172**: 679 (1992).
  24. K. Schroder, Le Zhang, and W. T. Ger, *physica status solidi (b)*, **181**: 421 (1994).
  25. H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi, and A. Kinbara, *Thin Solid Films*, **14**, Iss. 2: 349 (1972).
  26. Р. І. Бігун, О. Є. Кравченко, Д. С. Леонов, Я. А. Пастирський, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 5: 603 (2013).
  27. З. В. Стасюк, Р. І. Бігун, Ю. А. Куницький, Н. С. Колтун, О. Є. Кравченко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9**, вип. 3: 599 (2011).
  28. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, № 4: 594 (2005).
  29. Р. І. Бігун, М. Д. Бучковська, Н. С. Колтун, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 1: 85 (2013).
  30. Р. І. Бігун, З. В. Стасюк, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **6**, вип. 1: 17 (2008).
  31. U. Jakob, J. Vancea, and H. Hoffmann, *Phys. Rev. B*, **41**: 11852 (1990).
  32. P. Kwapulinski, J. Rasek, and Z. Gierak, *physica status solidi (a)*, **107**: 299 (1988).
  33. M. Hubin and J. Gouault, *Thin Solid Films*, **24**, Iss. 2: 311 (1974).
  34. P. G. Borziak and Yu. A. Kulyupin, *Thin Solid Films*, **44**, Iss. 1: 1 (1977).
  35. П. Г. Борзяк, Г. А. Катрич, Ю. А. Кулюпин, П. М. Томчук, *Успехи физических наук*, **122**, вып. 3: 527 (1977).
  36. P. G. Borziak, Yu. A. Kulyupin, L. A. Rudakovskaya, and R. D. Fedorovich, *Thin Solid Films*, **81**, Iss. 2: 137 (1981).
  37. P. G. Borziak, Yu. A. Kulyupin, S. A. Nepijko, and V. G. Shamony, *Thin Solid Films*, **76**, Iss. 4: 359 (1981).

38. P. G. Borziak, S. A. Gorban, L. K. Grigorieva, E. L. Nagaev, S. A. Nepiiko, and S. P. Chizhik, *Sov. Phys. JETP*, **70**, No. 2: 347 (1990).
39. G. A. Katrich and A. G. Naumovets, *Physics of Solid Surfaces* (Ed. J. Koukal) (Amsterdam: Elsevier: 1988), p. 123.
40. G. A. Katrich, V. V. Klimov, and L. S. Miroshnichenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz.*, **50**: 1626 (1986).
41. G. A. Katrich and L. S. Miroshnichenko, *Thin Solid Films*, **85**, Iss. 1: 15 (1981).
42. З. В. Стасюк, М. М. Бигун, Б. Л. Мельничук, Р. С. Панчишин, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **38**: 370 (1974).
43. О. А. Панченко, П. П. Луцишин, Ю. Г. Птушинський, *ЖЭТФ*, **56**, № 1: 134 (1969).
44. G. Wedler and Chander Ramesh, *Thin Solid Films*, **65**, Iss. 1: 53 (1980).
45. G. Wedler and G. Alshorachi, *Thin Solid Films*, **74**, Iss. 1: 1 (1980).
46. M. A. Angadi, *J. Mater. Sci.*, **20**, No. 3: 761 (1985).
47. Р. І. Бигун, О. Є. Кравченко, З. В. Стасюк, Д. С. Леонов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 3: 301 (2012).
48. А. І. Лопатинський, З. В. Стасюк, *Вісник Львівського університету. Сер. фізична*, вип. 30: 126 (1998).
49. Б. Л. Мельничук, А. І. Лопатинський, З. В. Стасюк, *Фізичний збірник НТШ*, **3**: 124 (1998).
50. R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Reviews and Short Notes to Nanomeeting 'Physics, Chemistry and Application of Nanostructures'* (1999), p. 145.
51. R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Physics Reports*, **328**: 73 (2000).
52. R. D. Fedorovich, O. E. Kiyayev, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Reviews and Short Notes to Nanomeeting 'Physics, Chemistry and Application of Nanostructures'* (2001), p. 273.

## REFERENCES

1. T. Lewowski, *Appl. Surf. Sci.*, **93**, Iss. 1: 85 (1996).
2. А. Р. Шпак, Р. І. Бигун, З. В. Стасюк, and Ю. А. Куньтський, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 2: 339 (2010) (in Ukrainian).
3. Р. І. Бигун and З. В. Стасюк, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **6**, Iss. 1: 17 (2008) (in Ukrainian).
4. Z. V. Stasyuk and A. I. Lopatynskii, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **2**, No. 4: 521 (2001) (in Ukrainian).
5. М. Д. Бучковс'ка, Р. І. Бигун, З. В. Стасюк, and Д. С. Леонов, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **11**, Iss. 3: 551 (2013) (in Ukrainian).
6. M. Walther, D. Cooke, C. Sherstan, M. Hajar, M. Freeman, and F. Hegmann, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 12: 125408 (2007).
7. K. H. Han, Z. S. Lim, and Sung-Ik Lee, *Physica B*, **167**: 185 (1990).
8. Z. V. Stasyuk, R. I. Bigun, Yu. A. Kuniytskii, N. S. Koltun, and O. E. Kravchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, Iss. 3: 599 (2011) (in Ukrainian).
9. R. I. Bigun, Yu. A. Kuniytskii, and O. E. Kravchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, Iss. 2: 325 (2011) (in Ukrainian).

10. R. I. Bigun, O. E. Kravchenko, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 3: 301 (2012) (in Ukrainian).
11. R. I. Bigun, O. E. Kravchenko, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 4: 469 (2012) (in Ukrainian).
12. R. I. Bigun, O. E. Kravchenko, D. S. Leonov, and Ya. A. Pastyrs'kyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 5: 603 (2013) (in Ukrainian).
13. D. V. Fedorov, P. Zahn, and I. Mertig, *Thin Solid Films*, **473**, Iss. 2: 346 (2005).
14. D. V. Fedorov, P. Zahn, and I. Mertig, *Thin Solid Films*, **515**, Iss. 17: 6921 (2007).
15. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **10**, No. 2: 295 (2009) (in Ukrainian).
16. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **10**, No. 3: 586 (2009) (in Ukrainian).
17. J. C. Boettger and S. B. Trickey, *Phys. Rev. B*, **45**: 1363 (1992).
18. J. C. Boettger, *Phys. Rev. B*, **53**: 133 (1996).
19. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Vacuum*, **74**: 185 (2004).
20. V. V. Pogosov, V. P. Kurbatsky, and E. V. Vasyutin, *Phys. Rev. B*, **71**: 195410 (2005).
21. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Fiz. Tverd. Tela*, **46**: 526 (2004).
22. K. Schroder and Le Zhang, *physica status solidi (b)*, **183**: k5 (1994).
23. K. Schroder and S. Nayak, *physica status solidi (b)*, **172**: 679 (1992).
24. K. Schroder, Le Zhang, and W. T. Ger, *physica status solidi (b)*, **181**: 421 (1994).
25. H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi, and A. Kinbara, *Thin Solid Films*, **14**, Iss. 2: 349 (1972).
26. R. I. Bigun, O. E. Kravchenko, D. S. Leonov, and Ya. A. Pastyrs'kyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 5: 603 (2013) (in Ukrainian).
27. Z. V. Stasyuk, R. I. Bigun, Yu. A. Kynytskii, N. S. Koltun, and O. E. Kravchenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, Iss. 3: 599 (2011) (in Ukrainian).
28. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **6**, No. 4: 594 (2005) (in Ukrainian).
29. R. I. Bigun, M. D. Buchkov'ska, N. S. Koltun, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 1: 85 (2013) (in Ukrainian).
30. R. I. Bigun and Z. V. Stasyuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **6**, Iss. 1: 17 (2008) (in Ukrainian).
31. U. Jakob, J. Vancea, and H. Hoffmann, *Phys. Rev. B*, **41**: 11852 (1990).
32. P. Kwapulinski, J. Rasek, and Z. Gierak, *physica status solidi (a)*, **107**: 299 (1988).
33. M. Hubin and J. Gouault, *Thin Solid Films*, **24**, Iss. 2: 311 (1974).
34. P. G. Borziak and Yu. A. Kulyupin, *Thin Solid Films*, **44**, Iss. 1: 1 (1977).
35. P. G. Borziak, G. A. Katrich, Ya. A. Kulyupin, and P. M. Tomchuk, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **122**, Iss. 3: 527 (1977) (in Russian).
36. P. G. Borziak, Yu. A. Kulyupin, L. A. Rudakovskaya, and R. D. Fedorovich, *Thin Solid Films*, **81**, Iss. 2: 137 (1981).
37. P. G. Borziak, Yu. A. Kulyupin, S. A. Nepijko, and V. G. Shamony, *Thin Solid Films*, **76**, Iss. 4: 359 (1981).
38. P. G. Borziak, S. A. Gorban, L. K. Grigorieva, E. L. Nagaev, S. A. Nepiiko, and S. P. Chizhik, *Sov. Phys. JETP*, **70**, No. 2: 347 (1990).

39. G. A. Katrich and A. G. Naumovets, *Physics of Solid Surfaces* (Ed. J. Koukal) (Amsterdam: Elsevier: 1988), p. 123.
40. G. A. Katrich, V. V. Klimov, and L. S. Miroshnichenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Fiz.*, **50**: 1626 (1986).
41. G. A. Katrich and L. S. Miroshnichenko, *Thin Solid Films*, **85**, Iss. 1: 15 (1981).
42. Z. V. Stasyuk, M. M. Bigun, B. L. Mel'nychuk, and P. S. Panchishin, *Izv. AN SSSR. Ser. Fiz.*, **38**: 370 (1974) (in Russian).
43. O. A. Panchenko, P. P. Lutsishin, and Yu. G. Ptushinskii, *Zh. Ehksp. Teor. Fiz.*, **56**, No. 1: 134 (1969) (in Russian).
44. G. Wedler and Chander Ramesh, *Thin Solid Films*, **65**, Iss. 1: 53 (1980).
45. G. Wedler and G. Alshorachi, *Thin Solid Films*, **74**, Iss. 1: 1 (1980).
46. M. A. Angadi, *J. Matter. Sci.*, **20**, No. 3: 761 (1985).
47. R. I. Bigun, O. E. Kravchenko, Z. V. Stasyuk, and D. S. Leonov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 3: 301 (2012) (in Ukrainian).
48. A. I. Lopatyns'kyi and Z. V. Stasyuk, *Visnyk Lvivs'kogo Universytetu. Ser. Fizychna*, Iss. 30: 126 (1998) (in Ukrainian).
49. B. L. Mel'nychuk, A. I. Lopatyns'kyi, and Z. V. Stasyuk, *Fizychnyj Zbirnyk NTSh*, **3**: 124 (1998).
50. R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Reviews and Short Notes to Nanomeeting 'Physics, Chemistry and Application of Nanostructures'*, (1999), p. 145.
51. R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Physics Reports*, **328**: 73 (2000).
52. R. D. Fedorovich, O. E. Kiyaev, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *Reviews and Short Notes to Nanomeeting 'Physics, Chemistry and Application of Nanostructures'* (2001), p. 273.