1954 г. Апрель *Т. LII, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОЁВ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ

И. Д. Конозенко

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 561
2. Формирование и структура тонких металлических слоёв . . . 564
3. Электрические свойства металлов в тонких слоях 577
4. Формирование и структура тонких слоёв полупроводников . . 583
5. Об электрических свойствах полупроводников в тонких слоях 585
6. Поверхностные уровни и их влияние на свойства полупроводников в тонких слоях 589
7. О теоретических исследованиях тонких металлических слоёв 594
8. Выводы 597

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема тонких слоёв как с практической, так и с теоретической точки зрения весьма актуальна. Металлические и полупроводниковые слои с успехом применяются для изготовления разного рода приборов и приспособлений: фотоэлементов и фотосопротивлений, термоэлементов и термостолбиков, болометров и других приёмников тепловых лучей. Тонкие слои применяются в качестве отражающих поверхностей в интерференционной, астрономической и вообще оптической аппаратуре; они получили также применение и в магнитной записи звука. С теоретической точки зрения тонкие слои весьма интересны хотя бы потому, что свежеприготовленный слой, если его наблюдать при

помощи электронного микроскопа или электронографа, раскрывает перед нами картину строения вещества. В этих условиях слой относительно мало подвержен каким-либо деформациям и внешнему влиянию. Поэтому электронографические исследования помогают нам решать многие вопросы, связанные с проблемой металлографии.

За последние два десятка лет в нашей стране были выполнены многие интересные исследования в этой области. Поэтому вполне естественно появилась необходимость в некоторой степени обобщить эти результаты исследований, выяснить состояние наших знаний в области свойств тонких металлических и полупроводниковых слоёв.

Исследования в этом направлении прежде всего дали возможность обнаружить резко выраженные аномалии там, где массивные металлы ведут себя нормально.

Обычно считается, что для металлов такие физические величины, как электропроводность (или удельное сопротивление) и термический коэффициент сопротивления (т. к. с.) являются константами. Как выяснилось, в тонких слоях не только металлы, но и полупроводники ведут себя несколько своеобразно. Аномальные свойства особенно ярко сказываются на поведении указанных констант металла, а также и на изменении оптических констант. В толщинах порядка нескольких *мμ* наблюдается уменьшение электропроводности. С уменьшением толщины слоя термический коэффициент сопротивления не только уменьшается, а и изменяет свой знак*). В таблице I приведены данные для некоторых металлов.

На основании исследований электрических свойств тонких слоёв указанных выше толщин можно сделать общий вывод, что изменение свойств металлов с уменьшением толщины слоя происходит таким образом, что по своим свойствам они становятся ближе к полупроводникам и диэлектрикам, чем к металлам. Эти аномалии в поведении металлов в тонких слоях обнаружены давно, но объяснение им дано было значительно позже, когда был накоплен достаточный экспериментальный материал. Аномалии могут быть обусловлены рядом причин и не только в тонких слоях, но и в массивном металле. Известно, что самая незначительная примесь, привнесённая к какому угодно металлу, вызывает уменьшение его электропроводности даже в том случае, если электропроводность примеси больше, чем металла (правило Матиссена). Изменение электропроводности можно наблюдать и в том случае, когда путём деформации произведено нарушение кристаллической решётки, и вообще при любых нарушениях решётки. Но в случае полупроводников привнесение примеси может вызвать и увеличение

*) Речь идёт о толщинах порядка $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6}$ *см*.

электропроводности. Поэтому для них правило Матиссена неприменимо.

Те методы, при помощи которых экспериментатор приготовляет тончайшие слои (порядка десятка *мμ*), а именно катодное распыление, термическая возгонка, электролитическое осаждение и др., заведомо обеспечивают условия нарушения идеальности

Таблица I

Вещества, используемые в болометрической технике	Удельное сопротивление при 0° С ($ом \cdot см \cdot 10^6$)	Удельное сопротивление при 18° С ($ом \cdot см \cdot 10^6$)	Термический коэффициент сопротивления при 18° С (1/градус)	Значение т. к. с. для тонких слоёв этих веществ
Cu			+0,0044	+0,0024
Pt	9,8	10,8	+0,0039	+0,0037
				+0,0027
Au	2,06	2,81	+0,0040	+0,0014
				+0,0036
Ni	6,6	7,85	+0,00634	+0,0048
			+0,00675	+0,0059
Fe	8,9	10,9	+0,00657	—
W	4,89	6,32	+0,00464	—
Bi	109,0	118,0	+0,0045	−0,0025
				−0,0021
Sb	36,3	39,8	+0,00473	−0,012
Cd	6,7	13,4	+0,00428	−0,0014

кристаллической решётки. Поэтому неудивительно, что именно в тонких слоях аномалии проявляют себя особенно ярко. Дело в том, что получить тонкий слой металла в чистом виде при помощи термической возгонки или же катодного распыления почти невозможно. Процесс осаждения слоя в меньшей или большей степени связан с его загрязнением. Даже если распыление производится при разрежении порядка 10^{-6} *мм* рт. ст., в колбе находится достаточное количество молекул газа, которые могут попасть в слой. В этом случае чужеродные атомы могут попасть в междуузелье решётки конденсата. Кроме этого, в процессе кристаллизации возможно возникновение дефектов в кристаллической решётке за счёт появления пустых мест в узлах решётки, либо наличия атомов конденсата в междуузелье решётки.

Таким образом, источник примеси или загрязнения всегда имеется. Молекулы газа, попавшие в слой металла, будут вести себя по-разному. В одних случаях произойдёт химическое соединение и тогда свойства слоя будут одни, в других — молекулы газа будут находиться в слое в виде твёрдого раствора и тогда свойства слоя будут другие.

Иногда образование слоя не сопровождается поглощением газа. Так, например, слой железа не поглощает азота [3] и CO_2, если подобрать соответствующую скорость испарения. С другой стороны, кислород очень активно входит в соединение с металлами.

Эти загрязнения в случае получения слоя из металлов со сложной кристаллической решёткой могут создать условия образования аморфного состояния в начальной стадии формирования слоя. Аморфная фаза с увеличением толщины слоя самопроизвольно превращается в кристаллическую. В этом случае никакой температуры превращения, на которую указывает Крамер [4], не должно быть, так как процесс превращения аморфной фазы в кристаллическую в тонком слое, где действуют силы поверхностного натяжения и другие факторы, не будет происходить мгновенно.

В этом обзоре мы не претендуем на исчерпывающее освещение всех вопросов, связанных с физикой тонких слоёв, и изложение всех имеющихся в иностранной литературе работ по этому вопросу. Нами больше уделено внимания разбору научных работ, появившихся в нашей отечественной литературе за последние 10—15 лет, которые, по нашему мнению, имеют важное научное значение в проблеме изучения тонких металлических и полупроводниковых слоёв. В связи с этим в приведённом списке литературы мы стремились более полно представить работы советских учёных по этому вопросу и отметить только наиболее важные работы иностранных авторов. При написании этой работы были использованы некоторые материалы из обзоров А. Ащеулова [5], Г. Розенберга [6] и работы С. Векшинского [7].

На вопросе методики получения тонких слоёв и определения их толщины мы здесь останавливаться не будем, а укажем на другие литературные источники [7, 8, 9].

2. ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ

В настоящее время экспериментатор располагает различными методами исследования структуры тонких слоёв. Основными здесь являются рентгено-электронографические методы. Правда, рентгеновские лучи слабо рассеиваются тонкими слоями, а следовательно, применение их мало эффективно. Напротив, рассеяние электронных лучей велико и поэтому они с успехом могут быть примене-

ны для исследования предельно тонких слоёв. Диапазон толщин от 10^{-7} до 10^{-5} *см*, доступный электронографическому исследованию, как раз включает такие толщины, в которых в основном и наблюдается аномальное поведение металлов в тонких слоях. Важность электронографического метода исследования заключается не только в том, что на основе получаемых при его помощи данных появляется возможность определять структуру слоя. Он даёт указания на возможную ориентацию кристалликов, их размер и характер поверхности образца. Многие исследования подобного рода выполнены З. Г. Пинскером[11] и другими авторами[7, 12, 13, 14, 15].

При исследовании слоёв, толщина которых $< 0{,}1\mu$, последние наносятся на тонкие целлулоидные или формваровые плёнки, и исследование ведётся на просвет. При больших толщинах исследование ведётся на отражение. В этом случае слои можно наносить на стеклянные пластинки. Всестороннее освещение вопросов диффракции электронов, описание электронографического метода и способа расчёта электронограмм можно найти в книге З. Г. Пинскера «Диффракция электронов». Вопросы электронографических исследований освещены также и в ряде других работ[16, 17].

Следует отметить, что в последнее время для исследования структуры процесса формирования тонкого слоя и изучения его структуры с большим успехом начали применять электронный микроскоп[23, 24, 25, 6, 32].

Как будет показано ниже, структуру металлического слоя можно определить и при помощи исследования изменения электропроводности слоя в зависимости от его температуры и толщины. Иногда этот метод раскрывает некоторые особенности слоя, которые электронографическим методом нельзя обнаружить.

В настоящее время имеется достаточно теоретических и экспериментальных данных, чтобы составить некоторое представление о процессе формирования и структуре тонких металлических слоёв.

1. Ещё на заре развития экспериментальных исследований структуры и электрических свойств тонких металлических слоёв Я. И. Френкель[18] рассмотрел с теоретической точки зрения вопрос о процессе формирования тонкого слоя. Автор представляет поверхность диэлектрической подкладки в виде некоторого «потенциального рельефа», т. е. в виде потенциальных ям и бугорков.

Если на такую поверхность направить атомарный пучок, то произойдёт соударение атомов с поверхностью. Отдав свою избыточную кинетическую энергию, атомы металла будут совершать тепловое движение вместе с атомами поверхности диэлектрика. Часть из них, в силу непрочной связи с атомами диэлектрика, уйдёт с поверхности, а другая часть, в силу существования потенциального

рельефа, будет задержана на поверхности. Эта часть будет совершать нормальные к поверхности колебания в местах потенциальных ям. Адсорбированная частица в состоянии мигрировать по поверхности, соударяясь с другими атомами. Такое соударение может привести к образованию двойников и тройников, а так как процесс образования последних связан с выделением энергии кристаллизации, то обратное испарение будет затруднено и начнётся процесс образования слоя.

Таким образом, существенным в теории Я. И. Френкеля является наличие миграции адсорбированных атомов. Поэтому для понимания всего механизма образования слоя необходимо выяснить энергетические условия миграции [1,2], при которой атомам приходится преодолевать потенциальные барьеры. В работе [19] показано, что миграция атомов осуществляется в результате многократных соударений, благодаря которым возникает энергия активации, достаточная для преодоления барьеров. Детальное исследование вопросов миграции атомов золота и палладия на поверхности цинка было проведено Ечеистовой и др. [20], которые нашли, что порядок величины возможных перемещений мигрирующих атомов составляет от 10^{-6} до 10^{-5} *см*.

Я. И. Френкель в своей работе показал, что для образования металлического слоя на подстилающей поверхности при термической возгонке необходимо наличие определённой критической плотности атомарного пучка. Величина критической плотности должна зависеть от природы подстилающей поверхности, её ч-и стоты и температуры, а также от природы осаждаемого металла.

Все эти факторы должны оказывать существенное влияние на процесс формирования слоя и его структуру.

Таковы были некоторые теоретические предвидения, на которых основывались экспериментальные исследования наших учёных.

Вскоре Н. Н. Семёнов и Ю. Харитон [21] экспериментально подтвердили существование критической плотности металлического пара при образовании слоя. Авторами было показано, что когда плотность паров металла достигает некоторой критической величины, происходит внезапное образование частиц металла.

На основании экспериментальных исследований электрических свойств тонких слоёв кадмия А. Шальниковым [22] ещё в 1938 г. была высказана следующая точка зрения на процесс формирования тонких металлических слоёв. В начальный момент конденсации атомы испарившегося и оседающего на подложку металла разобщены между собой. При этом сопротивление слоя бесконечно большое. В этот момент никаких ещё кристаллов нет, а осевшие атомы можно рассматривать как адсорбированный поверхностью подкладки газ. (Ряд авторов это состояние принимает за аморфную фазу.) Но в силу существования миграции атомов по поверхности происходит группировка атомов в некоторые центры и об-

разуется скопище частиц (гранул). С течением времени конденсации эти центры увеличиваются и между ними появляются контакты — мостики, что соответствует толщине слоя $\sim 8 \cdot 10^{-7}$ *см* (эффективная толщина).

По достижении этой толщины сопротивление начинает быстро падать, как показано на кривых рис. 1, *а* (в случае никеля) и 1, *б* (в случае цезия). На рис. 1, *б* пунктиром показана теоретическая кривая Томсона[23]. Ход изменения сопротивления слоя с толщиной ука-

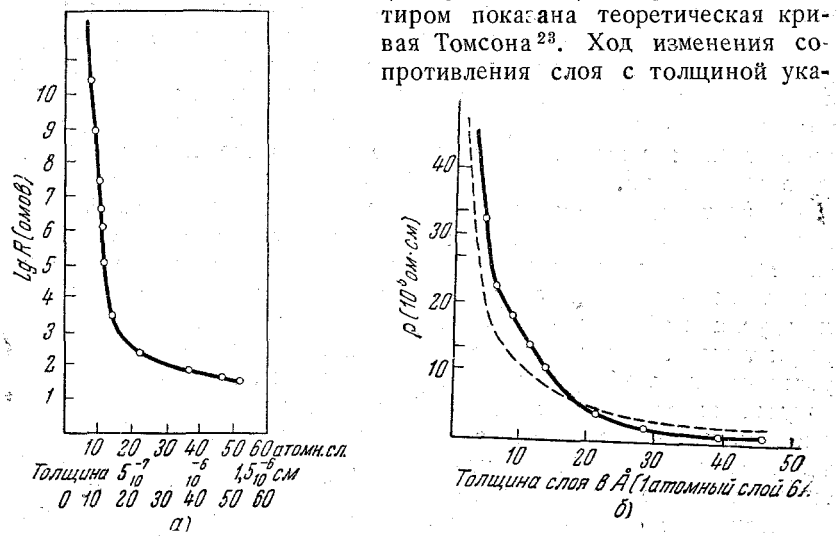

Рис. 1.

зывает на то, что в данном случае имеет место кристаллическая структура, а не аморфная.

Исследованиями многих авторов[24, 25, 26, 33] показано, что в тончайших слоях напыляемое вещество не распределяется равномерно по всей поверхности подкладки, а конденсируется в виде островков, изолированных друг от друга. При этом, на основании данных электронографических исследований[27, 28] структуры тонких слоёв золота, серебра, висмута, сурьмы и других металлов[14] — делались выводы, что металлические слои обладают кристаллической структурой в тончайших слоях, когда поглощение света составляет только 2% от упавшей мощности светового луча. Наблюдения показали, что электронографические кольца при этом сильно размыты, что свидетельствует о весьма малых размерах кристаллов, образующих слой. С увеличением толщины слоя кольца получаются более резкими, что указывает на увеличение кристаллов. Эта кристаллическая структура слоя оказывается неустойчивой, наблюдается рекристаллизация даже при комнатной температуре, обусловливающая изменение сопротивления слоя.

По данным исследования Хааса[29] даже слои толщиной в несколько десятков атомов не обладали аморфной фазой.

Принс[30] исследовал электронографическим методом тонкие слои олова и пришёл к выводу, что при нанесении слоя белого олова первоначально образуются кристаллики серого олова, как более мелкие. Тончайшие оловянные слои являются таким образом слоями серого олова и по выводам Принса их можно рассматривать как затравку для получения серого олова в тонком слое. Горюнова и Конозенко[31] проверили это предположение и при распылении белого олова на охлаждённую пластинку получили слои, содержащие серое олово. Однако экспериментальные данные, полученные в последнее время, заставляют несколько осторожно относиться к суждению о структуре слоя в его первоначальной фазе образования.

В настоящее время техника эксперимента достигла такого прогресса, при котором есть возможность в электронном микроскопе наблюдать изменение структуры слоя в процессе его нанесения, не подвергая слой воздействию атмосферного воздуха и других побочных факторов. Так, в работах[32, 33] представлены результаты электронномикроскопических наблюдений процесса роста слоёв серебра, золота, кадмия и цинка. Авторы на основе полученных снимков указывают, что частички серебра и золота заметны, начиная с таких размеров, какие позволяет обнаружить разрешающая способность микроскопа. Это соответствует эффективной толщине слоя, равной примерно 6—7 атомным слоям.

Атомарные образования различны по величине и имеют подобие сферической формы. При этом никаких следов кристаллической структуры в форме частиц авторы не обнаруживают. С увеличением толщины слоя размеры этих частиц растут без увеличения их числа и особых изменений формы, пока не начнётся процесс слияния их в сплошной слой.

Тот факт, что во всём этом процессе авторы не наблюдали появления кристаллической формы, указывает, что процесс кристаллизации происходит не мгновенно и что он зависит от условий миграции атомов и действующих сил поверхностного натяжения. В одних случаях процесс кристаллизации может происходить быстрее, в других медленнее. И действительно, если обратиться к электронномикроскопическим снимкам процесса формирования слоя кадмия и цинка (см. рис. 2*а* и *б*), заимствованным нами из [32], то можно заметить, что уже первоначально появившиеся образования частиц имеют правильную кристаллическую форму, которую они сохраняют с увеличением толщины до слияния в агломераты. В этой работе обращается внимание на то обстоятельство, что подобного рода частицы появляются, когда плотность паров кадмия достигает некоторой критической величины, о чём было сказано выше при рассмотрении теоретических работ Я. И. Френкеля.

При относительно более толстых слоях процесс формирования слоя серебра в зависимости от толщины представлен на рис. 3, заимствованном нами из [34] (см. также [6]). Ясно видно, как с увеличением толщины слоя кристаллы постепенно растут в размерах и затем, сливаясь, переходят в сплошной слой.

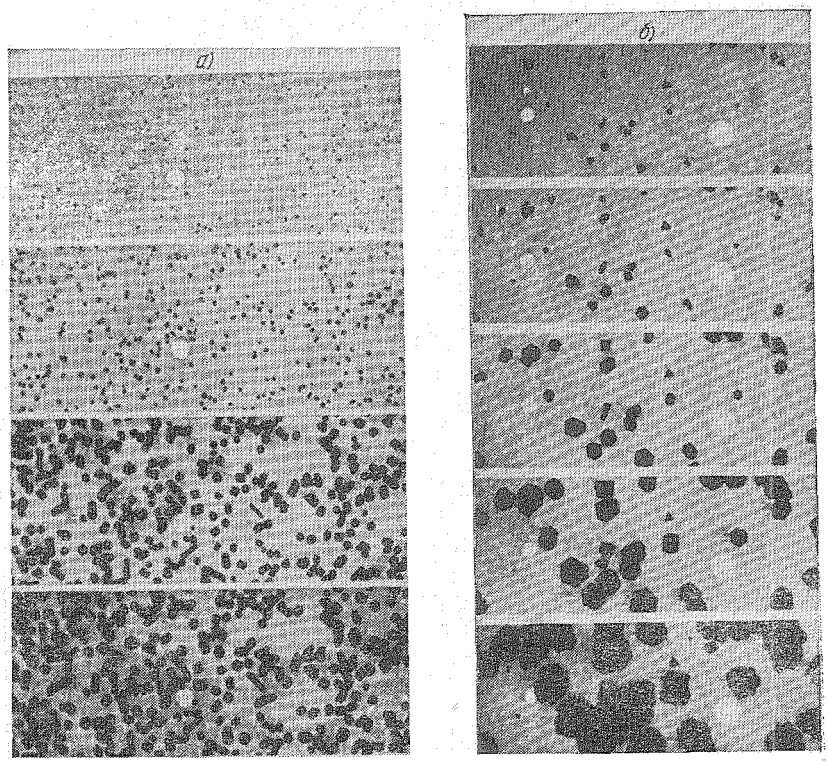

Рис. 2. Процесс формирования слоя, нанесённого испарением в вакууме на формваровую подложку. (Электронномикроскопическая фотография, увеличение 30 тыс.) *а* — слой кадмия; *б* — слой цинка.

Электронномикроскопические исследования [34, 35, 36, 37] дали возможность непосредственно наблюдать особенности зернистой структуры тончайших металлических слоёв и позволили установить, что тончайшие отложения металлов представляют собой скопление очень маленьких кристаллических частиц. Наблюдаемая при этом картина существенно зависит от природы конденсата, как это видно из рис. 4; при одних и тех же условиях получения слоёв характер рельефа поверхности различных металлов совершенно различный даже при одинаковой толщине слоя.

2. Ещё в 1933 г. Ген, Шальников и Зельман [21, 38] показали, что на величину кристалликов оказывает влияние температура

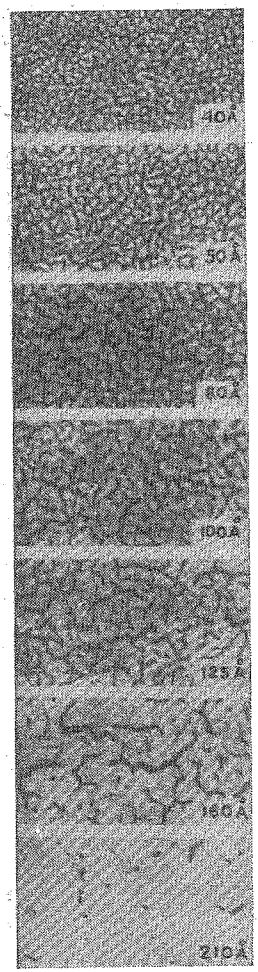

Рис. 3. Процесс формирования слоя серебра с увеличением его толщины.

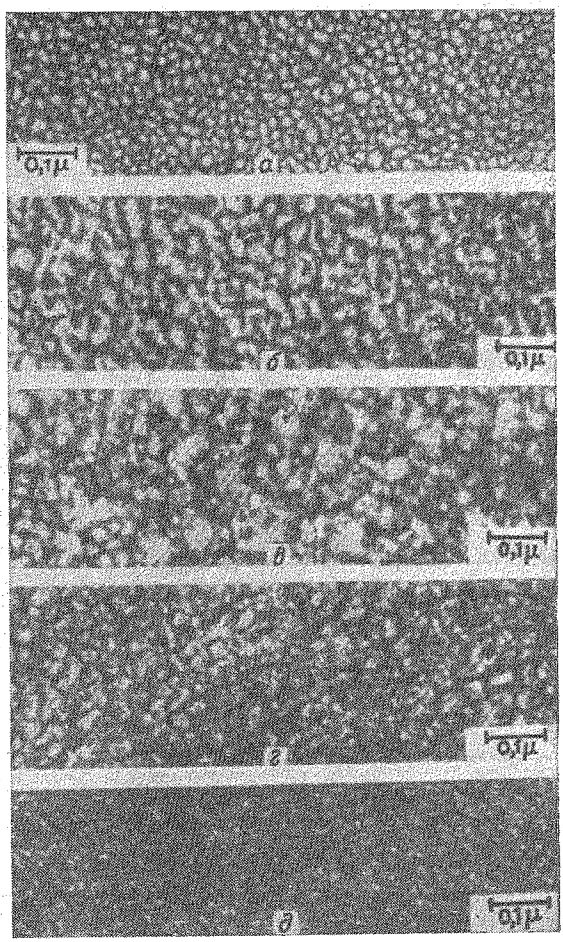

Рис. 4. Плёнки различных металлов: *а* — серебро, толщина 85 Å; *б* — золото, толщина 75 Å; *в* — сурьма, толщина 180 Å; *г* — медь, толщина 120 А; *д* — никель, толщина 75 Å. Время осаждения плёнок 2 секунды.

подкладки, на которую наносится слой. Кристаллическая структура слоя при его подогреве изменяется; в слое происходит рекристаллизация [36, 39, 40], которая приводит к укрупнению кри-

сталлов, что можно наблюдать даже по изменению сопротивления слоя. Это характерное изменение сопротивления слоя при его нагреве ярко показано в работе Р. Зурмана [41]. Результаты, представленные на рис. 5, получены при исследовании слоя никеля толщиной в 140 Å, который был нанесён на подкладку, охлаждённую до 60° К. При измерении слой был нагрет до 182,5° С. Исследование влияния температуры прогрева слоя на его сопротивление было также произведено с тонкими слоями кадмия

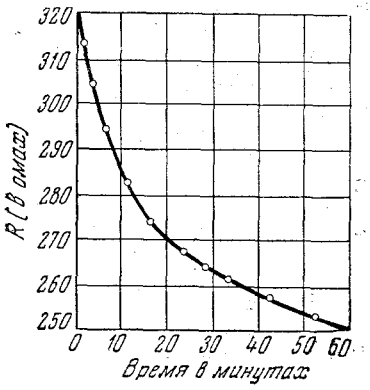

Рис. 5.

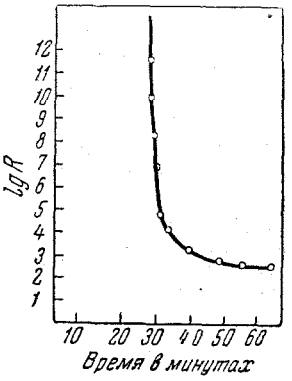

Рис. 6.

Шальниковым [22]. Результаты представлены на рис. 6. Из кривых рис. 5 и 6 видно, как постепенно изменяется сопротивление нагретого слоя с течением времени. Это изменение можно объяснить только внутренними структурными изменениями, происходящими в слое. При этом было показано, что влияние температуры находится в зависимости от толщины слоя и скорости напыления. Эти положения иллюстрируются экспериментальными данными, представленными на рис. 7 и 8, заимствованных из работы [6] и не требующих особых пояснений.

Крауткремер [42] производил исследования зависимости изменения сопротивления от толщины слоя при различной температуре подогрева подкладки. На рис. 9 представлены результаты его наблюдений на тонких слоях золота. Подобные закономерности были получены также и для тонких слоёв серебра. Из расположения кривых рис. 9 ясно видно, что чем выше температура, тем при бо́льших толщинах сопротивление слоя становится измеримым. Эти экспериментальные факты становятся понятными, если исходить из того, что в мелкодисперсном слое контакты между кристалликами возникают быстрее, т. е. при меньших толщинах. При более высокой температуре подкладки (в момент

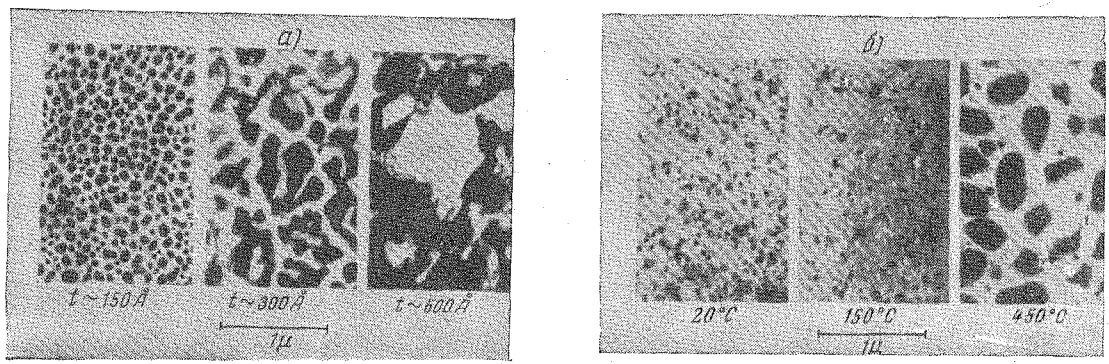

Рис. 7. Зависимость структуры плёнки от температуры подстилающей поверхности: *а* — плёнки серебра различной толщины при температуре 300° С, *б* — плёнки алюминия толщиной 500 Å при различных температурах. Отчётливо видна ячеистая структура, образующаяся при высокой температуре. Масштаб на рис. *а* и *б* — одинаковый.

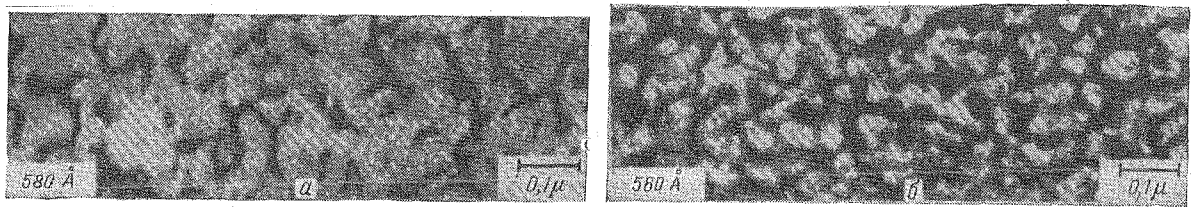

Рис. 8. Различие в структуре серебряных плёнок примерно одинаковой толщины, изготовленных в течение 20 минут (*а*) и 75 минут (*б*).

нанесения слоя) образуются более крупные кристаллики и контакты между ними возникают при бо́льшей толщине слоя.

В случае подогретой подкладки (примерно 200° С) миграция атомов осаждаемого металла не приводит к образованию сплошного тонкого слоя, а наоборот, гранулированная структура с увеличением толщины слоя приобретает ярко выраженный ячеистый характер (рис. 7). Как видно из рис. 4, строение слоя зависит от природы распыляемого металла. По мере увеличения толщины слоя происходит рекристаллизация — перестройка структуры веществ [24, 36, 43]. Этот вывод подтверждается также электронографическими исследованиями Г. Хасса [44] на слоях сурьмы и серебра.

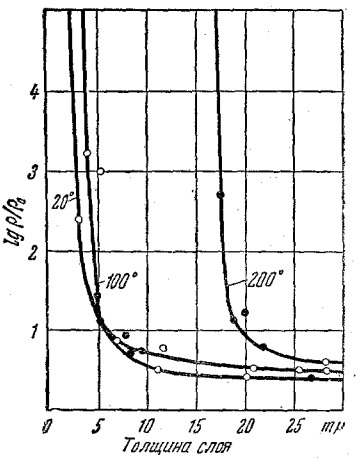

Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления слоя золота от его толщины при различной температуре подогрева подкладки в момент нанесения слоя.

3. На структуру слоя оказывает влияние не только температура, но и природа подкладки, как это показали Н. Андрющенко, В. Тяпкина и П. Данков [45], установившие, что слюдяная подкладка оказывает ориентирующее действие в процессе образования кристаллов серебра и иодистого калия. То же самое было обнаружено Лессеном и Брюкке [46], которые на кристаллах NaCl при 100° С получили ориентированные монокристаллические слои серебра, тогда как на целлулоидной подкладке такой ориентации роста кристаллов не обнаружено. В то же время З. Г. Пинскер [47] наблюдал образование высокоориентированных кристалликов хлористого натрия (из раствора 20,5%), а также образование пластинчатых кристаллов CdJ_2 и PbJ_2 (из водного раствора) толщиной до 10^{-6} *см* и длиной до 2 *мм* на целлулоидных плёнках. М. М. Уманский и В. А. Крылов [48] наблюдали ориентацию кристаллов в слоях различных металлов (Mg, Cd, Zn) на целлулоидной плёнке и Cd на стекле.

При исследовании влияния природы подкладки и её температуры, как это следует из рассмотренных выше работ, аномальные эффекты относят обычно за счёт образования новой структуры слоя. В то же время не обращается внимания на тот факт, что при исследовании температурной зависимости может сказаться и различие значений термических коэффициентов расширения слоя и подкладки. В одном случае может иметь место уплотнение слоя, а в другом его уменьшение, что также окажет заметное влияние на свойства слоя. (В этом случае исключением могут

быть гранулированные слои.) Это в некоторой степени относится и к зависимости электропроводности от температуры слоя.

4. Крамером [4] была высказана другая точка зрения на природу образования тонкого слоя. На основании своих исследований зависимости электросопротивления слоя от его температуры Крамер делает вывод, что термическая возгонка на охлаждённую подкладку приводит к образованию аморфного слоя. С повышением температуры аморфная фаза переходит в кристаллическую. Этот переход совершается в каждом отдельном случае при различной температуре для различных металлов. Эту температуру он называет температурой превращения. То, что электронографические исследования не обнаруживают аморфной фазы, автор объясняет тем, что под действием потока электронов (при электронографическом исследовании) происходит мгновенная ионизация атомов и аморфная фаза превращается в кристаллическую.

Эта точка зрения на образование слоя, высказанная только Крамером, не была одобрена рядом авторов, хотя и не имелось достаточно убедительных аргументов против неё. Единственным аргументом было отсутствие достаточного количества экспериментальных данных. В настоящее время имеется ряд экспериментальных данных, свидетельствующих против этой теории [32, 33, 49]. Кроме того, появляется новая возможность проверки точки зрения Крамера.

Ещё в 1938 г. Е. Павлова и А. Шальников [50] разработали метод исследования структуры поверхностного слоя при помощи счётчика Гейгера-Мюллера и исследовали таким способом поверхность алюминиевого катода. Этот метод был применён также Крамером [51] для исследования некоторых вопросов металлографии и, в частности, поверхностных состояний металлов после их механической обработки. Сейчас уже бесспорным является тот факт, что в результате механической обработки поверхности происходит нарушение равновесия в поверхностном слое. При возвращении в равновесное состояние такая поверхность излучает электроны. Это излучение может быть обнаружено при помощи счётчика. Помимо Крамера, подобное излучение электронов поверхностями различных металлов обнаружили и другие авторы [52]. По Крамеру [51], механическая обработка приводит к образованию на поверхности металла аморфного слоя, который после прекращения обработки снова переходит в кристаллическое состояние. В момент превращения аморфного слоя в кристаллический за счёт освобождающейся энергии фазового превращения происходит эмиссия электронов. Если утверждения Крамера верны, то их можно проверить на тонких слоях и обнаружить факт фазового превращения. Действительно, электронная эмиссия со свежеприготовленных тонких плёнок наблюдалась на опыте. Но дело в том, что другие авторы [53] эмиссию электронов в указанных

выше опытах Крамера объясняют по-иному. Допускается, что при механической обработке разрушается оксидный слой, присутствующий почти во всех случаях на поверхности металла. Поэтому, когда после обработки происходит образование этого оксидного слоя, то за счёт адсорбции атома кислорода атомом металла может произойти эмиссия одного электрона, а, следовательно, эмиссия электронов поверхностью.

Таким образом, вопрос о том, за счёт чего происходит эмиссия электронов в данных опытах, пока ещё однозначно не решён. Но нам кажется, что этот вопрос может быть решён однозначно. В случае тонких слоёв образование и влияние оксидной плёнки можно существенно ослабить или даже полностью исключить, производя опыт в условиях достаточно высокого вакуума (10^{-9} *мм* рт. ст.), при тщательной подготовке испаряемого вещества и всей вакуумной установки.

5. Большим вкладом в физику тонких слоёв явились работы С. А. Векшинского [7]. Исследования Векшинского по аллотропическим превращениям в металлических слоях после их нанесения дали возможность раскрыть те глубокие структурные изменения, которые в них происходят. Эти превращения, по сути, и являются первопричиной тех аномалий, которые наблюдаются в тонких слоях.

Как известно, некоторые металлы могут существовать в двух или более модификациях, каждая из которых устойчива в определённом температурном интервале. С. А. Векшинский наблюдал подобные аллотропические превращения в тонких слоях марганца в условиях комнатной температуры. При термической возгонке марганец кристаллизуется в тонком слое модификацией β-Mn, элементарная ячейка кристалла которой состоит из 20 атомов. Эта модификация является неустойчивой и самопроизвольно превращается в α-Mn, с кристаллической ячейкой, состоящей из 58 атомов. Ясно, что в тончайших слоях подобные превращения влекут за собой заметные изменения электрических свойств слоя.

В тончайших слоях сурьма наблюдалась С. А. Векшинским в аморфном состоянии, но оказалось, что это состояние неустойчивое — происходит самопроизвольное превращение аморфной фазы в кристаллическую. В работе [39] указывается на возможное существование родия в тонком слое в аморфной фазе.

Эти экспериментальные данные, так же как и данные электронномикроскопических исследований последнего времени [32, 33], говорят о том, что первоначально сконденсированные пары металла могут находиться в аморфной фазе, которая затем переходит в кристаллическую. В данном случае интерес представляет вопрос о том, сколько времени могут находиться сконденсированные атомы металла в аморфном состоянии. Очевидно, для

сурьмы, которая стоит ближе к металлоидам, чем к металлам, это время будет иное, нежели время перехода аморфной фазы в кристаллическую для золота и серебра (если такая фаза действительно имеется). Возможно, что время перехода аморфной фазы в кристаллическую для таких металлов, как цинк и кадмий [33], настолько мало, что современная техника эксперимента не в состоянии его зафиксировать.

К сожалению, в опубликованных работах по вопросам структуры тонких слоёв элемент времени как существенный фактор, влияющий на структуру метастабильной среды, не отражается, что является существенным недостатком подобных исследований.

В качестве итога рассмотренных выше работ мы приведём выводы С. А. Векшинского, который по вопросу образования тонких металлических слоёв пишет следующее [7]:

«1. Отдельные атомы металла, осаждённые на нейтральную подкладку, должны рассматриваться как адсорбированный газ, способный к поверхностной миграции.

2. Начиная с некоторой минимальной и различной для разных металлов поверхностной концентрации, слой адсорбированных атомов самопроизвольно переходит в кристаллическое состояние; скорость этого перехода возрастает по мере роста толщины слоя и в определённых пределах по мере роста температуры.

3. Для металлов кубической системы скорость и число центров кристаллизации очень высоки, и поэтому даже при весьма низких температурах конденсированные чистые металлы не могут быть сохранены в толстых слоях в атомарном состоянии.

4. Загрязнение конденсата примесями затрудняет миграцию и понижает вероятность образования зародышей.

5. Повышение температуры конденсата в определённых границах увеличивает скорость миграции сконденсированных атомов металла, вследствие этого возрастает как вероятность образования зародышей, так и скорость кристаллизации».

Эти выводы, сделанные С. А. Векшинским на основе больших и систематических исследований, проведённых им и его сотрудниками, не противоречат новейшим данным.

К сказанному следует добавить, что: а) дисперсность слоя, как мы видели на рис. 3 и 4, зависит от его толщины. Она увеличивается при понижении температуры подкладки и при уменьшении скорости напыления слоя; б) природа подкладки влияет на ориентацию роста кристалликов в слое; в) структура слоя зависит от многих причин: природы конденсата, природы подкладки и её температуры, скорости нанесения слоя и его толщины; г) в тончайших слоях процесс изменения толщины слоя сопровождается сложными преобразованиями структуры решётки, аллотропическими превращениями и другими явлениями.

3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ

1. Ещё в 1933 г. Ю. П. Маслаковец[54], исследуя электрические свойства тонких металлических слоёв, которые он получал при помощи катодного распыления, обнаружил, что в тонких слоях удельное сопротивление платины аномально увеличивается с уменьшением толщины слоя. Характер изменения удельного сопротивления с толщиной существенно зависит от того, подвергался ли слой предварительному прогреву в вакууме или нет. На рис. 10 представлены три кривые, изображающие эту зависи-

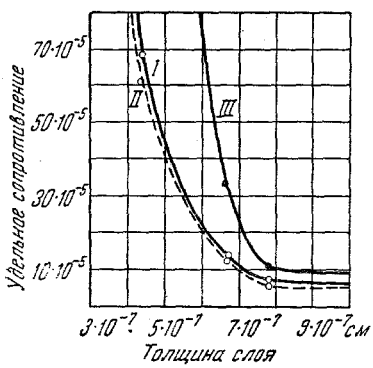

Рис. 10. Влияние предварительного прогрева на сопротивление слоя в зависимости от его толщины.

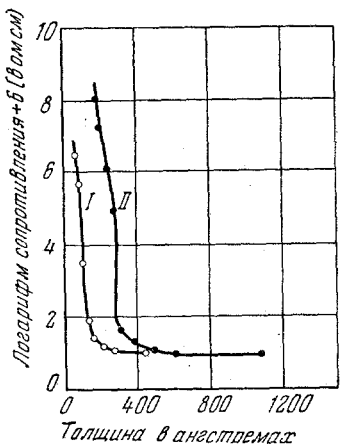

Рис. 11. Влияние технологии получения слоя: *I* — катодное распыление, *II* — термическая возгонка.

мость. Кривые *I* и *II* относятся к случаю, когда слои подвергались предварительному прогреву. Пунктирная кривая *II* относится к случаю, когда слой был охлаждён до температуры жидкого воздуха. Кривая *III* относится к случаю, когда слой не подвергался предварительному прогреву в вакууме. Наклон этой кривой резко отличается от наклона первых двух. Причина этого явления нами была рассмотрена выше (см. рис. 5, 6).

На рис. 1 была показана зависимость удельного сопротивления от толщины слоя для никеля и цезия. Эти экспериментальные результаты согласуются также с данными Г. Скотта[24] для тонких слоёв серебра (рис. 11). Здесь кривая *I* относится к слою, который был получен путём катодного распыления, а кривая *II* — к слою, полученному термической возгонкой.

При рассмотрении вопроса о структуре тонких слоёв металлов мы указали, что подобный ход зависимости объясняется ха-

рактерными изменениями, которые наблюдаются в слое при изменении его толщины (см. рис. 2). Резкое уменьшение удельного сопротивления во всех случаях наблюдается при толщинах слоя $\sim 8 \cdot 10^{-7}$ *см*, т. е. тогда, когда между отдельными разрозненными кристалликами образуются переходные сопротивления (мостики). При толщинах $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ *см* удельное сопротивление слоя мало отличается от его значения в массивном образце.

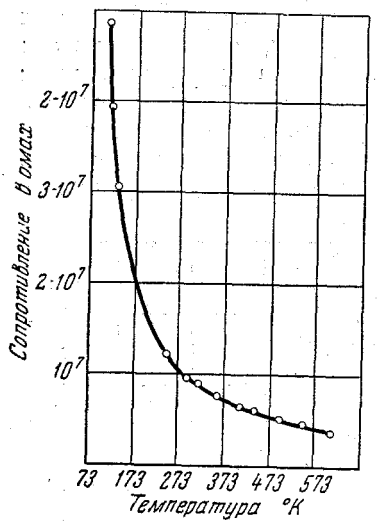

Рис. 12. Зависимость сопротивления слоя платины от температуры.

Второй вывод, который следует сделать из приведённых экспериментальных данных (рис. 1, 10 и 11), следующий. Несмотря на то, что приведённые кривые были получены при двух различных методах нанесения слоя, существенных расхождений в полученных результатах не обнаружено. Это следует отметить, так как имеются попытки объяснить аномалии свойств металлов в тонких слоях различными методами получения тонких слоёв.

2. В цитированной выше работе Маслаковца было также показано, что платина в тонких слоях обладает аномальной зависимостью от температуры. На рис. 12 представлены результаты, полученные Маслаковцем для тонких слоёв платины. Ход изменения сопротивления с температурой можно представить, как это сделано в работе [54], эмпирически подобранной логарифмической функцией вида

$$R = Ae^{\frac{B}{T}}, \qquad (1)$$

где A — постоянная, равная $A = 2{,}24 \cdot 10^6$; $B = 341°$ С. На основании (1) Маслаковец приходит к выводу, что термический коэффициент сопротивления платины в тонком слое равен $\alpha = -B/T^2$ и по знаку отрицателен.

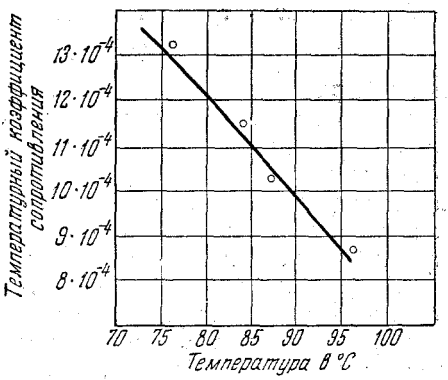

Рис. 13.

Но отрицательный знак характерен только для непрогретых слоёв, так как после прогрева т. к. с. меняет знак на положительный. На рис. 13 представлены результаты исследования зависимости т. к. с. от прогрева слоя. Как выше указывалось, при прогреве сопротивление слоя уменьшается и т. к. с., как это следует из рис. 13, также уменьшается.

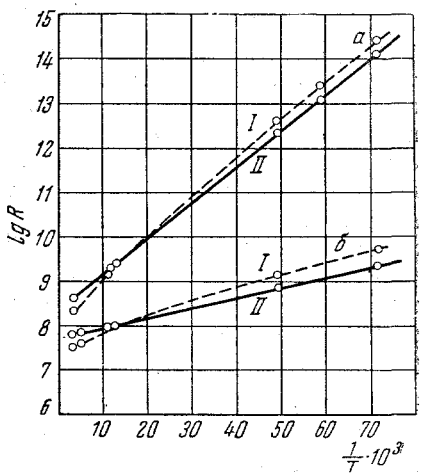

Рис. 14.

В 1939 г. А. Шальников[22], исследуя в исключительно тщательно обезгаженных и откачанных колбах тонкие слои кадмия, полученные путём термической возгонки, нашёл, что температурный коэффициент сопротивления в интервале температур от $-180°$ С до $+18°$ С уменьшается в 3 раза в сравнении с его значением для массивного образца. Удельное сопротивление кадмия при толщине слоя $1{,}4\cdot 10^{-6}$ *см* превышает его значение для массивного образца в 2 раза.

В работе Зурмана и Барта[55] изложены результаты исследования зависимости т. к. с. от температуры для слоя меди толщиной $1{,}15\cdot 10^{-5}$ *см*. Ими получены следующие данные:

При температуре		78° К	значение	$\alpha = 0{,}028\cdot 10^{-2}$	1/градус
»	»	192° К	»	$\alpha = 0{,}061\cdot 10^{-2}$	»
»	»	297° К	»	$\alpha = 0{,}141\cdot 10^{-2}$	»
»	»	416° К	»	$\alpha = 0{,}24\cdot 10^{-2}$	»

тогда как для массивного образца меди при комнатной температуре $\alpha = 0{,}44\cdot 10^{-2}$ 1/градус[5, 62].

Интересные результаты по рассматриваемому вопросу были получены для вольфрама и платины Н. Мостовичем и Г. Вордаром[53, 57]. Данные этих авторов находятся в согласии с изложенными выше исследованиями Маслаковца. Авторы приходят к выводу, что ход изменения сопротивления слоя от его температуры может быть представлен при помощи следующей экспоненциальной зависимости:

$$R = A_0 T^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{B}{T}}. \qquad (2)$$

Согласно (2) должна наблюдаться линейная зависимость $\lg R$ от $\frac{1}{T}$. На рис. 14 представлены результаты наблюдений

авторов над тонкими слоями платины. Кривые *I* изображают зависимость $\lg R$ от $\frac{10^3}{T}$, а кривые *II* $\lg R + \frac{1}{2}\lg T$ от $\frac{10^3}{T}$. Эти кривые почти параллельны. Из их наклона вычислено значение постоянной *B*, пользуясь которым был определён т. к. с. Оказалось, что при 14° К т. к. с. доходит до 30% на 1° С, тогда как при 100° К он снижается до 5%. Эти данные очень поучительны, так как они показывают, что тонкие металлические слои обладают теми же свойствами, что и полупроводники, и с успехом могут быть использованы для изготовления термоэлементов и болометров с большой чувствительностью.

3. Зурман и Барт[55] исследовали электрические свойства многих металлов, сконденсированных при низкой температуре подкладки (от 30 до 80° К). Ими было установлено, что электропроводность необратимо возрастала с повышением температуры.

Результаты своих исследований авторы объясняют допущением того, что слои, конденсированные при низких температурах, имеют добавочное сопротивление за счёт неупорядоченности кристаллической структуры. С повышением температуры кристаллическая структура упорядочивается и сопротивление слоя уменьшается.

Такое объяснение до некоторой степени правильно, но оно требует дополнения. Прежде всего следует отметить, что при прогреве происходит изменение гранулярности слоя. Кроме того, в работе Маслаковца, о которой упоминалось выше, было показано, что прогрев слоя приводит также к некоторому его обезгаживанию, что резко снижает сопротивление слоя. Особенно сильное влияние оказывает кислород.

В работе[49] авторы исследовали электрические свойства не только платины, а и других металлов, в том числе тантала, вольфрама, молибдена, родия, никеля, меди и алюминия. В результате этих исследований было установлено, что металлические слои всегда частично оксидированы, с одной стороны, за счёт остаточного газа — молекул кислорода, а с другой — в результате контактирования слоя со стеклом подложки, на которую наносились слои. Загрязнение слоя проявляется в том, что экспериментально наблюдается обратимое и необратимое изменения сопротивления одного и того же слоя на различных подкладках. Любые примеси, попавшие в слой, изменяют энергию активации, а, следовательно, и свойства слоя.

Кроме этого, наблюдается также адсорбционный эффект, проявляющийся в снижении потенциального барьера и в других явлениях.

Электропроводимость тонких слоёв Ag, Cu, Fe исследовал Штейнберг[58], Ni и Pt — Риде[59], Fe, Co, Ni, Pd, Ir исследованы

Пикоком[60], Au и Ag Бертлетом[61] и другими. На разборе этих работ мы останавливаться не будем.

Интерес представляет работа группы авторов[62], которые исследовали влияние электрического тока на сопротивление тонких металлических слоёв при различной температуре. При этом показали, что с увеличением тока, проходящего через слой, сопротивление уменьшается, как это видно на рис. 15. Уменьшение сопротивления слоя тем больше, чем ниже температура слоя. При

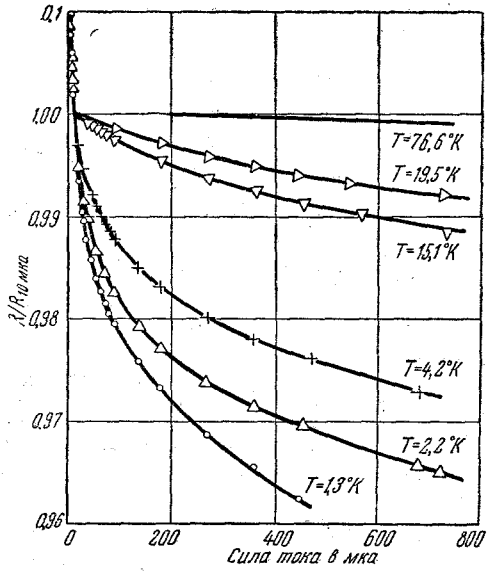

Рис. 15. $R/R_{10\,мка}$ как функция тока при различных температурах.

повышении температуры сопротивление слоя с увеличением тока изменяется слабо.

Результаты этих опытов вполне объяснимы с точки зрения представлений о формировании слоя и влиянии температуры прогрева на его структуру и свойства.

Выше было указано, что прогрев слоя приводит к уменьшению его сопротивления. Тепловой эффект тока в данном случае в такой же мере может оказывать действие на изменение сопротивления слоя, как и прогрев, о котором указывалось выше. Кроме того, не исключено и влияние электрического поля. К сожалению, авторы не указывают характера обратимости изменения сопротивления слоя с током. Нам представляется, что в данном случае речь идёт о необратимом изменении сопротивления слоя.

4. Г. Скотт[24] исследовал влияние скорости конденсации паров серебра на электрические свойства слоя в зависимости от его толщины. На рис. 16 приведены три кривые, которые были получены соответственно при времени нанесения слоя, равном 5, 20 и 120 минутам. Из этих кривых ясно видно, что чем быстрее происходит конденсация слоя, тем меньше его начальное сопротивление при

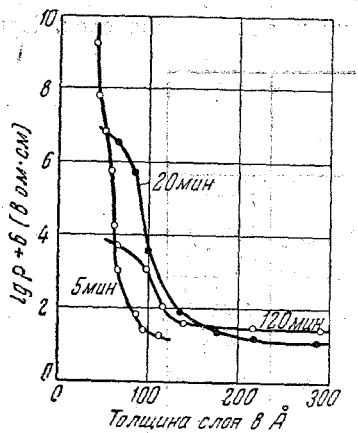

Рис. 16. Влияние скорости конденсации слоя серебра, полученного путём распыления расплавленного металла.

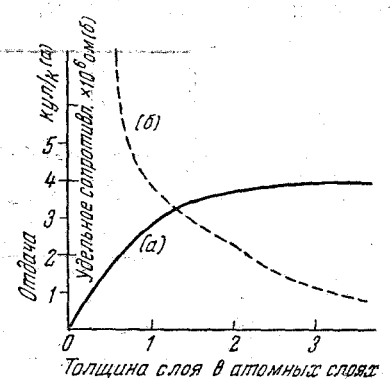

Рис. 17. Фотоэлектрический эффект моноатомного слоя щелочного металла на кварце как функция толщины для длин волн $\lambda = 4000—2500$ А (*а*) и ход изменения удельного сопротивления (*б*).

одной и той же толщине. Повидимому, это объясняется тем, что с увеличением скорости нанесения слоя увеличивается число центров конденсации и облегчается возникновение контактных связей между ними.

Исследования Майера[3], а также других авторов[63, 64] дали возможность установить экспериментально, что тончайшие слои щелочных металлов обнаруживают проводимость даже в том случае, когда на поверхности подкладки нет ещё сплошного моноатомного слоя. При этом удельное сопротивление такого слоя $> 10^6$ *ом·см*. Фотоэлектрический эффект практически начинается с конденсацией первых атомов щелочного металла и достигает максимума уже при двух-трёх атомных слоях. Результаты подобных исследований Майера представлены на рис. 17.

Подводя итоги вышеизложенному, можно считать экспериментально установленным, что изменение электросопротивления тонких металлических слоёв, полученных катодным распылением или термической возгонкой на какую-либо подкладку, а также ход изменения т. к. с. в зависимости от толщины слоя, можно

охарактеризовать при помощи кривых, представленных на рис. 18.

Установлено, что электрические свойства существенно зависят от условий получения слоя (см. рис. 16), его структуры, природы конденсата и природы подкладки.

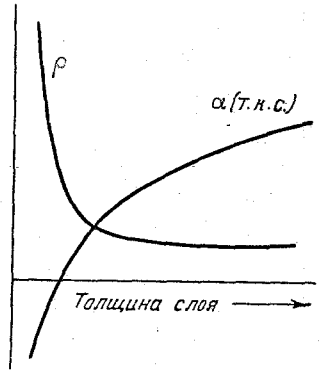

Рис. 18. Ход сопротивления и температурного коэффициента для тонких металлических слоёв.

Подогрев подкладки, на которую наносится слой, или предварительный прогрев слоя оказывает существенное влияние на свойства слоя (см. рис. 10, 12 и 15).

4. ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ СЛОЁВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Исследования структуры и электрических свойств полупроводников в тонких слоях находятся ещё в начальной стадии; опубликованных данных по этому вопросу мало. Исследованию были подвергнуты сернистый и селенистый свинец [65, 69], сернистая медь [66], закись меди [67], сернистый висмут и другие полупроводники [70].

В случае полупроводников техника исследования, выяснение природы и физики состояния слоя значительно сложнее, чем в случае металлов. В то же время из имеющихся данных можно уже сделать некоторые выводы.

Полупроводники, которые трудно получить в строгой стехиометрии без нарушения кристаллической решётки, являются примером того, как ничтожные примеси вызывают резкое изменение свойств. В тонких слоях полупроводниковая примесь может оказаться привнесённой в слой при термической возгонке в результате частичной диссоциации молекул распыляемого вещества даже в том случае, если это вещество изготовлено в строгой стехиометрии.

В тонких слоях полупроводниковых веществ наблюдается не только уменьшение т. к. с. в зависимости от толщины, но иногда и наоборот, его увеличение, как это имеет место в теллуре (см. табл. II).

Таблица II

Вещество	ρ (*ом·см*) в массивном образце	ρ (*ом·см*) в тонком слое	α (1/градус) в массивном образце	α (1/градус) в тонком слое	Толщина слоя (в *см*)
Cu_2O[93]	10^4	10^4	0,035	—0,033	$1{,}7\cdot10^{-3}$
Окись Mn, Co и Ni[94]	10^4	10^4	до 0,04	до —0,035	$1{,}5\cdot10^{-4}$
Окиси Mn и Co *)	10^3	10^4	0,04	до —0,04	10^{-3}
Ag_2S *)	—	10^3	до —0,035	до —0,03	$3\cdot10^{-5}$
α Sn[27]	—	$3\cdot10^5$	—	до —0,07	$2\cdot10^{-5}$
Te[92]	—	$3\cdot10^4$	0,006	—0,016	$2\cdot10^{-5}$
Cu_2S[66]	—	$5\cdot10^2$	—	—	$5\cdot10^{-5}$

*) Данные получены автором.

Вопрос о структуре тонких слоёв полупроводников был рассмотрен в ряде работ[68, 69, 70, 71, 72], причём установлено, что одни и те же полупроводники можно получить в тонком слое как в аморфной фазе, так и в кристаллической. Например, известно, что сернистый свинец можно получить в слое в кристаллическом виде, если подкладка конденсата нагрета до 400° С. На менее нагретых подкладках он получается в аморфной фазе. М. Дуновер[68] исследовал электрические свойства тонких слоёв германия и показал, что кристаллический слой германия можно получить при термической возгонке в том случае, когда подкладка нагрета до 300° С. При температурах ниже 300° С получаются аморфные слои. Аморфная фаза германия наблюдалась также Н. В. Раппом[70]. Для превращения аморфного слоя германия в кристаллический необходимо его прогреть до 375° С. Аморфная фаза полупроводников в отличие от металлов получается при любой толщине слоя.

Кроме того, показано[24], что кремний и окись кремния образуют при термической возгонке ярко выраженные однородные аморфные слои, причём тонкий слой кремния превращается в кристаллический после его прогрева до 700° С. Аморфная фаза была обнаружена также и на тонких слоях других полупроводников[71, 72, 70], в том числе и сернистого олова. Следует отметить, что наблюдения аморфной фазы в тонких слоях полупроводников

производились при помощи электронографа. Оказывается, что под действием катодных лучей не происходит превращения аморфной фазы в кристаллическую, вопреки указанию Крамера[4]. Отметим, что в работах [36] и [73] наличие аморфной фазы для некоторых полупроводников не подтверждается.

В 1948 г. появилась работа Вильмана[69], который исследовал структуру и фоточувствительность сернистого и селенистого свинца в слоях толщиной от 0,05 до 0,1 μ. Слои были получены тремя способами: термической возгонкой в вакууме, химическим осаждением и путём очувствления при сублимации и обработке в кислороде. При этом было установлено, что все проверенные образцы тонких слоёв, полученные различными способами, имели кристаллическую структуру. Решётка оказалась типа хлористого натрия, т. е. гранецентрированная кубическая. Эти вещества обладают только одной модификацией кристаллической решётки. В работе И. Конозенко и Н. Горюнова[31] было показано, что тончайшие слои смеси белого и серого олова имеют кристаллическую структуру. Установлено также, что и другие полупроводники, в том числе сернистая медь, сернистый висмут, теллуристый висмут, теллуристый свинец и селенистый висмут при термической возгонке в тонком слое образуют кристаллическую структуру.

Интересные исследования произведены А. И. Фример[95] и А. И. Фример и Т. Г. Синицкой[74] по использованию электронного микроскопа для изучения микроструктуры сурьмяно-цезиевых фотокатодов. Авторы показали, что при помощи электронного микроскопа можно непосредственно наблюдать структуру сложных катодов в тонких слоях. Эти исследования показали, что слои сурьмы после их обработки в парах цезия резко изменяют структуру. Слои, обладающие большой чувствительностью, характеризуются особо развитым рельефом поверхности, неровностями, достигающими порядка 200—600 Å; чем более однородны слои, тем менее они чувствительны.

Важность этого метода исследования бесспорна. Зная структуру слоя высокочувствительных катодов, можно более точно объяснить и его фотоэлектрические свойства и указать пути дальнейшего усовершенствования техники изготовления высокочувствительных фотоэлементов.

5. ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ

Прежде всего остановимся на наиболее изученном полупроводнике — сернистом свинце, который исследовали многие авторы[69, 76, 75, 65, 99].

По данным исследования Маслаковца и Дунаева[76] сернистый свинец сохраняет постоянное количество носителей тока в зоне

проводимости в интервале температур до 450° С. В этом интервале температур сернистый свинец ведёт себя как типичный металл, и изменение сопротивления с температурой целиком обязано изменению подвижностей носителей тока. С повышением температуры выше 450° С концентрация носителей тока экспоненциально возрастает, и в этом случае сернистый свинец ведёт себя аналогично полупроводнику. Переброс носителей тока в верхнюю зону, очевидно, происходит не из нижней заполненной зоны, а из локальных уровней. Измерения эффекта Холла не указывают на наличие смешанной проводимости. В тонких слоях наблюдаются аномалии, особенно в результате температурной тренировки. Сернистый свинец в тонком слое даже при комнатной температуре ведёт себя как типичный полупроводник. Исследования электрических свойств PbS и PbSe показали, что при температурной тренировке происходит внедрение кислорода в решётку, где он реагирует с избытком атомов Pb, S или Se, возникающим при термической возгонке и представляющим собой нарушение кристаллической структуры. При этом может произойти образование химических соединений типа PbO, $PbO \cdot PbSO_4$ [69], что и приводит к повышению сопротивления слоя при температурной тренировке. Кроме этого, в решётке PbS и PbSe, вероятно, образуются молекулярные центры, содержащие кислород, т. е. кислород может находиться в виде примеси или твёрдого раствора.

В начальный момент после напыления слои обладают электронной проводимостью, а после окисления в результате температурной тренировки проводимость становится дырочной, что связано с внедрением кислорода в решётку сернистого свинца. Аналогично ведёт себя и селенистый свинец.

Вильманом [69] были произведены исследования электропроводимости селенистого свинца на слоях толщиной от 0,1 до 0,05 μ. Показано, что наименьшее значение электропроводимости соответствует стехиометрическому соотношению компонентов свинца и селена. Излишек селена, как правило, увеличивал проводимость. В интервале исследованных толщин электропроводимость изменялась в пределах от 10 до 2300 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Величина проводимости с избытком свинца составляла 100 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Исследование температурной зависимости проводимости показывает, что в случае малых сопротивлений слоя R увеличивается с температурой, тогда как для больших значений сопротивлений R уменьшается с T, причём уменьшение R не подчиняется известному для полупроводников экспоненциальному закону (1).

Температурная тренировка слоёв с избытком селена в парах селена улучшает проводимость почти на порядок. В то же время вакуумная температурная тренировка этих слоёв приводит к уменьшению проводимости, тогда как слои с избытком свинца в этом случае увеличивают свою проводимость. Холловская постоянная

для слоёв с избытком селена положительна, а для слоёв с избытком свинца — отрицательна.

В работе Дуновера, о которой уже упоминалось, описаны результаты исследования электрических свойств германия в тонких слоях. Были исследованы тонкие слои в аморфном и кристаллическом состояниях. На рис. 19 представлены результаты исследования зависимости сопротивления аморфного слоя от температуры. Как видно из рисунка, вплоть до температуры в 300° С германий сохраняется в слое в аморфном состоянии.

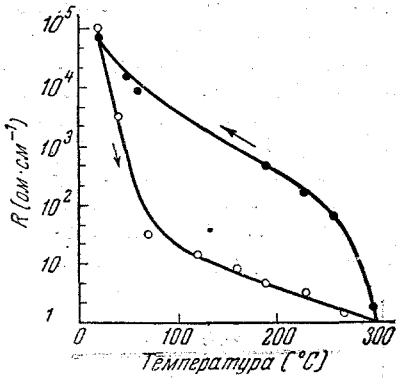

Рис. 19. Сопротивление тонкого аморфного слоя германия как функция температуры.

Ход изменения сопротивления в прямом и обратном направлениях образует своего рода петлю гистерезиса, которую трудно объяснить на основе выше высказанной точки зрения о структуре слоя.

Сопротивление тонкого кристаллического слоя германия существенно зависит не только от его толщины, но и от температуры

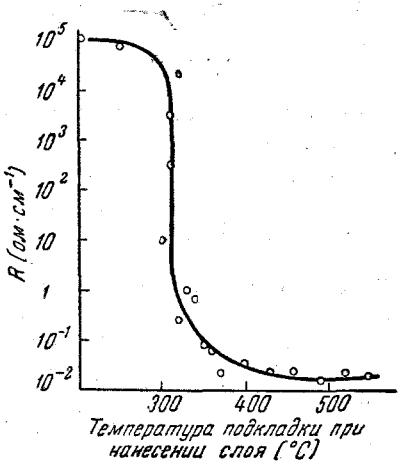

Рис. 20. Зависимость сопротивления кристаллического слоя германия от температуры подкладки при нанесении слоя.

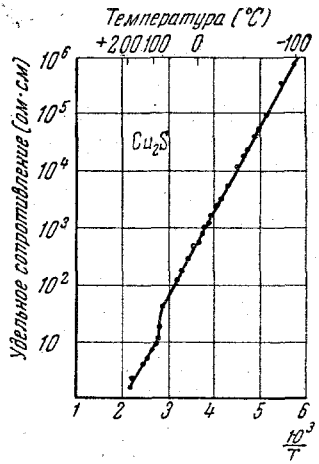

Рис. 21. Зависимость удельного сопротивления слоя сернистой меди от температуры.

подкладки в момент нанесения слоя, как это видно из рис. 20. Чем выше температура подкладки, тем ниже сопротивление слоя.

Л. Эйземан[65] исследовал электрические свойства сернистой меди. Зависимость удельного сопротивления слоя от температуры представлена на рис. 21. Ход кривой не вызывает особых замечаний, а является характерным для полупроводников с резким увеличением сопротивления по мере понижения температуры.

Автор исследовал слои сернистого висмута толщиной от 0,01 до 1 μ, получаемые термической возгонкой в вакууме. При этом было установлено наличие частичной диссоциации при возгонке, в связи с чем свойства слоя зависят от условий его дальнейшей обработки. По данным исследования Гохберга и Соминского[77] сернистый висмут в мелкокристаллическом состоянии не изменяет свою электропроводимость в зависимости

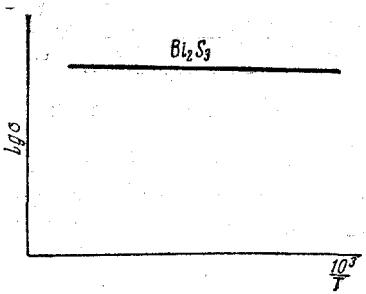

Рис. 22.

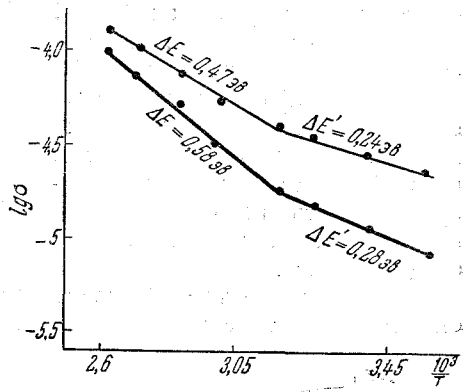

Рис. 23.

от температуры в пределах исследованного ими температурного интервала, как это видно из рис. 22. В тонких слоях картина несколько иная. При нанесении слоя путём термической возгонки в начальный момент слои толщиной 0,01 μ имеют сопротивление $10^8 - 10^9$ *ом*. При толщине слоя 0,1 μ сопротивление резко спадает.

Независимость электропроводности от температуры в толстых слоях, по данным Гохберга и Соминского (в температурном интервале 200° С) не означает, что это вещество не относится к типу полупроводников. Электропроводность таких полупроводников, как Bi_2S_3, Ge, Si, PbS, следует рассматривать как пример аддитивного сложения полупроводникового механизма проводимости с металлическим[78]. В этих полупроводниках запретная зона в энергетическом спектре кристалла замаскирована электронами атомов примеси. В случае PbS, как было сказано, запретная зона может быть обнаружена при температуре свыше 400° С. В тонком слое сернистый висмут ведёт себя как полупроводник. В этом случае характерна повторяемость зависимости σ от T для различных слоёв (рис. 23), в отличие от тонких металлических

слоёв. Измерения эффекта Холла показали, что в результате температурной тренировки слоя сернистого висмута в нём происходит резкое изменение концентрации носителей тока. Если непосредственно после нанесения слоя концентрация носителей тока составляла 10^{20}, то после тренировки она равнялась 10^{18}.

Предполагается, что при проникновении в слой кислорода сопротивление слоя увеличивается в результате захвата атомами кислорода электронов примесных атомов висмута, обусловливающих металлический характер проводимости сернистого висмута в массивном образце.

К числу полупроводников, исследованных в тонких слоях, относятся также окиси Cd, Sn и Te[79, 80].

Указанная интерпретация аномальных свойств тонких слоёв полупроводников только в некоторой степени объясняет такие явления, как изменения электропроводности, термического коэффициента сопротивлений и др.; многое остаётся ещё неясным. Сюда относятся вопросы изменения знака и величины т. к. с., ряд аномалий оптического порядка, о чем речь будет впереди, изменение работы выхода электронов, экранировка внешнего электрического поля, приложенного к слою полупроводника, и другие вопросы.

6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ УРОВНИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ

В поисках ответа на поставленные в конце предыдущего параграфа вопросы рассмотрим ряд работ по исследованию электронных состояний на поверхности полупроводников, выполненных главным образом в институте физики АН УССР[67, 81, 82, 83]. Однако, прежде чем перейти к изложению этих работ, кратко остановимся на истории вопроса.

В работе Б. Давыдова[84] ещё в 1939 г. было показано, что контактное сопротивление $R_к$ полупроводника с металлом при не слишком больших значениях контактной разности потенциалов ($V_к$) должно подчиняться следующему закону:

$$R_к = \frac{2}{\varkappa e u n}\left(e^{\frac{f}{2}} - 1\right), \tag{3}$$

где $f = \frac{eV_к}{kT}$, $\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi p n_0 e^2}{\varepsilon kT}}$, а $\frac{1}{\varkappa}$ — длина экранирования. Эта формула справедлива при $|eV_к| < \varepsilon$, где ε — химический потенциал. Электронные уровни удалены от химического потенциала на расстояние $\gg kT$. Из этой формулы видно, что при возрастании $V_к$ контактное сопротивление должно быстро возрастать.

В 1945 г. при исследовании контактного сопротивления дырочного полупроводника с металлом А. В. Иоффе[85] указывала, что величина контактного сопротивления при больших разностях потенциалов между полупроводником и металлом много меньше той, которую следовало бы ожидать на основании теории Давыдова (формула (3)).

В 1950 г. В. И. Ляшенко и А. Павленко[81] при исследовании контактного сопротивления между Cu_2O и металлом в зависимости от контактной разности потенциалов установили, что при малых значениях $V_к$ возрастание контактного сопротивления лишь приблизительно соответствует теоретическим выводам Давыдова, а при больших (Cu_2O — Ae) наблюдаются резкие расхождения между измеренной и вычисленной величинами. Именно на это обстоятельство и было обращено внимание указанных авторов, которые интерпретировали результаты своих наблюдений при помощи теории поверхностных уровней, развитой И. Е. Таммом[86] в 1932 г. Согласно этой теории всякая граница поверхности кристалла должна привести к нарушению периодичности решётки, периодичности поля, а следовательно, к появлению особых поверхностных электронных состояний, функция ψ которых быстро убывает при переходе от поверхности вглубь кристалла и по мере удаления от него. Следствием этой теории было то, что наряду с трёхмерной энергетической системой электронных состояний в кристалле должна существовать и поверхностная энергетическая система со своими зонами и локальными уровнями, причём обе эти системы должны быть связаны между собой взаимными электронными переходами. Принимается, что поверхностная энергетическая система в случаях проводящих кристаллов достигает глубины 10^{-7} *см*, т. е. порядка величины свободного пробега электронов.

В работе В. Е. Лашкарёва и В. И. Ляшенко[82] и В. И. Ляшенко и Степко[67] экспериментально показано существование поверхностных уровней на тонких слоях закиси меди и окислах других металлов ($ZnO \cdot CdO \cdot MnO_2$). Авторы произвели обширные исследования тонких слоёв закиси меди, которые приготовлялись путём термической возгонки меди на кварцевую пластинку с последующим превращением этого слоя в закись меди обычным путём. Толщина слоя составляла 0,1 μ, сопротивление достигало 10^8—10^9 *ом* при комнатной температуре. Опыты показали, что такие свежеприготовленные слои Cu_2O, находясь на воздухе, значительно увеличивают своё сопротивление в течение месяца, а затем эти изменения мало заметны. У таких слоёв в вакууме и на воздухе сопротивление различно и воспроизводимо. На этих слоях исследовалась зависимость работы выхода и электропроводности от действия адсорбированных дипольных молекул при различных давлениях.

На рис. 24 представлены результаты исследования зависимости относительного изменения $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ (кривая *а*) и работы выхода Δf (кривая *б*) для тонкого слоя от давления паров этилового спирта. Из этого рисунка видно, что при малом давлении паров изменения $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ и Δf достаточно велики (при $p = 1$ *мм* рт. ст.), $\frac{\Delta R_0}{R_0}$ достигает 50% своего значения при $p = 50$ *мм* рт. ст., а Δf даже 70%.

Во всех случаях адсорбция на образцах закиси меди как спиртов, так и ацетона и воды, уменьшает работу выхода электрона по отношению к вакууму, причём, как это видно из графика, наблюдается параллелизм в изменении работы выхода и проводимости. Когда работа выхода уменьшается, уменьшается и проводимость, т. е. растёт сопротивление. Исходя из этого, авторы считают, что адсорбция молекул на поверхности слоя Cu_2O вызывает изменение степени заполнения поверхностных уровней, что и приводит к изменению сопротивления и работы выхода. Чем больше на поверхностных уровнях электронов, тем больше тонкослойная проводимость. Это, повидимому, объясняется либо возникновением зонной поверхностной проводимости, либо же увеличением концентрации дырок в слое дырочного полупроводника за счёт дырок, компенсирующих поверхностный заряд.

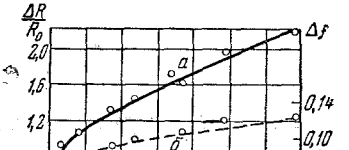

Рис. 24.

В случае тонких слоёв электронных полупроводников, таких как окись цинка или двуокись марганца при адсорбции молекул ацетона, этилового спирта и др., работа выхода также уменьшается, но проводимость увеличивается, т. е. сопротивление уменьшается. В этом случае адсорбированные молекулы уменьшают степень заполнения электронами поверхностных уровней, вследствие чего происходит уменьшение числа экранирующих дырок и увеличение концентрации электронов в слое электронного полупроводника. Это приводит к увеличению проводимости и уменьшению работы выхода.

Этим авторы объясняют совпадение изменений работы выхода и знака изменения проводимости в дырочном и противоположность их в электронном полупроводниках.

Наблюдаемые явления, как предполагается, связаны с поверхностными зарядами. Ещё в 1946 г. Н. Д. Моргулис установил[83], что на работу выхода термоэлектронов из полупроводникового катода оказывает влияние не только приложенное внешнее ускоряющее электрическое поле, но и поверхностный заряд. Это объ-

ясняется тем, что у поверхности полупроводника имеет место ограниченная концентрация свободных электронов, вследствие чего внешне электрическое поле не экранируется у самой поверхности, как это имеет место у металлов, а проникает на некоторую его глубину. Всё это приводит к уменьшению ширины запретной зоны у поверхности, а следовательно, и к увеличению поверхностной концентрации. Возникший поверхностный заряд может существенно изменить работу выхода.

Естественно, что при наличии поверхностного заряда $\pm g$, в случае $E=0$, должно также иметь место изменение работы выхода. Согласно [83] это изменение работы выхода может быть вычислено при помощи следующей формулы:

$$\Delta f = \frac{2kT}{e} \arg \operatorname{sh}\left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{e}{kT} \frac{4\pi g \rho}{\varepsilon}\right), \tag{4}$$

где ε — диэлектрическая постоянная полупроводника и ρ — радиус экранирования.

В работе В. Е. Лашкарёва и В. И. Ляшенко [82] приводятся подробные теоретические обоснования указанных выше экспериментальных результатов, исходя из представлений об искривлении зоны под влиянием поверхностных зарядов. Для вычисления изменения работы выхода, связанной с изменением поверхностного заряда, выводится аналогичная формула, а именно:

$$\Delta f \cong \frac{T^{1/2} \Delta N}{(\varepsilon n p)^{1/2} \operatorname{ch} \frac{e}{2kT}(f - f_0)}, \tag{5}$$

где f_0 — работа выхода в отсутствие поверхностного заряда, ΔN — изменение поверхностного заряда ($10^{11} - 10^{12}$ *см*$^{-2}$), n — концентрация дырок в отсутствие объёмного заряда, p — фактор прилипания дырок, который вычисляется по формуле С. И. Пекара [87]. С точки зрения зонной теории изменение работы выхода электронов под влиянием поверхностных зарядов объясняется искривлением зон относительно химического потенциала.

Связь между изменением поверхностных зарядов и изменением проводимости даётся следующей формулой:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{1}{p} \frac{\Delta N}{n_e}, \tag{6}$$

где n_e — полное число носителей тока, приходящихся на 1 *см*^{2} поверхности слоя.

С этой теоретической точки зрения удовлетворительно объясняются многие явления и, в частности, изменение работы выхода в тонких слоях, изменения электропроводности, экранировка внешнего поля поверхностными зарядами и др.

В работе В. И. Ляшенко и И. И. Степко описаны результаты исследований изменения проводимости полупроводника под влиянием поперечного внешнего электрического поля. При этом было установлено, что если к полупроводнику приложено внешнее поперечное электрическое поле, то оно экранируется в верхнем слое, и проводимость полупроводника вследствие этого изменяется. Сопротивление ΔR линейно изменялось с полем, причём дырочный полупроводник Cu_2O показал увеличение R, а электронный полупроводник (окись цинка) — уменьшение R, что согласуется также с выводами других авторов[88].

Тот факт, что в рассмотренных экспериментальных работах были использованы пары полярных молекул, не вступающих с полупроводником в химическое взаимодействие, делает эти исследования убедительными.

Чтобы устранить возможные попытки объяснения этих явлений предполагаемой диффузией спирта по межкристаллическим прослойкам образцов или капиллярной конденсацией в межкристаллических парах, В. Ляшенко[89] провёл подробные исследования на монокристалле сернистого молибдена. Был получен ход изменения работы выхода и проводимости с увеличением давления адсорбируемых паров, подобный наблюдавшемуся ранее. Это подтверждает необходимость привлечения для объяснения указанных явлений электронных поверхностных состояний.

Из рассмотренных работ можно сделать, повидимому, следующий вывод. Необходимо признать реальное существование на поверхности закиси меди и других веществ многочисленных поверхностных уровней акцепторного типа, создающих отрицательный поверхностный заряд, существенно влияющий на целый ряд явлений. Эти исследования ясно указывают на то, что в тонких полупроводниковых слоях, когда начинает сказываться влияние поверхностных зарядов, можно говорить о характерной проводимости тонкого слоя, связанной с существованием поверхностных уровней, — поверхностной проводимости. В работе Гарриса и Шаффера[99] на основе теории поверхностных уровней энергии объясняются аномалии электрических свойств тонких слоёв металла. Авторы приходят к этому выводу в результате следующих рассуждений: если построить кривую зависимости $\rho = f\left(\frac{1}{d}\right)$ (где d — толщина слоя) для тонкого слоя сурьмы, то можно наблюдать два излома: один при толщине слоя $d = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ *см* и второй при $d = 4 \cdot 10^{-6}$ *см*. Авторы интерпретируют эти изломы как наличие двух длин свободного пробега электронов проводимости. Чтобы убедиться в правильности своего толкования, они рассчитывают зависимость $\frac{\Delta\rho}{\Delta T} = f\left(\frac{1}{d}\right)$ и снова устанавливают наличие двух изломов на тех же толщинах. На основе этого факта

делается вывод, что первый излом возникает в результате влияния толщины слоя на величину длины свободного пробега электрона, а второй — вследствие влияния поверхностных уровней. По мнению авторов, при толщине слоя в 40 *мμ* все электроны проводимости захватываются поверхностными уровнями, что и приводит к резкому возрастанию $\frac{\Delta\rho}{\Delta T}$. На основании эффекта захвата поверхностными уровнями электронов проводимости, оказывается, можно объяснить отрицательный знак т. к. с. тонких металлических слоёв.

Развитие теории поверхностных уровней, а также дальнейшие экспериментальные исследования этих явлений, повидимому, дадут возможность объяснить многие вопросы, связанные с физикой поверхности тонкого слоя.

В настоящее время известно, что поверхность тонкого слоя полупроводника является своего рода катализатором. При адсорбции газов их химические свойства могут изменяться, адсорбированные молекулы могут распадаться на атомы, образовываться новые агрегатные состояния[90]. Адсорбированные молекулы могут создавать и дополнительные поверхностные уровни, которые явятся своего рода «ловушками» для электронов, что приведёт к изменению электрических свойств.

Без всестороннего учёта всех этих факторов нельзя глубоко понять всей физики тонких слоёв.

7. О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЁВ

Тонкие металлические и полупроводниковые слои получают всё большее и большее применение в науке и технике. Это вызвало интерес к теоретическим исследованиям с целью выяснения причин тех аномалий, которые наблюдаются в тонких металлических слоях. Попытки применения квантовой теории пока не дали желаемых результатов.

Первой серьёзной теоретической работой следует признать работу Я. И. Френкеля, о которой уже частично упоминалось.

Ещё примерно два десятка лет назад пытались объяснить аномалии тонких металлических слоёв на основе допущения, что с уменьшением толщины слоя уменьшается средняя длина свободного пробега электронов проводимости. Впервые Дж. Томсон[9, 64] на основе этих представлений установил связь между проводимостью массивного металла $\sigma_м$ и проводимостью слоя $\sigma_с$, средней длиной свободного пробега электронов $\overline{l}$ и толщиной слоя d:

$$\sigma_с = \sigma_м \left[\frac{d}{2\overline{l}} \left(\ln \frac{\overline{l}}{d} + \frac{3}{2} \right) \right]. \qquad (7)$$

Эта формула оказалась в противоречии с экспериментальными данными уже хотя бы потому, что при её выводе не учитывалось наличие неизбежного упругого рассеяния электронов проводимости. Рассеяние электронов в данном случае происходит не на примесях, а на границах кристаллических агрегатов, которые с уменьшением толщины слоя уменьшаются. Если учесть упругое рассеяние электронов, то для случая $d > \bar{l}$ получается следующее выражение[64]:

$$\sigma_c = \sigma_м \left[\frac{d}{2\bar{l}} \left(\ln \frac{\bar{l}}{d} + 1 \right) \right]. \tag{8}$$

На основе этой формулы Томсоном была рассчитана теоретическая кривая (представленная на рис. 1, *б*) для тонкого слоя цезия при $T = 64°$. В этом случае теоретическая и экспериментальная кривые совпадают[63].

Значение средней длины свободного пробега электронов $(\bar{l})$ может быть вычислено при помощи следующего соотношения[91]:

$$\bar{l} = \frac{h}{\sqrt{2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{2/3} N^{2/3} e^2 \rho} \cong \frac{\lambda}{\sqrt{2}}, \tag{9}$$

где λ — длина волны электрона.

Из (9) следует, что с уменьшением толщины слоя электропроводность должна уменьшаться, что и наблюдается на опыте. Для $\bar{l}$ различными авторами получены разные значения. Так, для платины значение $\bar{l}$ найдено в пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-7}$ *см*, для серебра — от $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ до $6{,}25 \cdot 10^{-6}$ *см*, для золота $4{,}32 \cdot 10^{-6}$ *см*, для палладия от $2 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ *см*.

В 1934 г. Мотт и Ценнер установили связь между оптическими и электрическими величинами[91]. Из этих работ следовало, что удельное сопротивление тонкого слоя определяется при помощи следующей формулы:

$$\rho = \frac{m\nu}{Ne^2}, \tag{10}$$

где m и e — соответственно масса и заряд электрона, N — концентрация электронов в 1 *см*^{3}, ν — половина частоты релаксации. Из (10) следует, что с уменьшением толщины слоя должна уменьшаться концентрация электронов, так как удельное сопротивление с уменьшением толщины слоя увеличивается. Однако все эти теоретические соображения не могут объяснить отрицательного знака термического коэффициента сопротивления.

Была также сделана попытка объяснить отрицательное значение т. к. с., применяя теорию контактов, основанную на туннельном эффекте. На основании предположения о том, что рас-

стояние между отдельными кристалликами тонкого слоя изменяется в зависимости от температуры, было получено выражение для определения электропроводности тонкого слоя, а именно:

$$\sigma = Ae^{-BT}, \tag{11}$$

но такая закономерность не подтверждается экспериментально.

Ещё в 1946 г. Я. И. Френкель[92] при рассмотрении теории электрических контактов установил, что электропроводность металлических порошков и тонких слоёв, состоящих из очень мелких зёрен, возрастает с повышением температуры по такому же закону, как и электропроводность полупроводников, а именно:

$$\sigma = \frac{aCeT}{k} e^{-\frac{af - \gamma e^2}{akT}}, \tag{12}$$

где f — работа выхода электрона из металла, a — ширина зазора контакта, C — постоянная, пропорциональная f, γ — коэффициент, учитывающий многогранность поверхности и равный 0,9—1. Поскольку $f > \gamma \frac{e^2}{a}$, то с повышением температуры электропроводность должна возрастать. При постоянной температуре с изменением толщины слоя будет изменяться σ.

Из уравнения (12) можно найти $\Delta\rho$, а также значение α, т. е. термический коэффициент сопротивления, который равен

$$\alpha = \frac{\Delta\rho}{\rho\Delta T} \cong -f - \frac{\frac{\gamma e^2}{a}}{kT}. \tag{13}$$

Естественно, что при $f > \gamma \frac{e^2}{a}$ значение $\alpha < 0$ и с повышением температуры т. к. с. должен убывать, что и наблюдается на опыте. Таким образом, эти теоретические исследования находятся в согласии с приведёнными выше экспериментальными данными.

К аналогичным результатам пришли и другие авторы[93], которые решили этот вопрос на основе следующих предположений: а) металлический тонкий слой состоит из мелких кристаллических зёрен, б) работа прохождения электрона между двумя зёрнами меньше 0,1 *эв* и туннельный эффект незначителен, в) проводимость слоя практически равна проводимости промежутков между зёрнами, г) электроны в зёрнах подчиняются статистике Максвелла, а не Ферми. В результате авторы получили формулу для определения электропроводности тонких металлических слоёв:

$$\sigma_c = AaT^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{f - \Delta f}{kT}}, \tag{14}$$

где Δf — изменение работы выхода электронов под влиянием приложенного поля, a — ширина барьера. Эта формула получила

экспериментальное подтверждение на тонких слоях вольфрама и платины[56,57] и объяснила отрицательное значение т. к. с. Вывод указанной формулы Мостовича основывался на допущении того, что при небольшой силе поля изменение работы выхода электрона Δf пропорционально этому полю F, тогда как для больших его значений $\Delta f \sim F^{1/2}$. К подобным результатам пришёл и Гертер[94]. Из этого следует, что в случае, когда изменение температуры не оказывает существенного влияния на работу выхода f, мы должны получить линейную зависимость $\lg R$ от $F^{1/2}$.

В этом случае $R(F)$ определяется при помощи следующей формулы[49]:

$$R(F) = A_0 T^{-\frac{1}{4}} e^{\frac{W_0 - e^{3/2} F^{1/2}}{kT}}. \quad (15)$$

Здесь W_0 — величина потенциального барьера. Установленная формулой (15) зависимость $R(F)$ была подтверждена экспериментально в цитированной выше работе[62]; её результаты представлены на рис. 25.

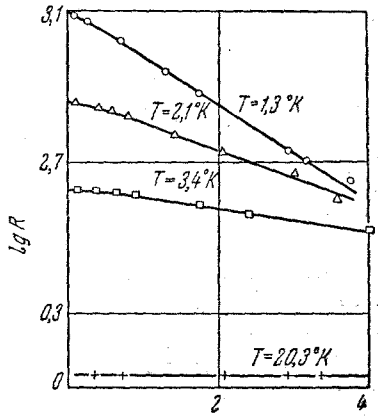

Рис. 25. $\lg R$ как функция $F^{1/2}$ при различных температурах слоя.

Линейность также должна соблюдаться и в случае зависимости $\lg RT^{1/4}$ от $\frac{1}{T}$, что также нашло своё подтверждение в работе[62]. Кроме того, наклон прямых рис. 23 согласно уравнению (15) должен быть пропорционален $\frac{1}{T}$. Указанные авторы вычислили на основе своих данных значение a и получили следующие результаты: при $T = 20{,}3°$ K $a = 0{,}00316$, при $T = 2{,}10°$ K $a = 0{,}073$ и при $T = 1{,}31°$ K $a = 0{,}124$, т. е. в области низких температур и эта закономерность подтверждается.

Таким образом, то, что тонкие металлические слои по своим свойствам стоят ближе к полупроводникам, чем к металлам, не только показано экспериментально, но также обосновано и теоретически.

8. ВЫВОДЫ

Сделаем краткие выводы из рассмотренных работ по вопросу о структуре и электрических свойствах металлов и полупроводников в тонких слоях.

1. Электрические свойства тонких слоёв металлов или полупроводников нельзя рассматривать в отрыве от вопроса о струк-

туре слоя. Не только электрические, а вообще физические свойства слоя зависят от условий его получения, ибо условия получения в конечном счёте определяют структуру слоя.

Структура тончайших слоёв металлов и полупроводников зависит от многих причин и прежде всего от: а) природы распыляемого металла, б) природы подкладки, в) температуры подкладки, г) скорости конденсации слоя, д) толщины слоя.

По мере увеличения толщины слоя происходит перестройка структуры вещества, образующего слой, один тип решётки может переходить в другой, наблюдаются аллотропические превращения. Скорость термической возгонки оказывает влияние на структуру слоя.

2. В настоящее время на основе электронографических и электронномикроскопических исследований создаётся более ясное представление обо всём процессе образования тонкого слоя. Возникает возможность не только установить общий характер хода процесса образования слоя, а и обнаружить отличительные особенности формирования тонких слоёв различных металлов (см., например, работы[24, 25, 26, 32, 33, 36, 37, 69, 96]).

Высказанные ранее соображения А. Шальникова и С. Векшинского по вопросу о формировании тонкого слоя подтверждаются новыми данными электронномикроскопических исследований.

Вопреки данным электронографических исследований, которые не подтверждают существование аморфной фазы металлов в тонких слоях, приходится считаться с новыми данными электронномикроскопических исследований, на основе которых допускается наличие аморфной фазы в начальный момент образования слоя для одной группы металлов и кристаллической для другой. Можно предполагать, что металлы в процессе формирования слоя находятся первоначально в аморфной фазе, которая затем переходит в кристаллическую. В одних случаях процесс кристаллизации, возможно, происходит мгновенно, в других медленнее. В данном случае необходимы ещё экспериментальные данные с учётом фактора времени, которые, возможно, помогут выяснить более обстоятельно этот вопрос. Пока что об аморфной фазе металлов в тонких слоях ничего утвердительного сказать нельзя.

3. Недостаточно ясна картина влияния подстилающей поверхности на электрические свойства слоя. Бесспорным является вывод о том, что подкладка оказывает ориентирующее действие на рост кристаллов, а также о том, что температура подстилающей поверхности оказывает влияние на дисперсность слоя.

Но не выяснено влияние различия т. к. с. подкладки и поля.

4. Более ясна картина структуры тонких слоёв полупроводников. Несмотря на малочисленность экспериментальных данных уже сейчас точно известно, что имеются полупроводники, кото-

рые в тонких слоях могут быть получены как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях, причём эти вещества не относятся к группе веществ со сложной структурой кристаллической решётки. Вместе с тем имеются полупроводники, не обладающие этим свойством. В тонких слоях эти вещества отлагаются только в кристаллическом виде.

5. До настоящего времени фактически ещё нет экспериментальных данных, полученных в совершенно «чистых» условиях. Если эксперименты производятся в вакууме при разрежении от 10^{-6} до 10^{-7} *мм* рт. ст., то даже в этих условиях полученные слои оказываются насыщенными молекулами остаточных газов. Эти газы могут быть как адсорбированы, так и абсорбированы слоем, причём не исключается возможность образования активных химических соединений, которые и будут предопределять свойства слоя. Особенно сильно это будет проявляться на свойствах тонких полупроводниковых слоёв. В тонких металлических слоях газы (особенно кислород) могут оказывать почти такое же влияние, какое оказывает кислород на сернистый свинец, который превращается в полупроводник в результате температурной тренировки.

6. Влияние газов не ограничивается тем, что изменяются объёмные свойства тонкого слоя. Молекулы, адсорбированные поверхностью тонкого полупроводникового слоя, также существенно изменяют свойства поверхности. Оказывается, что поверхность тонкого слоя в некоторых случаях обладает свойством катализатора. Исследование этих явлений фактически только начато.

7. Как положительный момент, следует отметить начатые работы по исследованию поверхностных уровней на тонких полупроводниковых слоях. Этот вопрос имеет важное значение в понимании физических свойств тонких слоёв. Не исключено, что дальнейшее исследование поможет глубже изучить и понять явления, протекающие не только в тонких слоях полупроводников, но и в тонких металлических слоях.

8. Нам кажется, что методика исследования тонких слоёв должна быть несколько усложнена с тем, чтобы по возможности добиться исключения насыщения слоя молекулами газа. Привлечение счётчика для исследования поверхностных состояний, более широкое использование электронографического и электронно-микроскопического методов дадут возможность получить дополнительные сведения об этой интересной области, имеющей большое практическое значение.

9. Общая картина зависимости удельного сопротивления и термического коэффициента сопротивления удовлетворительно может быть представлена кривыми рис. 15.

10. Теория, предложенная Я. И. Френкелем для объяснения отрицательного знака т. к. с. металлов в тонких слоях, а также

влияния поля на электропроводность, удовлетворительно объясняет новые экспериментальные данные. Удовлетворительно согласуется с опытными данными также теория Мостовича-Гертера.

Вполне понятно, что влияние электрического поля на электропроводность тонких слоёв нельзя объяснить на основе теории эффекта Шоттки, так как последняя предполагает равномерное распределение влияния поля на частицы, в тонких же слоях поле распределено в основном между зазорами кристалликов или между их агрегатами. В связи с этим наблюдаемую энергию активации необходимо отнести не к ширине запрещённой зоны, а к переходам электронов между кристаллическими зёрнами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Г. Де-Бур, *Электронная эмиссия и явления адсорбции*, ОНТИ, 1936.
2. C. Smith a. Crittenden, Journ. Appl. Phys. **16**, 425 (1945).
3. M. Trankafurgen u. Marhofen, Zeits. f. Electrochem. **9**, 590 (1929).
4. H. Zahn u. I. Kramer, Naturwiss. **20**, 792 (1932).
5. А. Т. Ащеулов, УФН **20**, вып. 4, 481 (1938).
6. Г. В. Розенберг, УФН **47**, 3 (1952).
7. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования, Гостехиздат, 1944.
8. Д. Стронг, Техника физического эксперимента, Лениздат, 1948.
9. Н. Д. Моргулис, П. Г. Борзяк, Б. И. Дятловицкая, Известия АН СССР, серия физ. **12**, № 4 (1948).
10. A. H. Pfund, Journ. Opt. Soc. Am. **29**, 10 (1939).
11. З. Г. Пинскер, Диффракция электронов, Изд. АН СССР (1949).
12. В. Е. Лашкарёв, Диффракция электронов, ГТТИ (1933).
13. М. Уманский, Заводская лаборатория **3**, 810 (1934).
14. L. Germer, Phys. Rev. **56**, 58 (1939).
15. Г. И. Финч и Х. Вильман, УФН **20**, 197 (1938).
16. R. C. Picard, Journ. Appl. Phys. **14**, 261 (1943).
17. H. G. Wilsdorf, Nature **168**, 600 (1951).
18. Я. И. Френкель, Zeits. f. Physik **26**, 117 (1924).
19. J. Lenard-Jones, Proc. Phys. Soc. **49**, 140 (1937).
20. А. Ечеистова, Б. Шехтер и И. Третьяков, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 5 (1950).
21. Ю. Б. Харитон и А. Н. Шальников, ГТТИ, изд. 1934.
22. А. Н. Шальников, ЖЭТФ **9**, 255 (1939).
23. H. Mayer, Phys. Dünner Schichte. Wissensch. Verlagsgeselsch. MBH (1950).
24. C. Hass and N. Scott, Journ. phys. et rad. **11**, 394 (1950).
25. C. Hass and N. Scott, Journ. Opt. Soc. Am. **39**, 179 (1949).
26. R. Picard a. C. Duffendack, Journ. Appl. Phys. **14**, 291 (1943).
27. F. Kirchner, Zeits. f. Physik **76**, 576 (1932).
28. F. Kirchner, Ann. d. Physik **28**, 21 (1937).
29. A. Pfund, Journ. Opt. Soc. Am. **23**, 270 (1933).
30. J. Prins, Zeits. f. Kristallogr. **86**, 301 (1933).
31. Н. А. Горюнова, И. Д. Конозенко, ЖТФ **21**, 815 (1951).
32. T. A. McLanchlan и др., Canad. Journ. Phys. **26**, 370 (1952).
33. R. S. Sennett and N. Scott, Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 203 (1950).
34. E. Ells and G. Scott, Journ. Appl. Phys. **23**, 31 (1952).

35. C. Johnson, Journ. Appl. Phys. **21**, 449 (1950).
36. H. Levinstein, Journ. Appl. Phys. **20**, 306 (1949).
37. H. Stahe, Journ. Appl. Phys. **20**, 1 (1949).
38. М. И. Ген, И. Зельманов, А. Шальников, Советская физика **4**, 825 (1933).
39. L. Hadey and Dennison, Journ. Opt. Soc. Am. **37**, 451 (1947).
40. П. Морозов и М. Бутелов, ЖТФ **16**, 857 (1946).
41. R. Suhrmann und Schekenbergs, Zeits. f. Physik **119**, 287 (1942).
42. I. Kräntkrämer, Proc. Phys. Soc. **32**, 537 (1938).
43. A. Quarrd, Proc. Phys. Soc. **49**, 279 (1937).
44. G. Hass, Ann. d. Physik **31**, 245 (1938).
45. Н. Андрющенко, В. Тяпкина и П. Данков, ДАН **59**, 1113 (1948).
46. H. Lassen und L. Brück, Ann. d. Physik **22**, 65 (1938).
47. З. Г. Пинскер, ЖЭТФ **5**, 520 (1935).
48. М. Уманский и Крылов, ЖЭТФ **6**, 691 (1936).
49. H. K. Henish, Semi-Conducting Materials, Butterworths Scient. Publ. 1951.
50. Е. Павлова и А. Шальников, ЖЭТФ **8**, 183 (1938).
51. I. Kramer, Zeits. f. Physik **106**, 675 (1937).
52. N. Loow and S. Nande, Phys. Rev. **76**, 571 (1949).
53. O. Haxel и др., Zeits. f. Physik **130**, 109 (1951).
54. Ю. П. Маслаковец, ЖТФ **1**, 410 (1931).
55. B. Suhrman und G. Bartu, Zeits. f. Physik **103**, 133 (1936).
56. N. Mostovertch, B. Vordar, Compt. Rendus **233**, 935 (1951).
57. N. Mostovertch, B. Vordar, Compt. Rendus **226**, 165 (1948).
58. I. Steiberg, Phys. Rev. **21**, 22 (1932).
59. A. Riede, Zeits. f. Physik **28**, 177 (1924).
60. H. Peacock, Phys. Rev. **27**, 474 (1926).
61. R. Bortlett, Philos. Mag. **5**, 848 (1928).
62. V. Itterbeek и др., Physica **18**, 138 (1952).
63. E. Appleyard and A. Lovel, Proc. Roy. Soc. **158**, 718 (1937).
64. A. Lovel, Proc. Roy. Soc. **157**, 311 (1936) и **166**, 270 (1938).
65. L. Eiseman, Ann. d. Physik **10**, 130 (1952).
66. L. Eiseman, Ann. d. Physik **10**, 129 (1952).
67. В. И. Ляшенко и И. И. Степко, Изв. АН СССР, серия физич. **16** (1952).
68. M. Dunoker, Journ. phys. et radium **12**, 602 (1951).
69. H. Wilmann, Proc. Phys. Soc. **60**, 117 (1948).
70. Н. В. Рапп, Учён. Зап. Харьк. гос. ун-та **35** (1950).
71. C. Hass and N. Scott, Journ. phys. et radium **11**, 394 (1950).
72. I. Robillard, Rev. d'optique **28**, 129 (1949).
73. G. Johnson, Journ. Appl. Phys. **21**, 449 (1950).
74. А. И. Фример и И. Г. Сницкая, ДАН СССР **66**, 49 (1949).
75. H. Hintenberger, Zeits. f. Physik **119**, 1 (1942).
76. Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ **17**, 901, (1947).
77. Б. М. Гохберг и М. С. Соминский, ЖЭТФ **7**, 1099 (1937).
78. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, ЖТФ **18**, 1459 (1948).
79. T. Sakural and S. Muneske, Phys. Rev. **85**, 921 (1952).
80. G. Bauer, Ann. d. Physik **38**, 84 (1940).
81. В. И. Ляшенко и А. Павленко, ЖТФ **20**, 854 (1950).
82. В. Е. Лашкарёв и В. И. Ляшенко, Изв. АН СССР **16** (1952).
83. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ **16**, 959 (1946).
84. Б. Давыдов, ЖЭТФ **9**, 451 (1939).
85. А. В. Иоффе, ЖТФ **15**, 121 (1945).
86. И. Е. Тамм, Советская физика **1**, 733 (1932).
87. С. И. Пекар, Изв. АН СССР, сер. физич. **5**, 422 (1941).

88. W. Shockley and Pearson, Phys. Rev. **79**, 232 (1948).
89. В. И. Лященко, Труды Института физики АН УССР **4**, 33 (1953).
90. R. P. Eischens and A. Webb, Journ. Chem. Phys. **20**, 1048 (1952).
91. B. Weale, Proc. Phys. Soc. **62**, 576 (1949).
92. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **16**, 316 (1946).
93. N. Mostovetch, Comptes Rendus **233**, 360 (1951).
94. C. Gerter, Phys. Amsterdam. **17**, 177 (1951).
95. А. И. Фример, ДАН **63**, 253 (1948).
96. E. Andrade, Trans. Farad. Soc. **31**, 1137 (1935).
97. G. Bauer, Phys. Zeits. **43**, 301 (1942).
98. N. Becker, Phys. Zeits. **36**, 355 (1946).
99. L. Harris and L. Shaffer, Phys. Rev. **76**, 943 (1949).