

VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE UM
FILME FINO DEVIDO À DIFUSÃO DE IMPUREZAS

Por

Roberto de Toledo Assumpção

Orientador: Prof.Dr. Michael Moore Collver

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título
de Mestre em Física.

Campinas - fevereiro de 1980

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Michael Moore Collver, pela orientação, estímulo e amizade.

Ao Prof.Dr. Ross Allan Douglas pela Co-orientação, incentivo e sugestões no final do trabalho.

Ao Prof.Dr. John David Rogers, pela assistência e amizade.

Ao Carlos A.Pelá, Cesar Constantino, Masahiro / Tomiyama e Richard Landers pelo apoio em todos os sentidos.

Aos demais Colegas, Funcionários e Mestres deste Instituto, que tornaram este trabalho viável.

À FAPESP e ao meu pai, pelo suporte financeiro.

RESUMO

A variação da condutividade elétrica de um filme fino metálico, quando este apresenta um gradiente de concentração de impurezas, é obtida numericamente.

Utilizamos o tratamento de Fuchs-Sondheimer, que consiste em resolver a equação de Boltzmann com condições de contorno determinadas pelas limitações geométricas impostas pelas superfícies ao movimento dos elétrons.

O efeito das impurezas (presentes no filme devido a um processo de difusão) é incluído diretamente na equação de Boltzmann através de um tempo de relaxação variável, que depende da concentração local das impurezas.

ABSTRACT

The change of thin metallic film electrical conductivity with a impurity concentration gradient is numerically obtained.

We use the Fuchs-Sondheimer approach to solve the Boltzmann equation, introducing boundary conditions imposed by the external surfaces.

The effect of impurities, wich diffuse into the film from it's surface, is included directly in Boltzmann equation trough a variable relaxation time, that depends on the local impurity concentration.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUÇÃO	1
II. CONDUÇÃO DE ELÉTRONS EM FILMES FINOS	8
III. DIFUSÃO	22
IV. TEMPO DE RELAXAÇÃO VARIÁVEL - DESCRIÇÃO DO MÉTODO.	36
V. MÉTODOS NUMÉRICOS E RESULTADOS	44
VI. CONCLUSÕES E APLICAÇÕES	63
BIBLIOGRAFIA	76

I. INTRODUÇÃO

O comportamento elétrico de filmes de vários tipos de material: dielétricos, semicondutores ou metais, tem se tornado de particular interesse no período que sucede à descoberta do transistor. A deposição de filmes finos metálicos como elementos resistivos e das camadas dielétricas para capacitores pode hoje ser adequadamente controlada .

Ao mesmo tempo em que as técnicas experimentais para produção de filmes e para seu estudo, sob condições rigorosamente controladas, foram se desenvolvendo, o conhecimento geral sobre a natureza dos filmes finos cresceu também.

De fato, muitos dos primeiros trabalhos acerca das propriedades condutivas de filmes metálicos não puderam ser bem interpretados, devido à falta de informação sobre as condições de preparação, estrutura, e outros fatores relevantes das amostras.

Neste trabalho vamos examinar a maneira pela qual a simples limitação de uma dimensão afeta o comportamento de filmes finos. Estudaremos a variação da condutividade elétrica de um filme fino metálico que apresenta um gradiente de concentração de impurezas. O cálculo da condutividade é feito utilizando-se o tratamento de Fuchs¹-Sondheimer², que consiste em resolver a equação de Boltzmann com condições de contorno determinadas pelas limitações geométricas impostas pelas superfícies do filme ao movimento dos elétrons de condução (size effect).

O efeito das impurezas, as quais penetram no filme

por um processo de difusão, é incluído diretamente na equação de Boltzmann através de um tempo de relaxação variável, que depende localmente do perfil de concentração da amostra ($\tau = \tau(c(z)) = \tau(z)^*$). $c(z)$, é obtido resolvendo-se a equação de difusão (Fick-1855) das impurezas. Desta forma, procuramos estabelecer uma correspondência entre medidas de resistividade e o coeficiente de difusão das impurezas em um filme fino.

Do ponto de vista teórico, nossa finalidade é discutir os efeitos físicos que aparecem devido à presença de impurezas, e cuja compreensão possa contribuir ao melhor entendimento do processo de condução elétrica em filmes finos.

Com relação às aplicações, devemos dizer que devido ao interesse crescente em fins industriais, especialmente na área de micro-eletrônica, o estudo de filmes finos teve um grande impulso à partir da segunda metade do presente século.

Atualmente, os circuitos integrados apresentam um grande número de filmes justapostos (Sandwiches), de materiais diversos, com o intuito de obtenção de um resultado final específico. Como exemplo, os filmes usados como condutores nestes circuitos são feitos do seguinte modo [3]:

* τ é o tempo de relaxação e $c(z)$ a concentração de impurezas na posição z do filme. z é o eixo normal ao plano do filme (x - y).

Sobre o substrato, coloca-se uma camada de titânio para garantir uma boa adesão à superfície. Em seguida, é feito um filme de Platina de tal forma a evitar a oxidação da camada (~100 Å) de Titânio. Finalmente um filme mais espesso de ouro é depositado, fornecendo assim uma alta condutividade para o sistema.

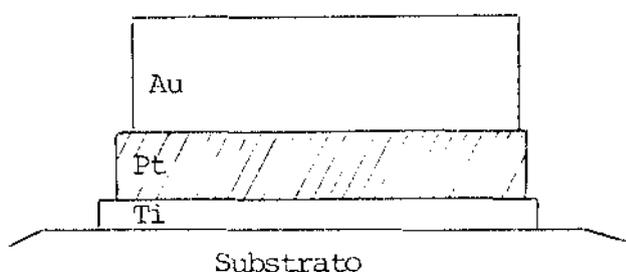


FIG. I.1 - Estrutura Au/Pt/Ti

Em geral, estes filmes apresentam uma condutividade inferior à esperada (com base na condutividade de cada camada), sendo este efeito causado pela inter-difusão dos filmes.

Neste trabalho, fazemos o cálculo da variação da resistividade para um sistema de dois filmes, e os resultados mostram o aumento desta quando é permitida a ocorrência de difusão; em consequência, é possível determinar o nível de impurezas desejáveis, efetuando-se medidas de resistividade durante o processo de preparação do filme.

Uma outra aplicação interessante de nossos resultados, fora da área de micro-eletrônica, é a possibilidade de detecção da presença de impurezas dentro de um ambiente. (gasoso ou aquoso). Com esta finalidade, além do sistema de dois

filmes acima mencionado, calculamos as variações de resistividade de um filme fino na presença de um gás.

Na secção de conclusões discutiremos melhor este caso, com a apresentação de uma proposta de construção de um medidor da concentração de Hidrogênio (utilizando-se um filme de Paládio), cujas características de funcionamento este trabalho permite prever.

Em termos puramente teóricos nossa intenção, conforme já dissemos, é apresentar uma contribuição à teoria de condutividade elétrica.

Até a presente data não existe um modelo satisfatório que descreva completamente o movimento dos elétrons em um filme fino; mesmo tratamentos mais rigorosos de casos relativamente complicados que incluam a natureza mais real de filmes, tais como a existência de grãos^{4,5,6} (usualmente colunas, estendendo-se do substrato até a superfície superior do filme) continuam a utilizar o tratamento de Fuchs¹-Sondheimer².

Desta forma, a influência das superfícies é levada em conta por um parâmetro de especularidade "P", que estabelece a fração (P) dos elétrons que, após incidência na superfície, não perde energia, continuando a contribuir para a condutividade (reflexão especular com troca de sinal da componente de velocidade normal à superfície).

Existem tentativas de melhorias na descrição do parâmetro de especularidade^{7,8}, tais como sua dependência com o ângulo de incidência e mesmo com a energia dos elétrons; todavia, a complexidade introduzida quando se utiliza um parâmetro variável bem como a natureza fundamentalmente incerta de sua definição, desestimulam maior esforço neste sentido. Assim

sendo, ao invés de introduzirmos dependências incertas em um parâmetro de já duvidoso significado físico, e na ausência de conhecimento do mecanismo de espalhamento nas superfícies, preferimos trabalhar com a hipótese mais simples ($P=\text{constante}$), que fornece resultados razoáveis.

O método que escolhemos, associando um tempo de relaxação variável à concentração de impurezas⁹, o que também é uma aproximação, justifica-se pelo fato deste parâmetro (τ) possuir uma interpretação física razoavelmente boa.

A influência das impurezas pode ser melhor entendida ao analisarmos a Fig. I.2.

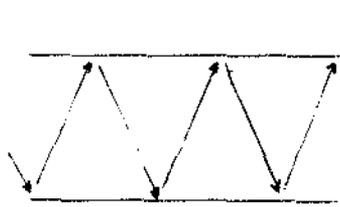


Fig. I.2a - $C = 0$



Fig. I.2.b $C=c(z)$

No primeiro caso, Fig. I.2a., as limitações ao movimento dos elétrons (size effect) são feitas pelas superfícies do filme, já que a separação destas (d) é da ordem de grandeza do caminho livre médio dos elétrons " L " ($L = \tau v_{\text{Fermi}}$).

Na Fig. I.2b, além do efeito do "tamanho", temos colisões dos portadores com os átomos de impurezas presentes, diminuindo o caminho livre médio e portanto aumentando a resistividade da amostra. Estas considerações se aplicam no limite de baixa concentração de impurezas ($c \lesssim 10\text{AT}\%$), e pressupõe também que os outros efeitos resistivos (fonons, etc.) já estejam computados.

É conveniente ressaltar que o efeito do tamanho aparece nas soluções da equação de Boltzmann através de uma dependência das funções de distribuição dos elétrons de condução com a espessura do filme, o que acarreta uma dependência da resistividade com a espessura ($\rho = \rho(d)$).

Definimos a espessura reduzida "k" ($k=d/L$) como uma medida da intensidade do efeito do tamanho, que será grande quando $k \ll 1$ (filme fino) e desprezível no limite $k \gg 1$ (Bulk).

Um problema interessante aparece quando analisamos esta dependência da resistividade com a espessura reduzida do filme ($\rho = \rho(d/L) = \rho(k)$); com a diminuição do tempo de relaxação devido a inclusão de impurezas, a resistividade aumenta, já que a distância média percorrida pelos elétrons ($L(z) = \tau(z)V_F$) entre as colisões, diminui.

Por outro lado, esta diminuição do caminho livre médio provoca um aumento do valor da espessura reduzida ($k = d/L(z)$), diminuindo a intensidade do efeito do tamanho, o qual é responsável pela maior resistividade do filme com relação à do "Bulk". Isto tem a tendência de diminuir o valor da resistividade, aproximando-o do resultado obtido para uma amostra mais espessa, já que o papel das superfícies do filme está se tornando menos importante.

Temos então o aparecimento de dois efeitos físicos contrários e competitivos, não sendo claro, através de uma simples inspeção da solução da equação de Boltzmann qual deles dominará. Voltaremos a discutir estes efeitos após a apresentação da teoria de condução de elétrons em filmes finos.

A secção seguinte é dedicada à apresentação da teoria de condução elétrica em filmes metálicos; resolvemos a equação de Boltzmann para um tempo de relaxação variável e, utilizando o tratamento de Fuchs-Sondheimer, calculamos a condutividade elétrica de um filme fino.

No capítulo III, discutimos brevemente o processo de difusão em meios cristalinos com apresentação de possíveis mecanismos. Nesta mesma secção resolvemos a equação de difusão obtendo assim o perfil de concentração de impurezas em um filme fino, para dois casos distintos.

Em seguida, capítulo IV, evidenciamos a influência das impurezas na condutividade do filme, através de uma relação entre a concentração destas e o tempo de relaxação dos eletrons de condução . Fazemos também uma descrição do método empregado neste estudo.

No capítulo V apresentamos o método numérico empregado na solução da expressão para a condutividade, fazendo uma descrição do programa usado; esta mesma secção contém os resultados finais na forma de curvas resistividade x tempo de difusão, tempo de relaxação x posição, e concentração x posição para os casos gás-filme e dois filmes superpostos.

Na secção de conclusões, capítulo VI, discutimos as limitações do tratamento utilizado, os efeitos mais importantes que aparecem, e as possibilidades de novos trabalhos; como exemplo de aplicações, apresentamos uma proposta de construção de um medidor da concentração de Hidrogênio em um ambiente.

II. CONDUÇÃO DE ELETRONS EM FILMES FINOS

Os resultados da teoria de condutividade elétrica de um metal de acordo com o modelo de um gás de elétrons livres, conforme proposto por Drude, Lorentz e Sommerfeld, podem ser resumidos em:

$$\sigma_o = \frac{ne^2L}{mV_F} \quad \text{II.1}$$

onde

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mV_F}{h}\right)^3 \quad \text{II.2}$$

σ_o = condutividade elétrica

n = número de elétrons livres por unidade de volume

m = massa do elétron

V_F = velocidade dos elétrons na superfície de Fermi

L = caminho livre médio

e = carga do elétron

h = constante de Planck

Este modelo aplica-se satisfatoriamente para um metal monovalente, isotrópico, com somente uma banda de condução. Em metais multivalentes, nos quais os elétrons ocupam mais de uma banda, o modelo pode ainda ser usado como aproximação, mas as grandezas " n " e " m " devem ser entendidas como uma certa média sobre o número de elétrons e as suas massas efetivas, sendo que os valores numéricos destas quantidades não têm um significado físico imediato. Em casos mais complicados, tais como os associados à presença de um campo magnético, o tratamento de elétrons livres (energia proporcional

ao quadro da velocidade) de Sommerfeld é totalmente inadequado, sendo necessária a formulação de um modelo mais elaborado.

A medida que a espessura (d) do metal (filme metálico) é reduzida, tornando-se comparável ao caminho livre médio (L) dos portadores, as fronteiras do filme impõem severas limitações geométricas ao movimento dos elétrons. Os efeitos físicos que aparecem devido a estas limitações são denominados efeitos de tamanho (size effect)

$L \approx d \rightarrow$ size effect

II.3

A relação II.3 pode ser obtida no caso de filmes, quer preparando-os com uma espessura adequada, quer executando medidas a baixas temperaturas (L aumenta com a diminuição da temperatura). A variação destes parâmetros permite o estudo do efeito do tamanho a várias intensidades " k " ($k \equiv d/L$).

II.1. TRATAMENTO DE FUCHS - SONDHEIMER

Este tratamento é uma análise estatística baseada na equação de Boltzmann, cuja finalidade é a obtenção da função de distribuição $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ dos elétrons de condução em um filme fino.

A equação de Boltzmann é obtida levando-se em conta as forças externas bem como o mecanismo de colisão.

Consideremos os portadores que no tempo t têm posições e velocidades no intervalo $d^3r d^3v$, em torno de " \vec{r} " e " \vec{v} ". Em um instante posterior $t' = t + dt$, estes portadores

estarão, devido à influência de uma força externa " \vec{F} ", com posições e velocidades no intervalo $d^3r' d^3v'$, nas proximidades de " \vec{r}' " e " \vec{v}' ".

$$\vec{r}' = \vec{r} + \frac{\vec{F}}{r} dt \quad \text{II.4}$$

$$\vec{v}' = \vec{v} + \frac{\dot{\vec{F}}}{v} dt$$

Considerando também as variações de f devido às colisões $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col.}}$, podemos escrever:

$$f(\vec{r}', \vec{v}', t') d^3r' d^3v' = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col.}} d^3r d^3v dt \quad \text{II.5}$$

Vamos usar a aproximação de um tempo de relaxação, supondo que o termo de colisões depende somente da distância ao equilíbrio, $f - f_0$, e também de \vec{v} , mas somente no valor da velocidade em questão.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col.}} = - \frac{f(v) - f_0(v)}{\tau(v)} \quad \text{II.6}$$

Isto significa que qualquer mudança em $f(v)$ de seu valor de equilíbrio ($f_0(v)$), vai relaxar exponencialmente, com uma constante de tempo $\tau(v)$, na direção do equilíbrio.

A expressão II.5 fica então:

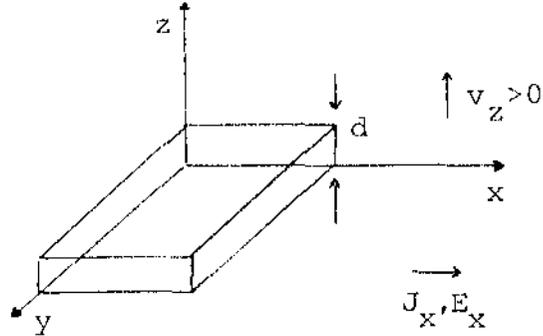
$$f(\vec{r} + \vec{v} dt, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m} dt, t + dt) - f(\vec{r}, \vec{v}, t) = - \frac{f - f_0}{\tau} dt \quad \text{II.7}$$

No caso em que \vec{F} é a força de Lorentz, temos:

$$\frac{-e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_v f + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{II.8}$$

Vamos considerar a situação de um filme metálico de espessura "d" com um campo elétrico aplicado segundo o eixo "x"

FIG. II.1



Escrevendo a função de distribuição na forma

$$f = f_0 + f_1, \quad \text{com } f_1 \ll f_0 \quad \text{II.9}$$

Temos, usando II.8

$$\frac{\partial f_1(\vec{v}, z)}{\partial z} + \frac{f_1(\vec{v}, z)}{\tau v_z} = \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \quad \text{II.10}$$

Quando τ não depende da posição "z" dentro do filme, a solução geral é da forma:

$$f_1(\vec{v}, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(v) \exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad \text{II.11}$$

onde $F(v)$ é determinado pelas condições de contorno nas superfícies do filme.

Para obter a função de distribuição no caso em que o tempo de relaxação varia continuamente através do filme ($\tau = \tau(z)$), vamos resolver primeiramente a equação homogênea em II.10

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau(z)v_z} = 0 \quad \text{II.12}$$

Cuja solução é:

$$f_1 = k \cdot \exp\left(-\int \frac{1}{vz} \frac{dz}{\tau(z)}\right) \quad \text{II.13}$$

Permitindo agora que a constante de integração k dependa de " z " diferenciamos II.13 comparando-a com a expressão original (II.11); podemos obter a solução da equação inhomogênea, (II.10)

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} = \frac{dk(z)}{dz} \exp\left(-\int \frac{1}{vz} \frac{dz}{\tau(z)}\right) - \frac{k(z)}{\tau(z)v_z} \cdot \exp\left(-\int \frac{1}{vz} \frac{dz}{\tau(z)}\right) \quad \text{II.14}$$

O que fornece:

$$\int_0^z dk(z) = \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \int_0^z \exp\left(\frac{1}{vz} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')}\right) dz' \quad \text{II.15}$$

$$f_1(z, v_z) = k(z) \cdot \exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \quad \text{II.16}$$

com $k(z)$ dado por:

$$k(z) = k(0) + \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \int_0^z \exp\left(\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')}\right) dz' \quad \text{II.17}$$

Para que esta solução tenha a mesma forma de II.11, quando reduzida ao caso mais simples de um tempo de relaxação constante, $\tau(z) = \tau = \tau_0$, vamos escrever:

$$k(0) \equiv \frac{eE}{m|v_z|} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} [1 + F(|v_z|)] \quad \text{II.18}$$

onde $k(0)$, ou equivalentemente $F(|v_z|)$ é determinado pelas con-

dições nas fronteiras do filme.

Vamos supor que em cada encontro com a superfície uma fração dos elétrons é espalhada elasticamente, sem perda de energia, com troca de sinal da componente da velocidade ($v_z \rightarrow -v_z$, reflexão especular).

Para levar em consideração a diferente natureza das duas superfícies do filme¹⁰, uma vez que uma delas está em contacto com o substrato ($z=0$), e a outra tem usualmente um gás adsorvido ($z=d$), usaremos parâmetros de especularidade distintos, P em $z=0$ e q em $z=d$.

Definimos as funções $f_1^\pm(z, \pm|v_z|)$, e analogamente, $F^\pm(\pm|v_z|)$, onde o sinal "+" se refere a velocidades positivas na direção z , e "-" às velocidades negativas.

Aplicando as condições de contorno, temos:

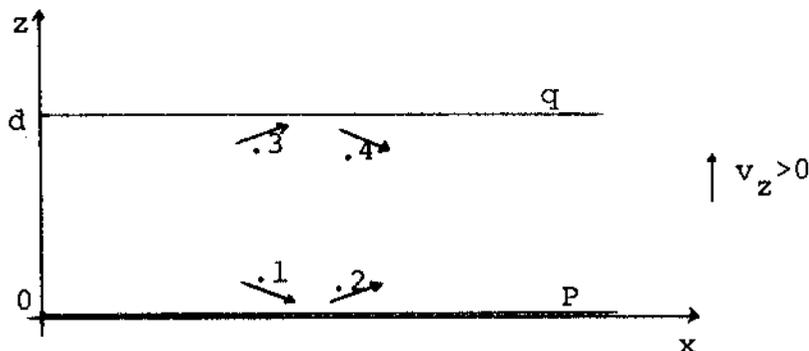


FIG.II.2 - Reflexões nas superfícies - na realidade, os pontos 1 e 2, 3 e 4, são coincidentes

Em $z=0$:

$$f_1^+(\overset{.2}{+|v_z|}, 0) = P f_1^-(\overset{.1}{-|v_z|}, 0) \quad a$$

Em $z=d$

$$f_1^-(\overset{.4}{-|v_z|}, d) = q f_1^+(\overset{.3}{+|v_z|}, d) \quad b \quad \text{II.19}$$

usando II.16, II.17, II.18 e a primeira condição de contorno, II.19.a, temos:

$$1 + F^+ = P(1 + F^-) \quad \text{II.20-a}$$

Analogamente, a segunda condição de contorno (II.19-b) fornece:

$$\begin{aligned} & \frac{eE}{m|v_z|} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F^- \int_0^d \left(\exp\left(-\frac{1}{|v_z|} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) \right) dz' \right] \times \exp\left(\frac{1}{|v_z|} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) = \\ & = q \frac{eE}{m|v_z|} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F^+ + \int_0^d \exp\left(\frac{1}{|v_z|} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) dz' \right] \times \exp\left(-\frac{1}{|v_z|} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \end{aligned}$$

II.20-b

Usando agora II.20-a em II.20-b, juntamente com a definição $G(z) \equiv \frac{1}{|v_z|} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}$, podemos escrever

$$1 + F^- = \frac{\int_0^d \left[\exp(-G(z')) + q \exp(-2G(d)) \exp(G(z')) \right] dz'}{1 - P q \exp(-2G(d))}, \quad v_z < 0$$

II.21-a

$$1 + F^+ = P \frac{\int_0^d \left[\exp(-G(z')) + q \exp(-2G(d)) \exp(G(z')) \right] dz'}{1 - P q \exp(-2G(d))}, \quad v_z > 0$$

II.21-b

A função de distribuição dos elétrons de condução pode então ser escrita, usando II.21, II.18, II.17 e II.16.

Para elétrons que caminham com componente de velocidade na direção positiva do eixo "z", temos:

$$\begin{aligned}
f_1^+(v_z, z) &= \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left\{ (P) \int_0^d \left[\exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) + \right. \right. \\
&+ q \exp\left(-\frac{2}{v_z} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \times \exp\left(+\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) \left. \right] dz' \Big\} / (1 - pq \exp\left(\frac{-2}{v_z} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right)) + \\
&+ \int_0^z \exp\left(\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) dz' \cdot \exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right), \quad v_z > 0; \quad \text{II.22-a}
\end{aligned}$$

E para elétrons com componentes de velocidades na direção $-z$,

$$\begin{aligned}
f_1^-(v_z, z) &= \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left\{ (-) \int_0^d \left[\exp\left(\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) + \right. \right. \\
&+ q \exp\left(\frac{2}{v_z} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \cdot \exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) \left. \right] dz' \Big\} / (1 - pq \exp\left(\frac{2}{v_z} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right)) + \\
&+ \int_0^z \exp\left(\frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) dz' \cdot \exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right), \quad v_z < 0; \quad \text{II.22-b}
\end{aligned}$$

O efeito do tamanho (size effect) é verificado pela dependência das funções de distribuição com a espessura do filme:

$$f_1(z, v_z) = k(z) \exp\left(-\frac{1}{v_z} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \quad \text{II.16}$$

Os efeitos competitivos citados na introdução causados pela inclusão das impurezas ($\tau \rightarrow \tau(z)$), aparecem nas expressões II.22-a e b como o argumento das exponenciais:

$$G(z') \equiv \frac{1}{v_z} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \quad \text{II.23}$$

Conforme dissemos, se por um lado a diminuição do tempo de relaxação tende a aumentar a resistividade, uma vez que os portadores sofrem maior número de colisões por intervalo de tempo, por outro lado isto provoca um aumento do valor da es pes sura re du z ida do filme ($k \equiv d/L$), diminuindo a intensidade do efeito do tamanho.

Na realidade, o que a expressão II.23 faz é computar uma intensidade diferente do efeito do tamanho em cada po si ção "z" do filme, através da somatória de $\frac{dz''}{v_z \tau(z'')}$.

Esta variação do efeito do tamanho através do filme ficará mais evidente após a apresentação da solução numérica para a expressão da condutividade elétrica, sendo nossa intenção neste momento apenas mostrar a sua ocorrência na função de distribuição dos elétrons.

Vamos agora, usando a expressão II.22, calcular a condutividade elétrica de um filme fino.

II.2. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Conhecida a função de distribuição dos elétrons de condução, podemos calcular a densidade de corrente na direção "x", em cada posição "z" do filme:

$$J_x(z) = - 2e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_{\text{esp. velocidades}} d^3v v_x f_1^{\pm} \quad \text{II.24}$$

e para comparações com resultados experimentais, precisamos to mar uma média sobre as densidades de corrente, calculando a con du tiv ida de ef et iva de toda a amostra (σ)

$$\sigma = \frac{1}{Ed} \int_0^d J_x(z) dz \quad \text{II.25}$$

Na integração em II.24, é mais conveniente a utilização de coordenadas polares:

$$v_x = v \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$v_y = v \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$$

$$v_z = v \cos \theta$$

com $0 \leq \phi \leq 2\pi$ e $0 \leq \theta \leq \pi$

E como usamos as funções $f_1^\pm(z, v_z)$ para levar em conta as componentes positivas e negativas da velocidade na direção "z", fazemos a correspondência nos limites de integração angular:

$$f_1^+ \leftrightarrow + |v_z| \rightarrow v_z \rightarrow v \cos \theta, \quad \theta \Big|_0^{\pi/2}$$

$$f_1^- \leftrightarrow - |v_z| \rightarrow -v_z \rightarrow -v \cos \theta, \quad \theta \Big|_{\pi/2}^{\pi}$$

onde o módulo do vetor \vec{v} , v é dado por

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad \text{II.27}$$

escrevendo $\frac{\partial f_0}{\partial v_x}$ em termos de $\frac{\partial f_0}{\partial v}$, temos:

$$\frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x}$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$\therefore \frac{\partial f_0}{\partial v_x} = \frac{\partial f_0}{\partial v} \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad \text{II.28}$$

Substituindo II.22 em II.24, com a transformação

II.28, temos:

$$J_x(z) = \frac{-2e^2 m^2 E}{h^3} \left\{ \int_0^\infty v^2 \frac{\partial f_0}{\partial v} dv \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi d\phi. \right.$$

$$\cdot \int_0^{\pi/2} p \frac{\sin^3 \theta}{\cos \theta} d\theta \left[\int_0^d dz' \left[\exp\left(-\frac{1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) + \right. \right.$$

$$\left. + q \cdot \exp\left(-\frac{2}{v \cos \theta} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) \right] \div$$

$$\div (1-pq \exp\left(\frac{-2}{v \cos \theta} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right)) +$$

$$+ \int_0^z \exp\left(\frac{1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) dz' \cdot \exp\left(\frac{-1}{v \cos \theta} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right) +$$

$$+ \int_{\pi/2}^\pi -1 \cdot \frac{\sin^3 \theta}{\cos \theta} d\theta \left[\int_0^d dz' \left[\exp\left(\frac{1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) + \right. \right.$$

$$\left. + q \exp\left(\frac{2}{v \cos \theta} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \cdot \exp\left(\frac{-1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) \right] \div$$

$$\div (1-pq \cdot \exp\left(\frac{2}{v \cos \theta} \int_0^d \frac{dz'}{\tau(z')}\right))$$

$$+ \int_0^z \exp\left(\frac{1}{v \cos \theta} \int_0^{z'} \frac{dz''}{\tau(z'')} \right) dz' \cdot \exp\left(\frac{-1}{v \cos \theta} \int_0^z \frac{dz'}{\tau(z')}\right) \}$$

É importante observar que os dois termos que aparecem integrados sobre dz' ($\int_0^d dz' [\]$) na expressão II.29, um multiplicado por "P" e o outro por "-1", tornam-se iguais quando agrupados em um mesmo intervalo de integração para θ .

A integração sobre ϕ é trivial, bem como a sobre v , uma vez que:

$$\int_0^{\infty} dv v^2 \Psi(v) \frac{\partial f_0}{\partial v} = v_F^2 \Psi(v_F) \quad \text{II.30}$$

A relação II.30 evidencia a contribuição somente dos elétrons com velocidades muito próximas da Fermi.

A expressão que usaremos para o tempo de relaxação (c. ref. capítulo IV) é:

$$\tau(z) = \frac{\tau_0}{1 + A \cdot c(z)}$$

onde τ_0 é o tempo de relaxação do filme puro, $c(z)$ a concentração na posição "z", e "A" uma constante característica do sistema em estudo.

Definindo

$$g(z) \equiv 1 + A \cdot c(z) \quad \text{II.31-a}$$

e portanto

$$\frac{1}{\tau(z)} = \frac{g(z)}{\tau_0} \quad \text{II.31-b}$$

e lembrando ainda que

$$L = \tau_0 v_F \quad \text{II.32}$$

é o caminho livre médio dos elétrons no filme puro, vamos tro -

car os limites de integração angular de $\pi/2$ a π para "o" a $\pi/2$ em II.29, e usando também II.30 e II.31-b, podemos escrever a densidade de corrente:

$$\begin{aligned}
 J_x(z) = & \frac{2\pi e^2 m^2 v_F^2}{h^3} E \int_0^{\pi/2} \frac{\text{sen}^3 \theta}{\cos \theta} d\theta \left\{ \int_0^d dz' \left[\right. \right. \\
 & \left. \left. \left[\exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] + q \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z') \right] \times \right. \\
 & \left. \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] / (1-pq \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z')) \times \\
 & \times \left(p \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') + \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') \right) + \\
 & + \int_0^z \left[\exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] \cdot \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') - \\
 & - \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \cdot \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') \right] dz' \} \quad \text{II.33}
 \end{aligned}$$

Usando II.1 e II.2 para escrever o fator constante que aparece em II.33 em termos da condutividade do Bulk (σ_0), a condutividade do filme é então:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma}{\sigma_0} = & \frac{3}{4Ld} \int_0^{\pi/2} \frac{\text{sen}^3 \theta}{\cos \theta} d\theta \int_0^d dz \left\{ \int_0^d dz' \left[\exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] + \right. \\
 & + q \cdot \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z') \cdot \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] \div \\
 & \div (1-pq \cdot \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z')) \times
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times (P \cdot \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') + \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z')) + \\
& + \int_0^z \left[\exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \cdot \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') - \right. \\
& \left. - \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \cdot \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') \right] dz' \quad \text{II.34}
\end{aligned}$$

Pode-se mostrar que esta expressão se reduz ao caso apresentado por Lucas¹⁰, quando feitas as simplificações necessárias, para efeito de comparação apresentamos somente o resultado final.

Fazendo com que o tempo de relaxação seja constante através do filme, mas considerando a diferente natureza das superfícies, manifestadas através dos parâmetros de especularidade "P" e "q", Temos de II.34

$$P \neq q, \tau(z) \rightarrow \tau_0 \rightarrow g(z') = 1$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{4} \frac{L}{d} \int_0^{\pi/2} \text{sen}^3 \theta \cos \theta \left[\frac{(1 - \exp(-d/L \cos \theta))}{1 - pq \exp(-2d/L \cos \theta)} \right] \times$$

$$\times (2 - p - q + (p+q-2pq) \exp(-d/L \cos \theta)) d\theta \quad \text{II.35}$$

A expressão II.34 pode ser integrada, restando ainda, todavia, o conhecimento da função $g(z')$, que é obtida através da solução da equação de difusão.

Desta forma, na secção seguinte apresentamos a solução da equação de difusão para dois casos distintos, obtendo as correspondentes funções $g(z')$, o que nos permitirá calcular a condutividade elétrica do filme quando este apresenta uma distribuição de impurezas.

III. DIFUSÃO

O estudo do processo de difusão procura estabelecer relações entre entidades microscópicas tais como separações atômicas, frequência de pulso, etc., com quantidades macroscópicas que são efetivamente medidas (p.ex., o coeficiente de difusão).

Isto faz com que o problema não seja simplesmente o de avaliar quão rapidamente um sistema se homogeniza, mas transforma-se em uma ferramenta para o estudo dos processos atômicos envolvidos em uma série de reações em sólidos, ao estudo de defeitos, possibilitando mesmo uma maior compreensão das interações entre os átomos propriamente ditos.

Não é nossa intenção neste trabalho deduzir relações entre quantidades micro e macroscópicas, mas simplesmente obter o perfil de concentração de impurezas em um filme fino através da solução da equação de difusão, relacionando-o com medidas de resistividade. Estamos relacionando portanto duas entidades macroscópicas, ou seja, o coeficiente de difusão (D) e a condutividade elétrica (σ). (É claro todavia que isso, em última análise, envolve relações entre entidades microscópicas ou semi-microscópicas como a frequência de pulso (ω) e a densidade de corrente ($J_x(z)$). Assim sendo, limitamo-nos a listar os principais mecanismos que dão origem à difusão em sólidos cristalinos, e à resolução da equação de Fick.

É conveniente ressaltar ainda, que trataremos o caso de um cristal isotrópico, no limite de baixa concentração de impurezas; isto está associado à expressão proposta para

o tempo de relaxação - capítulo IV. Assim, o coeficiente de difusão é considerado constante (com relação à concentração de impurezas), e não depende da direção no cristal.

III.1. MECANISMOS DE DIFUSÃO

a. Intersticial direto

Um átomo difunde-se intersticialmente quando passa de um local intersticial a outro, sem deslocar permanentemente qualquer átomo da rede.

A barreira para este processo é ditada pela distorção (afastamento momentâneo dos átomos da rede) necessária à abertura de um canal que dê passagem ao átomo. O problema básico para o cálculo da frequência de pulo é então saber quão frequentemente esta barreira é vencida.

Este processo é dominante quando os átomos em difusão são menores que os da rede, de tal forma que a distorção não seja muito grande; ocorre frequentemente em ligas nas quais os átomos do soluto ocupam posição intersticial (p.ex., carbono em ferro)¹¹.

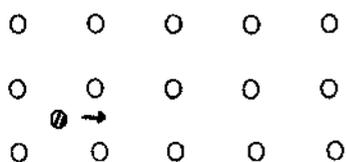


Fig. III.1 - Mecanismo Intersticial direto

b. Vacancias

Em todo cristal, alguns pontos da rede estão vazios, constituindo as vacancias. Quando um átomo adjacente (em posição substitucional) pula para um destes pontos, diz-se que ele difundiu-se pelo mecanismo de vacancias. Como exemplo clássico deste processo, podemos citar a difusão de zinco em cobre (estudo original de Kinkerdall)¹²

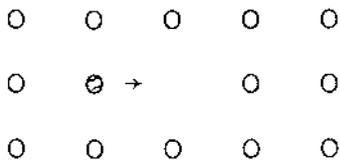
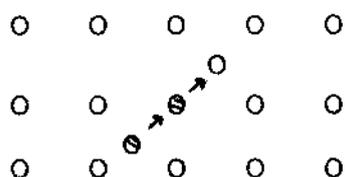


Fig. III.2 - Mecanismo de vacancia

c. Intersticial indireto

Este mecanismo ocorre quando o átomo em difusão é aproximadamente do tamanho dos da rede cristalina e está ocupando uma posição intersticial. Neste caso, ele não deve passar a outra posição intersticial, pois isto provocaria uma distorção muito grande. O átomo então empurra um de seus vizinhos mais próximos para uma posição intersticial e ocupa o lugar que foi deixado vago.

É dominante na difusão de prata em brometo de prata¹³.

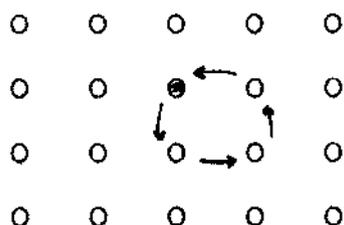


III.3 - Mecanismo intersticial indireto

d. Rotação de mais de dois átomos

A distorção provocada pela troca simultânea de três ou quatro átomos é menor que a simples troca de dois. Este mecanismo não é comum, mas foi introduzido para explicar anomalias¹⁴ no coeficiente de difusão de alguns metais do tipo bcc.

É provável sua ocorrência na autodifusão de sódio, o qual apresenta uma estrutura bem aberta.



III.4 - Rotação de 4 átomos

Em termos deste trabalho, o mecanismo intersticial direto é esperado no caso de difusão de um gás em filmes metálicos (p.ex., Hidrogênio em Paládio), e a difusão por vacâncias poderá ocorrer no sistema de dois filmes superpostos, dependendo dos materiais em questão.

Na secção seguinte apresentamos a solução geral da

equação de difusão, obtida através do método de separação de variáveis; isto nos permitirá calcular o perfil de concentração de impurezas, para os dois casos acima citados.

III.2. EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

Em 1855, Adolf Fick, fazendo uma analogia com o formalismo matemático empregado alguns anos atrás (1822) por Fourier, para explicar a condução de calor, apresentou a hipótese de que a taxa (F) de transferência de uma substância através de uma secção reta de área unitária, é proporcional ao gradiente de concentração (C(z)) medido normalmente (eixo z) à esta área:

$$F = - D \frac{\partial C(z)}{\partial z} \quad \text{III.1}$$

onde D é o coeficiente de difusão.

Se a concentração em algum ponto (z) está variando com o tempo (estado não estacionário), a expressão III.1 (1a. Lei de Fick) ainda é válida, mas não está em uma forma conveniente para ser usada.

Uma maneira melhor de se escrever a equação de difusão é obtida através de um balanço de material; isto conduz à segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad \text{III.2}$$

E para um coeficiente de difusão independente da posição z, temos:

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad \text{III.3}$$

A solução geral desta equação pode ser obtida pelo método de separação de variáveis; fazendo então a substituição

$$C(z,t) = Z(z) \cdot T(t)$$

e usando III.3, temos:

$$T(t) = T(0) \exp(-\lambda_n^2 D t)$$

e

$$Z(z) = \sum_{n=0}^{\infty} (A'_n \cos \lambda_n z + B'_n \text{sen } \lambda_n z)$$

fornecendo a solução geral:

$$C(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \{ (A_n \cos(\lambda_n z) + B_n \text{sen}(\lambda_n z)) \cdot \exp(-\lambda_n^2 D t) \} \quad \text{III.4}$$

onde os A_n , B_n e λ_n são determinados pelas condições de contorno de cada caso particular.

A seguir apresentamos os cálculos de concentração de impurezas quando estas são provenientes de um gás adsorvido na superfície do filme.

III.3. SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO

1. Sistema gás-filme

A figura III.5 representa um gás na superfície $z=0$ de um filme fino. Estamos considerando o substrato a partir de $z=d$.

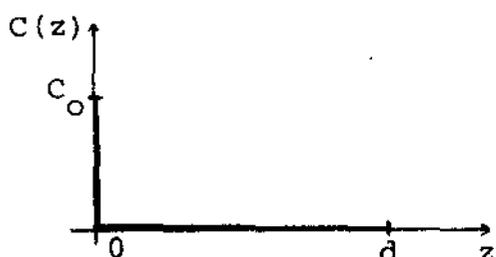


FIG.III.5-Sistema gás/filme ($t=0$)

As condições de contorno neste caso são:

$$1^\circ - C = 0, \quad 0 < z < d, \quad \text{em } t=0 - \text{condição inicial}$$

$$2^\circ - C = C_0, \quad z=0$$

} $t > 0$

$$3^\circ - \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad z=d$$

Vamos aplicar estas condições à solução da equação de difusão III.4. A 2a. condição de contorno assume que a quantidade de gás é muito grande, sendo constante a sua concentração na superfície do filme, independente da quantidade que nele penetra.

Usando esta segunda condição, temos:

$$C(0,t) = C_0 = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad \text{III.5}$$

$$C_0 = B_0 e^{-\lambda_0^2 Dt} + B_1 e^{-\lambda_1^2 Dt} + \dots + B_j e^{-\lambda_j^2 Dt}$$

∴

$$C_0 = B_0 \text{ e } \lambda_0 = 0, \text{ com } B_j = 0 \text{ para } j \neq 0$$

Assim, podemos escrever:

$$C(z, t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \operatorname{sen}(\lambda_n z) \exp(-\lambda_n^2 D_0 t) \quad \text{III.6}$$

A 3a. condição fornece:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=d} = 0 = \sum_{n=1}^{\infty} \{\lambda_n A_n \cos(\lambda_n d) \exp(-\lambda_n^2 D_0 t)\} \quad \text{III.7}$$

Como A_n deve ser diferente de zero, temos:

$$\lambda_n d = \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \dots, n\pi/2$$

$$n = 1, 3, 5, \dots \quad n = 2k+1; \quad k = 0, 1, 2, \dots; \quad k = \frac{n-1}{2}$$

$$\lambda_n = n \frac{\pi}{2d} \rightarrow \lambda_{2k+1} = (k+1/2) \pi/d$$

assim,

$$C(z, t) = C_0 + \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k+1} \operatorname{sen}\left(\frac{(k+1/2)\pi z}{d}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(k+1/2)^2 \pi^2}{d^2} D_0 t\right)$$

III.9

Usando agora a condição inicial, temos:

$$C(z, 0) = 0 = C_0 + \sum_{k=0}^{\infty} A_{2k+1} \operatorname{sen}\left[\frac{(k+1/2)\pi z}{d}\right], \quad 0 < z \leq d \quad \text{III.10}$$

Multiplicando esta última relação por $\operatorname{sen}\left[\frac{(m+1/2)\pi z}{d}\right]$,

e integrando no intervalo $[0, d]$, ficamos somente com o termo $m=k$:

$$C_o \cdot \int_0^d dz \operatorname{sen} \left[\frac{(m+1/2)\pi z}{d} \right] = \frac{dC_o}{(m+1/2)\pi} = -\sum_{k=0}^{\infty} A_{2k+1} \int_0^d dz \{ \operatorname{sen} \left[\frac{(k+1/2)\pi z}{d} \right] \}.$$

$$\cdot \operatorname{sen} \left[\frac{(m+1/2)\pi z}{d} \right] \} = -A_{2m+1} \int_0^d dz \operatorname{sen}^2 \left[\frac{(m+1/2)\pi z}{d} \right] = -\frac{A_{2m+1} d}{2}$$

III.11

\therefore , temos:

$$A_{2m+1} = -\frac{2C_o}{(m+1/2)\pi}, \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

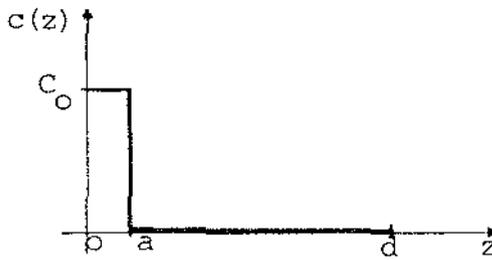
A expressão final para a concentração de impurezas de um gás dentro do filme é então:

$$C(z,t) = C_o \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n+1/2} \left\{ \operatorname{sen} \left[\frac{(n+1/2)\pi z}{d} \right] \cdot \exp \left(-\frac{(n+1/2)^2 \pi^2}{d^2} D t \right) \right\} \right\}$$

III.12

2. Sistema Filme A - Filme B

Vamos considerar o caso de dois filmes superpostos de espessura "a" e "d", com $a \ll d$, de tal forma a impedir que o filme das impurezas (espessura "a") apresente contribuição significativa para a condutividade do sistema. Assumimos que os átomos de B não se difundem em A (ou o coeficiente de difusão é representativo dos dois sistemas). A figura abaixo mostra o perfil de concentração inicial ($t=0$).



augmentar

FIG.III.6 - Sistema Filme A/Filme B ($t=0$)

As condições de contorno são:

$$1^\circ - C(z,0) = \begin{cases} 0, & a < z \leq d \\ C_0, & 0 \leq z \leq a \end{cases} \quad \text{em } t=0, \text{ condição inicial}$$

$$2^\circ - \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad t \geq 0$$

$$3^\circ - \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=d} = 0 \quad t \geq 0$$

Vamos primeiramente resolver o caso estacionário

a. Solução estacionária

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = \text{constante}$$

\therefore

$$C(z) = C(0) + C_1 z \quad \text{III.13}$$

Aplicando qualquer das duas últimas condições de contorno, temos:

$$C_1 = 0, \rightarrow C(z) = C(0) = C_{est}$$

Devido à conservação da massa devemos impor:

$$\int_0^d C_{est} dz = \int_0^d F(z) dz \quad \text{com} \quad F(z) \equiv \begin{cases} C_0, & 0 < z \leq a \\ 0, & z > a \end{cases} \quad \text{III.14}$$

isto fornece:

$$C_{est} = \frac{1}{d} \int_0^d F(z) dz = \frac{1}{d} \left\{ \int_0^a C_0 dz + \int_a^d 0 \cdot dz \right\}$$

$$C_{est} = C_0 \frac{a}{d} \quad \text{III.15}$$

b. Solução não estacionária

A solução geral para o caso não estacionário ($\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$) é dada por III.4. Aplicando a 2a. condição de contorno a esta expressão, temos:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ B_n \lambda_n \exp(-\lambda_n^2 D t) \} = 0 \quad \rightarrow \quad B_n = 0 \quad \text{III.16}$$

A 3a. condição permite determinar os λ_n

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{ A_n \lambda_n \text{sen}(\lambda_n d) \exp(-\lambda_n^2 D t) \} = 0 \quad \text{III.17}$$

Para $A_n \neq 0$, temos:

$$\lambda_n = n \frac{\pi}{d}$$

Somando a solução estacionária à solução obtida pelo método de separação de variáveis, temos:

$$C(z,t) = C_{est} + C_{s.v}(z,t)$$

∴

$$C(z,t) = C_0 \frac{a}{d} + \sum_{n=1}^{\infty} \{A_n \cos\left(\frac{n\pi z}{d}\right) \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{d^2} D t\right)\} \quad \text{III.19}$$

Usando agora a condição inicial, e a ortogonalidade da função $\cos\left(\frac{n\pi}{d}z\right)$ no intervalo $[0,d]$, podemos determinar os A_n .

$$C(z,0) = C_0 \frac{a}{d} + \sum_n A_n \cos\left(\frac{n\pi}{d}z\right) \quad \text{III.20}$$

Integrando entre "0" e "d" após multiplicação por $\cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right)$, ficamos somente com o termo $m = n$

$$\int_0^d C(z,0) \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz = \int_0^d C_0 \frac{a}{d} \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz + A_m \int_0^d \cos^2\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz \quad \text{III.21}$$

Mas da condição inicial, temos:

$$\int_0^d \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) \cdot C(z,0) dz = \int_0^a C_0 \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz + \int_a^d 0 \cdot \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz$$

∴

$$\int_0^d \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) \cdot C(z,0) dz = C_0 \int_0^a \cos\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz = C_0 \frac{d}{m\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{d}a\right) \quad \text{III.22}$$

Assim, a expressão III.21 fica sendo:

$$C_0 \frac{d}{m\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{d}a\right) = 0 + A_m \int_0^d \cos^2\left(\frac{m\pi}{d}z\right) dz = A_m \frac{d}{2} \quad \text{III.23}$$

∴

$$A_m = \frac{2C_0}{m\pi} \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi}{d}a\right) \quad \text{III.24}$$

A concentração das impurezas do filme-A, dentro do filme-B é então:

$$C(z,t) = C_0 \left\{ \frac{a}{d} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{d}a\right) \cos\left(\frac{n\pi}{d}z\right) \cdot \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{d^2} D t\right) \right] \right\} \quad \text{III.25}$$

Convém salientar que esta solução se aplica a dois casos distintos:

1º) O filme A é composto do mesmo material que B, mas tem inicialmente uma concentração de impurezas ($C=C_0$, $0 \leq z \leq a$, $t=0$).

Neste caso, a condutividade é calculada para todo o filme (de 0 a d), já que não existe nenhum significado em calcular σ a partir de $z=a$ (somente a concentração de impurezas está mudando com o tempo, o que provocará um aumento na resistividade do filme, pois uma parte maior deste irá conter impurezas para $t>0$).

2º) O filme A é um material diferente de B, e as impurezas são constituídas pelos átomos de A dentro do filme resultante, feito de "A" e "B".

Se quizessemos eliminar a presença do filme A no cálculo da condutividade do sistema (A e B) seria difícil. No início ($t=0$) é fácil, pois a fronteira de separação é bem definida ($z=a$); mas com o passar do tempo, "A" penetra em

"B" e não podemos definir os limites da integral para a con
dutividade.

Todavia, em termos experimentais devemos pensar sempre na resistividade do conjunto ("A" e "B") e mesmo este 2º caso não constitui problema, desde que sejam satisfeitas certas condições de validade do modelo empregado:

Com relação ao primeiro caso, a concentração de impurezas de
ve ser baixa (na maioria dos casos, $C_0 < 5 \text{ AT\%}$) e quanto
ao 2º, a espessura do filme A deve ser desprezível
($a \ll d$, 1% ou 2%).

IV. TEMPO DE RELAXAÇÃO - DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Até aqui limitamo-nos a apresentar a solução da equação de Boltzmann para um tempo de relaxação variável, e as soluções da equação de difusão, nada tendo sido afirmado de concreto acerca da associação de medidas de resistividade com o processo de difusão.

Assim, nesta secção, vamos mostrar a influência das impurezas na condutividade do filme, obtendo uma dependência do tempo de relaxação com a concentração destas.

Além disto, apresentamos um esquema do método empregado neste estudo, procurando com isto tornar simples o entendimento das equações deduzidas nos capítulos anteriores.

i. Tempo de relaxação variável

Os resultados experimentais existentes na literatura^{15,16} indicam que, no limite de baixa concentração de impurezas, a variação de resistividade apresenta uma dependência linear com a concentração:

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \quad \text{IV.1}$$

com

$$\Delta\rho \propto C \quad \text{IV.2}$$

A expressão IV.1 é a regra de Mathiessen, mostrando que as impurezas simplesmente adicionam um termo resisti-

vo independente aos outros ($\rho_0 = \rho_{\text{fonons}} + \rho_{\text{defeitos}}$) já existentes.

Usando princípios elementares, e a evidência experimental expressa por IV.1 e IV.2, podemos associar a influência das impurezas ao tempo de relaxação:

De II.1, temos

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{IV.3}$$

onde $\tau = L V_F$

E a resistividade fica sendo:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad \text{IV.4}$$

É razoável supor que a variação da resistividade com a concentração de impurezas seja devido à uma dependência do tempo de relaxação com estas, já que os demais parâmetros de IV.4 não podem depender da concentração. (As impurezas são consideradas somente como centros de espalhamento, fornecendo o mesmo número de elétrons que os átomos da rede. Isto elimina uma contribuição adicional para o número de elétrons livres por unidade de volume (n)).

Usando IV.4, a condutividade do material puro é:

$$\rho_0 = \frac{m}{ne^2\tau_0} \quad \text{IV.5}$$

e após a inclusão de impurezas,

$$\rho = \rho(c(z)) = \frac{m}{ne^2\tau(c(z))} \quad \text{IV.6}$$

De IV.1 e IV.2, temos:

$$\Delta\rho \propto C + \Delta\rho = \lambda C(z)$$

$$\rho(c(z)) = \rho_0 + \Delta\rho = \rho_0 + \lambda C(z) = \rho_0 \left(1 + \frac{\lambda}{\rho_0} C(z)\right)$$

$$\rho(c(z)) = \rho_0 (1 + AC(z)) \quad \text{IV.7}$$

onde definimos:

$$A \equiv \frac{\lambda}{\rho_0}$$

substituindo IV.5 e IV.6 em IV.7, temos:

$$\frac{m}{ne^{2\tau}(c(z))} = \frac{m}{ne^{2\tau_0}} (1 + AC(z)) \quad \text{IV.8}$$

assim, o tempo de relaxação é definido localmente através da relação:

$$\tau(C(z)) = \frac{\tau_0}{(1 + AC(z))} \quad \text{IV.9}$$

sendo "A" uma constante característica do sistema em estudo.

Esta última expressão (IV.9) é a relação que une as medidas de resistividade com o processo de difusão. Ela leva em conta a influência das impurezas.

A determinação da constante "A" é feita expandindo-se a resistividade em torno do ponto ρ_0

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial\rho}{\partial C} \Delta C \quad \text{IV.10}$$

$$\Delta C = C(z) - C_{\text{inicial}} = C(z), \quad \text{IV.11}$$

uma vez que consideramos o material inicialmente puro.

Então,

$$\Delta \rho = \lambda C(z) = \rho - \rho_0 = \frac{\partial \rho}{\partial C} c(z) \quad \text{IV.12}$$

$$\therefore \lambda = \frac{\partial \rho}{\partial C} \quad \text{IV.13}$$

e a constante "A",

$$A = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial C} \quad \text{IV.14}$$

$$[A] = [\text{concentração}]^{-1}$$

"A" pode então ser obtido a partir da curva ρ x c para materiais espessos (Bulk).

Assim, a influência das impurezas na variação da condutividade elétrica é incluída diretamente na equação de Boltzmann, por intermédio de um tempo de relaxação variável (IV.9).

ii. Descrição do método

Embora no capítulo I (Introdução) já tenha sido mencionada a idéia central deste estudo, bem como o procedimento a ser seguido, julgamos conveniente nesta oportunidade sintetizar o método empregado, o qual pode agora ser melhor compreendido, uma vez que as soluções da equação de Boltzmann (Cap.II) e de difusão (Cap.III) já foram apresentadas, assim

como a inter-relação entre os processos de condução elétrica e o de difusão (Cap. IV.i).

A idéia básica deste trabalho reside no fato de incluirmos a perturbação causada pelas impurezas diretamente no tempo de relaxação:

$$\vec{\nabla}_z C(z) \neq 0 \rightarrow \tau = \tau(z)$$

Feita esta associação, o método consiste em seguir as seguintes etapas:

1. Resolver a equação de difusão:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \rightarrow c = c(z, t)$$

2. Associar um tempo de relaxação ao resultado obtido em 1

$$\tau(z) = \tau_0 \cdot (1 + AC(z))^{-1}$$

3. Resolver a equação de Boltzmann para este $\tau(z)$

$$f_1 = k(z) \cdot \exp\left(\frac{-1}{v_z} \int_0^z dz' / \tau(z')\right)$$

4. Usar este resultado para calcular a densidade de corrente,

$$J_x(z) = \text{cte.} \int \int \int d^3V v_x f_1,$$

o que permite determinar (por métodos numéricos) a condutividade elétrica:

$$\sigma = \frac{1}{Ed} \int_0^d J_x(z) dz$$

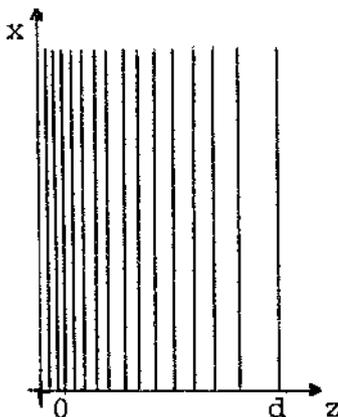
Este procedimento está esquematizado na Fig. IV.1.

Na primeira parte desta figura (Fig. IV.1.a), mostramos um filme fino com um gradiente de concentração na direção z . As impurezas difundem-se à partir da superfície $z=0$, sendo " C_0 " a sua concentração neste plano.

A Fig. IV.1.b representa o perfil de concentração após um tempo $t>0$. Ela é a solução da equação de difusão para o sistema particular da Fig. IV.1.a (Eq. III.12 ou Eq. III.25).

Para passar da Fig. IV.1.b à Fig. IV.1.c, associamos um tempo de relaxação à concentração de impurezas, e resolvemos a equação de Boltzmann para este tempo de relaxação variável, obtendo a função de distribuição dos elétrons de condução $f_1(z, V_z)$. A Fig. IV.1.c é a integral sobre o espaço de velocidades da função $f_1(z, V_z)$ (Eq. II.22), fornecendo a densidade de corrente na direção x , em cada posição z do filme, $J_x(z)$ (Eq. II.33).

Nesta figura, a área sob a curva é a condutividade elétrica σ (Eq. II.34). Para efeito de comparação apresentamos também o caso de um filme puro (Eq. II.35).



a

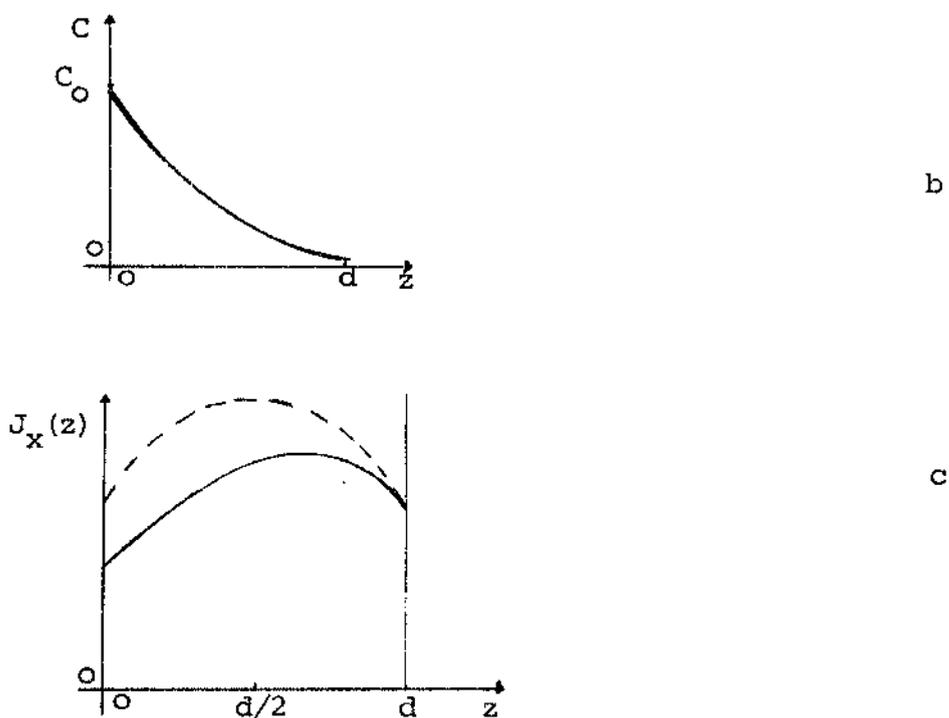


FIG. IV.1

a) Filme fino contendo um gradiente de concentração de impurezas - b) perfil de concentração - c) densidade de corrente através do filme e a correspondente condutividade elétrica (área sob a curva). Para efeito de comparação, é mostrado também o caso do filme puro(-----)

Uma análise desta última figura é difícil, uma vez que a densidade de corrente é uma quantidade que não é efetivamente medida, não sendo possível uma comparação com resultados experimentais; nossas considerações são portanto qualitativas.

Nas proximidades do plano $z = 0$, a concentração de impurezas é alta, sendo máximo o espalhamento de elétrons por parte destas; somado a isto, a presença da superfície conduz a um outro fator de espalhamento. Assim, o menor valor

da densidade de corrente é encontrado nesta região ($z=0$).

É preciso lembrar, ainda, que as colisões com as superfícies dependem não somente das posições dos elétrons dentro do filme, mas também da direção da velocidade destes elétrons; desta forma em $z=0$, apenas elétrons com velocidades $V_z > 0$ irão contribuir para a condutividade. (Estamos considerando as superfícies perfeitamente inelásticas ($p=q=0$). Isto todavia não altera substancialmente o argumento apresentado (de que $J_x(z)$ é mínimo em $z=0$)). O inverso ocorre em $z=d$ ($V_z < 0$).

Caminhando para o centro do filme, a densidade de corrente cresce devido à menor influência das superfícies e também ao decréscimo na concentração de impurezas. O máximo de $J_x(z)$ está deslocado para a direita do centro do filme, na curva obtida quando $\tau = \tau(z)$, sendo este efeito causado pelo gradiente de concentração presente neste caso.

À medida em que decorre o processo de difusão, o ponto de máximo tende a voltar para o centro do filme, coincidindo com este quando a concentração se torna uniforme através da amostra.

Aproximando-se da superfície $z=d$, a densidade de corrente diminui devido à presença da superfície. No caso apresentado ($C(z=d)=0$) $J_x(z)$ tende ao valor correspondente à amostra pura.

Na secção seguinte apresentamos a solução numérica da expressão para a condutividade (Eq.II.34). Como a densidade de corrente não é mensurável, não nos preocupamos em seguir a ordem natural das equações (obter $f_1(z, V_z) + J_x(z) + \sigma$), mas sim com a sequência mais simples em termos de computador.

V. MÉTODOS NUMÉRICOS E RESULTADOS

Nesta secção descrevemos o método numérico empregado na solução da expressão para a condutividade elétrica, através da apresentação do diagrama de blocos do programa. Mostramos e comentamos também alguns resultados obtidos.

V.1. DESCRIÇÃO DO PROGRAMA

Para facilitar a compreensão do diagrama de blocos, reapresentamos a expressão para a condutividade elétrica (eq. II.34).

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma}{\sigma_0} = & \frac{3}{4Ld} \int_0^{\pi/2} \frac{\text{sen}^3 \theta}{\cos \theta} d\theta \int_0^d dz \left\{ \int_0^d dz' \left[\exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] + \right. \\
 & + q \cdot \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z') \cdot \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \left. \right] \div \\
 & \div (1 - Pq \exp\left(\frac{-2}{L \cos \theta}\right) \int_0^d dz' g(z')) \cdot (P \cdot \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z')) + \\
 & + \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') + \int_0^z \left[\exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \right] \times \\
 & \times \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') - \exp\left(\frac{-1}{L \cos \theta}\right) \int_0^{z'} dz'' g(z'') \times \\
 & \times \exp\left(\frac{1}{L \cos \theta}\right) \int_0^z dz' g(z') \left. \right] dz'
 \end{aligned}$$

Sendo $g(z)$ dado por:

$$g(z) = \frac{\tau_0}{\tau(z)} = 1 + A.C(z) \quad \text{II.31}$$

Definimos então os termos que aparecem em II.34 e que serão usados no programa:

$$\text{I} - G(Iz) \equiv \frac{1}{L} \int_0^z g(z') dz' , \quad G(Iz1) \equiv \frac{1}{L} \int_0^z g(z'') dz''$$

$$\text{II} - \text{EXCTE}(J) \equiv \exp\left(\frac{-2.G(Iz=d)}{\cos \theta}\right)$$

$$\text{III} - \text{CTE}(J) \equiv \int_0^d dz' \left[\exp\left(\frac{-G(Iz)}{\cos \theta}\right) + q \cdot \text{EXCTE}(J) \cdot \exp\left(\frac{G(Iz)}{\cos \theta}\right) \right] /$$

$$/(1-Pq \text{EXCTE}(J))$$

$$\text{IV} - \text{FTETA}(Iz) \equiv \int_0^z dz' \left\{ \exp\left(\frac{G(Iz1)-G(Iz)}{\cos \theta}\right) - \exp\left(-\frac{G(Iz1)-G(Iz)}{\cos \theta}\right) \right\}$$

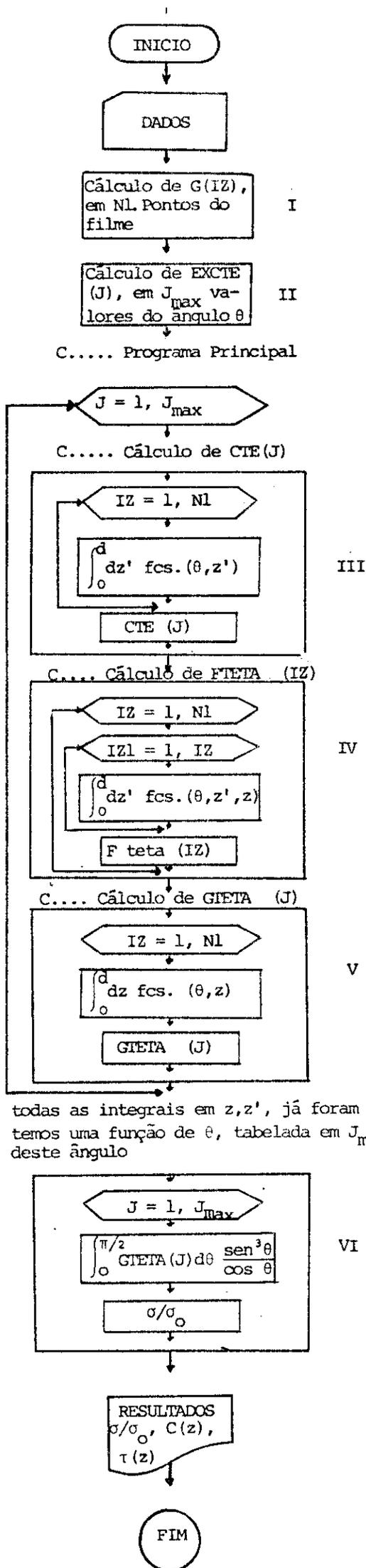
$$\text{V} - \text{GTETA}(J) \equiv \int_0^d dz \left\{ \text{CTE}(J) \cdot \left(P \cdot \exp\left(\frac{-G(Iz)}{\cos \theta}\right) + \exp\left(\frac{G(Iz)}{\cos \theta}\right) \right) + \right.$$

$$\left. + \text{FTETA}(Iz) \right\}$$

E a condutividade é então:

$$\text{VI} - \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4Ld} \int_0^{\pi/2} \frac{\text{sen}^3 \theta}{\cos \theta} \text{GTETA}(J) d\theta$$

A seguir apresentamos um esquema do programa.



V.2. COMENTÁRIOS SOBRE O PROGRAMA

Embora o diagrama de blocos possa dar uma idéia geral do programa, julgamos necessário ressaltar alguns pontos sobre seu funcionamento.

Na primeira etapa (I,II), calculamos uma série de valores dos termos $G(IZ)$ e $EXCTE(J)$, os quais serão usados frequentemente no programa principal. Como esta parte constitui uma subrotina praticamente independente, este mesmo programa pode ser usado para o cálculo de casos mais complicados, que incluem soluções da equação de difusão levando-se em conta a existência de grãos no filme, bastando para isso utilizar uma apropriada função $g(z)=1+AC(z)$ (toda a informação do processo de difusão está contida em $G(IZ)$).

De posse destes valores, entramos em um "Do Loop" para o ângulo $\theta(J)$, que calcula todas as integrais da expressão II.34, exceto a mais externa. A saída deste "DO" fornece uma tabela de valores de uma função somente do ângulo θ , $GTETA(J)$, que após integração (VI) conduz à condutividade elétrica.

Utilizamos precisão dupla em todos os cálculos, uma vez que quantidades muito próximas são comparadas entre si; as integrações são feitas através de um método elementar.

O maior problema ocorre no final do intervalo angular ($\theta \rightarrow \pi/2$, $\cos \theta \rightarrow 0$), quando várias funções calculadas tendem a valores muito grandes ou muito próximos de zero, fugindo dos limites do computador ($\approx \pm 1 \times 10^{39}$, $\approx 1 \times 10^{-39}$). É necessário então dividir ou multiplicar por um fator constante para que se possa chegar suficientemente próximo de 90° , sem

perigos de "overflow" e "underflow". As dificuldades crescem com o aumento de $k(k=d/L)$, sendo que o final do intervalo angular deve ser ajustado para cada valor deste parâmetro.

Como a função $GTETA(J)$, a última a ser calculada, varia pouco durante grande parte do intervalo angular, mas decresce rapidamente nas vizinhanças de $\pi/2$, utilizamos um passo relativamente grande até 89° , e reduzimos o incremento em θ na região $89^\circ < \theta < 90^\circ$; com este refinamento, alcançamos uma boa precisão em um tempo de computação (CPU) pequeno.

Verificamos a concordância com resultados já publicados^{2,10} fazendo o tempo de difusão (t) igual a zero, o que reduz $\tau(z)$ a $\tau_0 (g(z)+1)$. Outro modo de provocar esta redução é anular diretamente $C(z)$ fazendo $C_0 = 0$ (p.ex., Eq.III.12); os resultados obtidos nos dois casos são muito próximos. Efeituando-se estes testes para vários valores de $k=d/L$, e algumas combinações dos parâmetros de specularidade, (p,q) asseguramo-nos da validade dos cálculos quando efetivamente ocorre difusão ($t>0$).

Um outro tipo de teste é conseguido variando-se descontinuamente o tempo de relaxação τ (e conseqüentemente também a concentração) através do filme, e calcular a resistividade da amostra como um todo. Este método foi utilizado por Moraga e Vilche [9] (tempo de relaxação é uma função contínua por partes), constituindo um caso particular de nossos resultados ($\tau(z)$ é uma função contínua).

A seguir apresentamos os resultados obtidos na forma de curvas $C(z) \times z$, $\tau(z) \times z$ e ρ_{xt} . As Fig. V.1.a,b,c,d ilustram o método usado, que é aplicado no sistema H/Pd (Figs. V.2.a,b,c) e ao de dois filmes justapostos (Figs.V.3.a,b,c).

V.3. SISTEMA GAS-FILME - EXEMPLO

As figuras V.1 ilustram os resultados obtidos neste trabalho; elas representam o caso de um gás cuja concentração é mantida constante ($C_0 = 5AT\%$) na superfície $z=0$ do filme. O valor da constante "A" foi escolhido de tal forma a provocar uma variação no tempo de relaxação por um fator de 2. ($A = 0.2AT\%^{-1}$, $AC_0 = 1 \rightarrow \tau(0) = \tau_0/2$ e $\tau(d) = \tau_0$, no início ($t=0$)).

O filme tem uma espessura de 500 \AA , sendo que o caminho livre médio dos elétrons é 5000 \AA , fornecendo um "size effect" de intensidade $k=0.1$. O coeficiente de difusão usado foi $D = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Na Figura V.1.a temos o perfil de concentração através da amostra, para vários tempos. A Figura V.1.b contém as correspondentes variações do tempo de relaxação. É importante observar que estas duas figuras são compatíveis, ou seja, para um dado tempo de difusão, à medida que a concentração de impurezas decai ao longo da direção "z" do filme (Fig.V.1.a), o tempo de relaxação tende ao valor da amostra pura (Fig.V.1.b)*. Para evidenciar este fato, a figura V.1.c mostra as duas variações para o tempo de 10^2 s .

Na Figura V.1.d temos a variação da resistividade em função do tempo de difusão permitido às impurezas. Cada

* Isto se aplica para tempos suficientemente pequenos, quando as impurezas ainda não atingiram a fronteira do filme.

ponto (t_1) deste gráfico está associado à uma curva $C(z, t_1)^*$. O primeiro ponto, $t=1s$, corresponde à uma amostra praticamente pura, representando apenas a contribuição "size effect". No final, para tempos maiores que 10^4s , temos uma saturação no valor da resistividade, indicando que o filme apresenta uma concentração uniforme de impurezas.

V.4. SISTEMA GAS-FILME (H/Pd)

Nas figuras V.2 mostramos os resultados para o caso de um gás na superfície de um filme fino (H/Pd). O valor da constante "A" foi obtido de resultados publicados¹⁶ para este sistema ($A=0.52AT\%^{-1}$), e também o valor da concentração inicial do gás Hidrogenio " C_0 ". Foi tomado como o correspondente ao limite da fase α para este sistema ($C_0 = 4AT\%$).

O coeficiente de difusão utilizado foi $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ sendo as superfícies do filme consideradas totalmente inelásticas ($P=q=0$). Fizemos os cálculos para três intensidades diferentes do "size effect", $k=0.1$ ($d=500 \text{ \AA}$), $k=0.5$ e $k=1$ ($d=1000 \text{ \AA}$). Na figura V.2.a apresentamos o perfil de concentração para o caso $k=0.1$, e na figura V.2.b temos a correspondente variação do tempo de relaxação. As outras situações ($k=0.5$, $k=1$) são análogas.

Na Figura V.2.c temos a resistividade do filme em função do inverso do tempo de difusão ($\rho \times \omega$, $\omega \equiv 1/t$), o que

* Por exemplo, para o tempo de $t = 10^2s$, a curva $C(z, 10^2)$ está tracejada na Figura V.1.a, e o ponto da Figura V.1.d está marcado.

faz com que as curvas tenham uma forma inversa da apresentada na Figura V.1.d (a amostra pura corresponde a frequências altas, ou seja, tempos pequenos).

A frequência de corte para o sistema é definida como o limite a partir do qual não existe mais variação na resistividade do filme ($\omega_c \approx 1/t_\infty$); ela está associada portanto a um tempo suficientemente grande, o qual permitiu uma saturação da amostra. Para facilitar sua visualização, ela é indicada nos gráficos quando a resistividade atinge 90% de seu valor final.

Uma discussão mais detalhada desta Figura (V.2.c) é feita no capítulo final (conclusões e aplicações), onde evidenciamos algumas características do sistema H/Pd.

V.5. SISTEMA FILME-A - FILME-B

Nas Figuras V.3 temos os resultados para o caso de dois filmes justapostos. Mostramos os cálculos para somente um valor da intensidade do "size effect", $k=0.1$ ($d=500 \text{ \AA}$) e duas combinações dos parâmetros de especularidade, $p=q=0$ e $p=q=0.5$. A concentração inicial ($t=0$) na superfície $z=a$ é $C_0=100 \text{ AT\%}$, sendo o valor da constante "A" de 0.5 AT\%^{-1} .

O sistema é constituído de um filme (A) de impurezas, com espessura $a=5 \text{ \AA}$, e outro (B) com 495 \AA , fornecendo uma espessura de $d=500 \text{ \AA}$ para o conjunto. A resistividade é calculada para o sistema total e por isso o seu valor mesmo em $t=0$ é superior ao obtido caso o filme fosse realmente puro. O coeficiente de difusão usado foi $D = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

A Figura V.3.a contém as soluções da expressão da

concentração de impurezas (Eq.III.25) para vários tempos. Inicialmente ($t=0$)* a concentração é $C_0=100$ AT% no intervalo $0 \leq z \leq a=5 \text{ \AA}$, sendo nula no restante do filme. À medida em que o tempo passa a concentração diminui no início do filme ($z=0$) aumentando em seu final; entretanto, a "área" sob a curva $C(z)$ é constante, uma vez que a quantidade total de massa é conservada dentro do sistema. Assim, as impurezas penetram no filme até que no final do processo ($t=10^2$ s) este apresenta uma concentração uniforme, $C(z,10^2) = 1.0$ AT%.

Convém salientar que a expressão deduzida para a concentração (Eq.III.25) tem uma convergência muito boa para tempos grandes (p.ex., 10^2 s), e apenas razoável para tempos pequenos ($t=10^{-2}$ s e especialmente $t=0$). Por isto, usamos um número grande de iterações no cálculo da somatória (Eq.III.25), tendo isto sido feito para todos os tempos; por uma questão de coerência e comparação dos resultados, julgamos conveniente não aumentar muito a precisão dos cálculos para tempos pequenos, ou mesmo usar uma outra solução para a concentração⁺.

Na Figura V.3.b temos o tempo de relaxação através do filme, em correspondência a cada curva $C(z)$ da Figura V.3.a.

A Figura V.3.c mostra a variação da resistividade em função do tempo de difusão; devido à presença das impurezas nos primeiros 5 \AA do filme (ou 10 \AA , melhor dizendo, ao

* A curva apresentada na Figura V.3.a é a real. A obtida por métodos numéricos é menos vertical, não se anulando totalmente antes de 10 \AA .

⁺ P.Ex., Referência 22 , pg. 63

levamos em conta as imprecisões citadas no cálculo de $C(z)$. Conforme já dissemos, a curva parte de um valor superior ao esperado. Além disto, devido à baixa concentração no final do processo de difusão ($C(z, 10^2) = 1.0AT\%$), a variação do tempo de relaxação não é grande fazendo também com que a mudança na condutividade seja pequena.

Este ponto é evidenciado comparando-se este caso com o da Figura V.1.d (secção V.3). A variação do tempo de relaxação é determinada pelo produto da constante "A" com a concentração dentro do filme ($\tau(z) = \tau_0(1+A \cdot C(z))^{-1}$). No caso descrito pelas Figuras V.1, temos:

$$A \times C(z, t_\infty) = A \times C_0 = 0.2 \times 5 = 1$$

$$\therefore \tau_{\min} = \frac{\tau_0}{2} \quad (\text{Fig.V.1})$$

E na presente situação,

$$A \times C(z, t_\infty) = A \times C(z, 10^2) \approx 0.5 \times 1 = 0.5$$

$$\therefore \tau_{\min} \approx \frac{\tau_0}{1.5} \quad (\text{Fig.V.3})$$

Desta forma, a elevação no valor da resistividade não é tão pronunciada como nos casos anteriormente apresentados.

Na secção seguinte mostramos como utilizar este método, e discutimos também os efeitos competitivos provocados pela inclusão de impurezas.

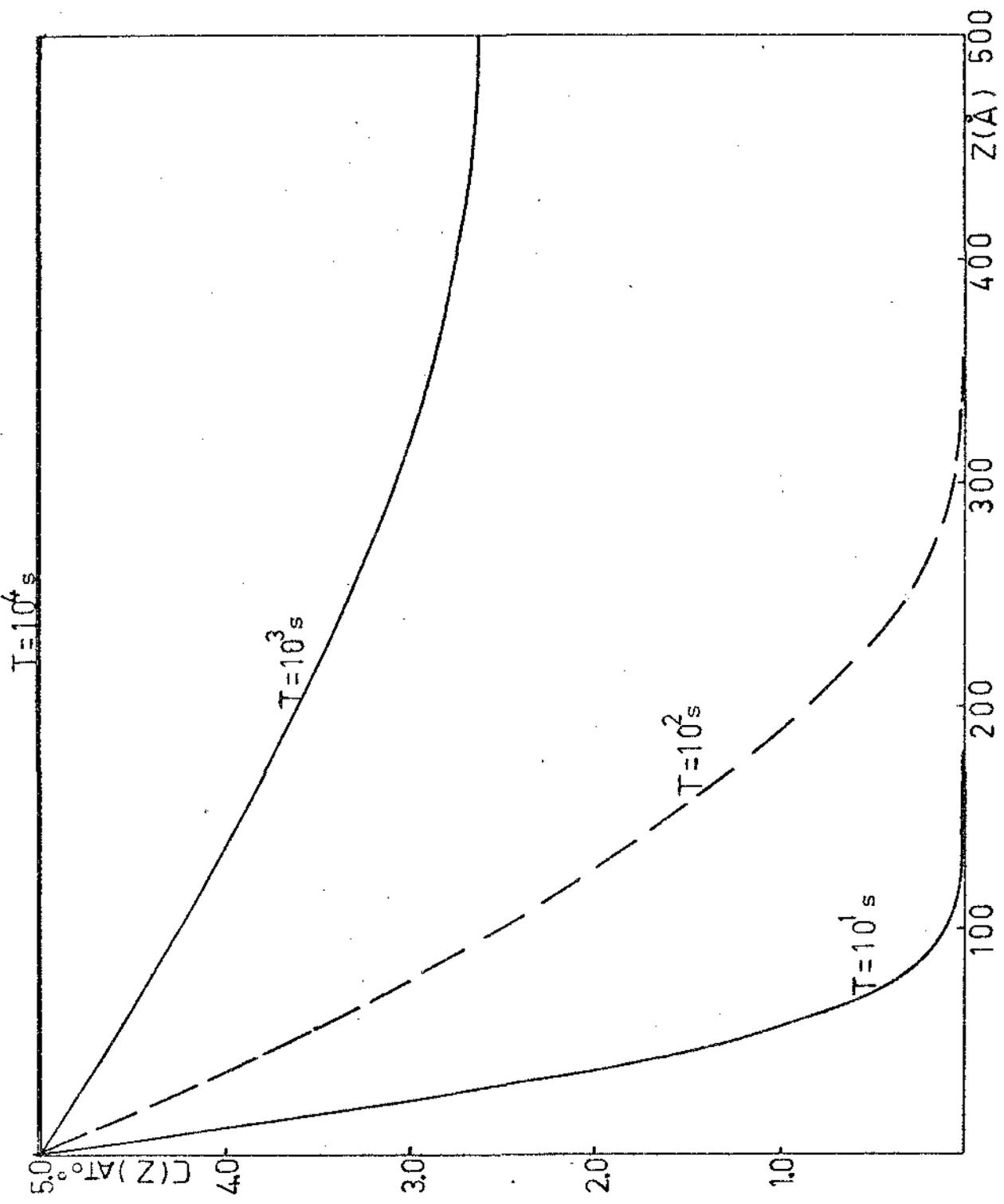


FIG. V.1a - Gas/filme - Concentração

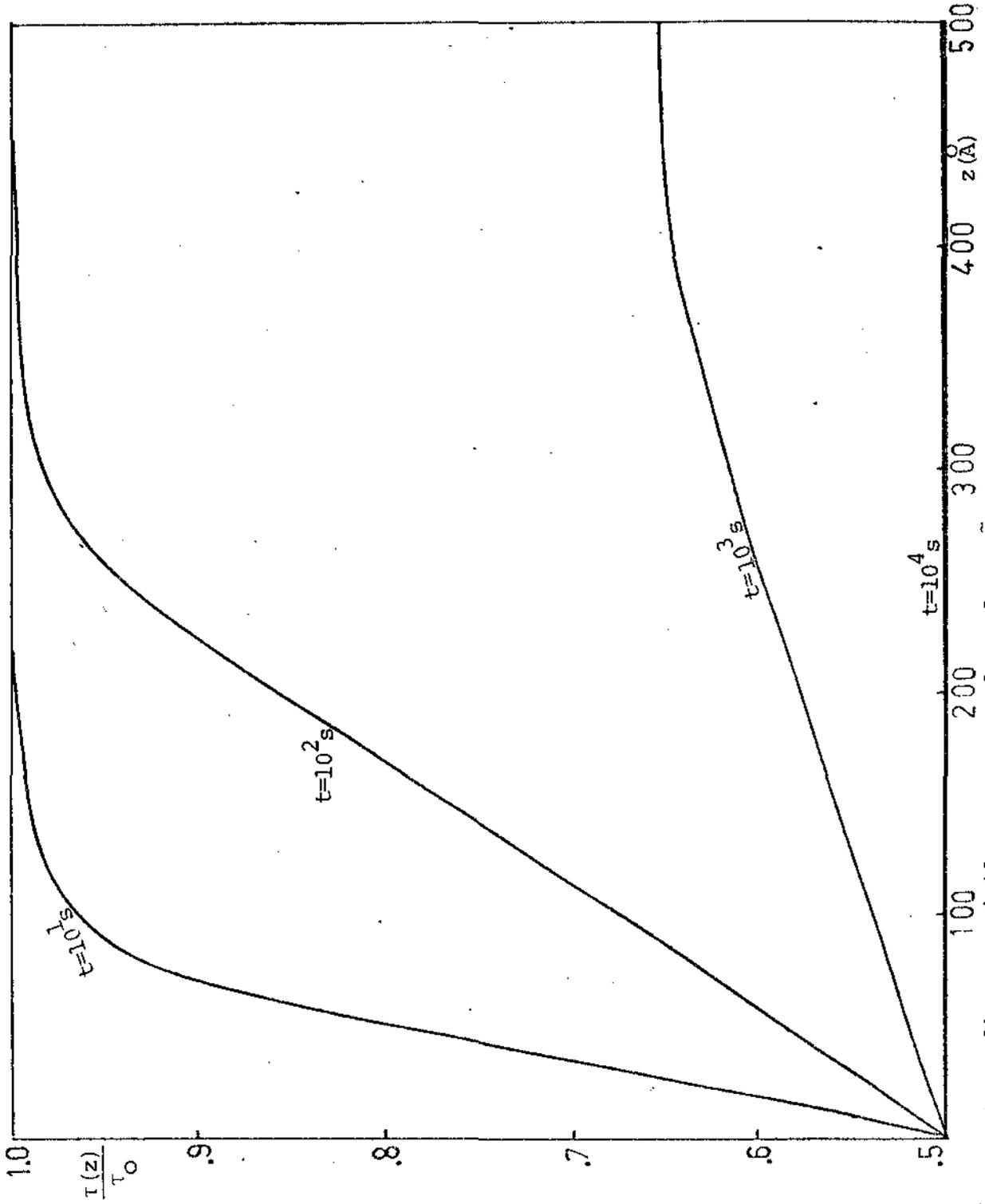


FIG.V.1b - Gas/Filme - Tempo de relaxação

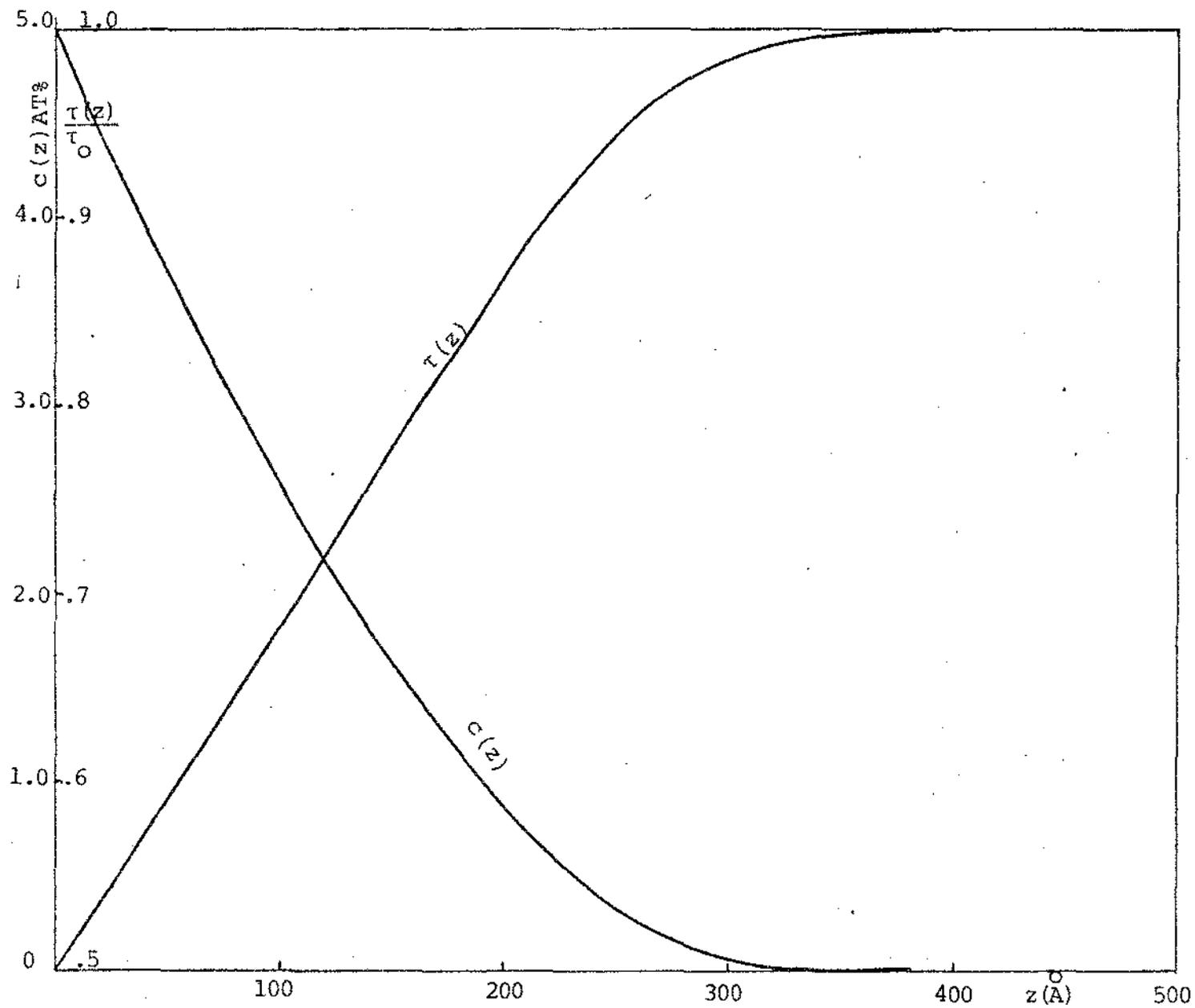


FIG. V.1c - Gas/Filme Concentração e tempo de relaxação

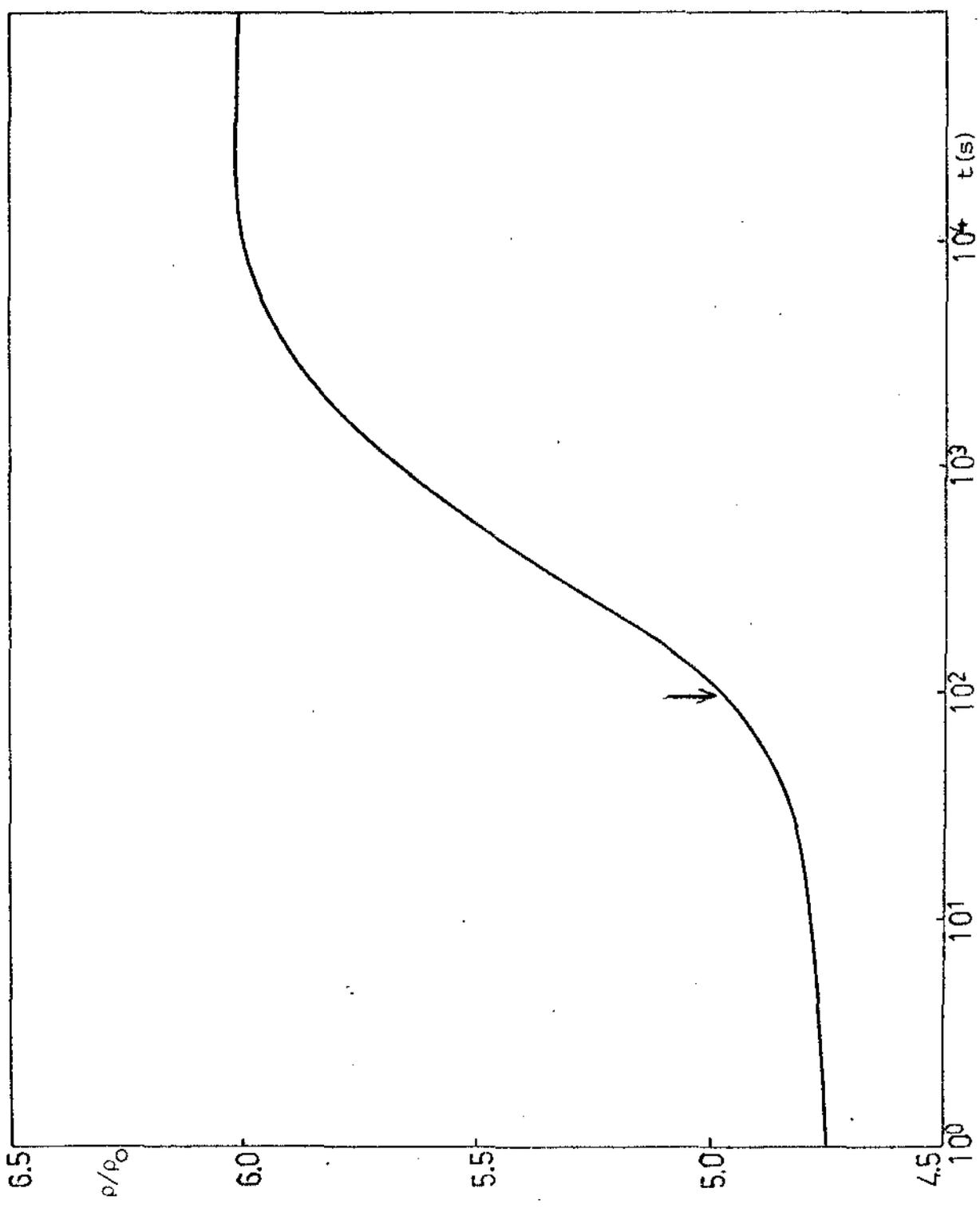


FIG: V.1d - Gas/Filme - Resistividade

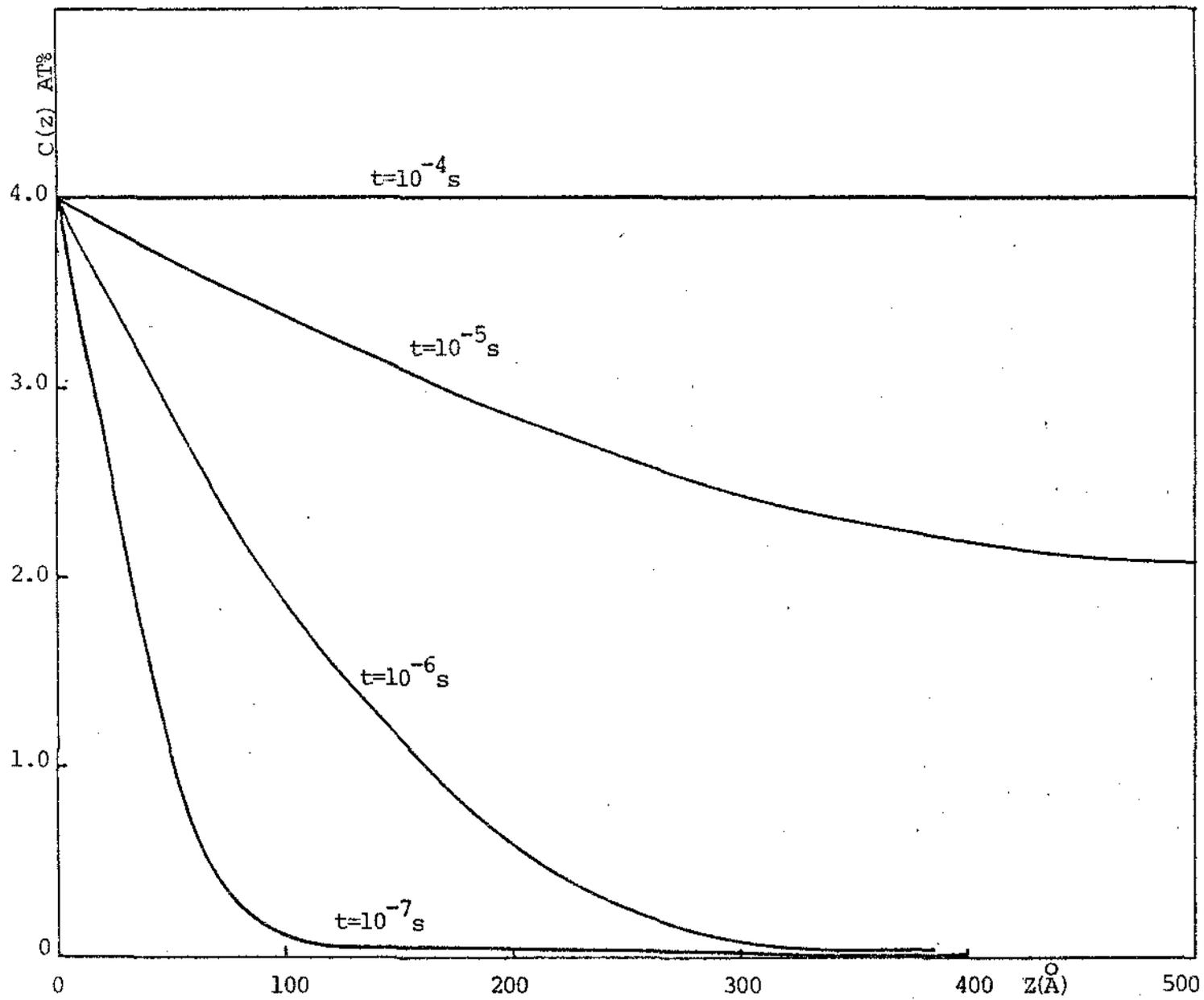


FIG. V.2a - H/Pd - Concentração

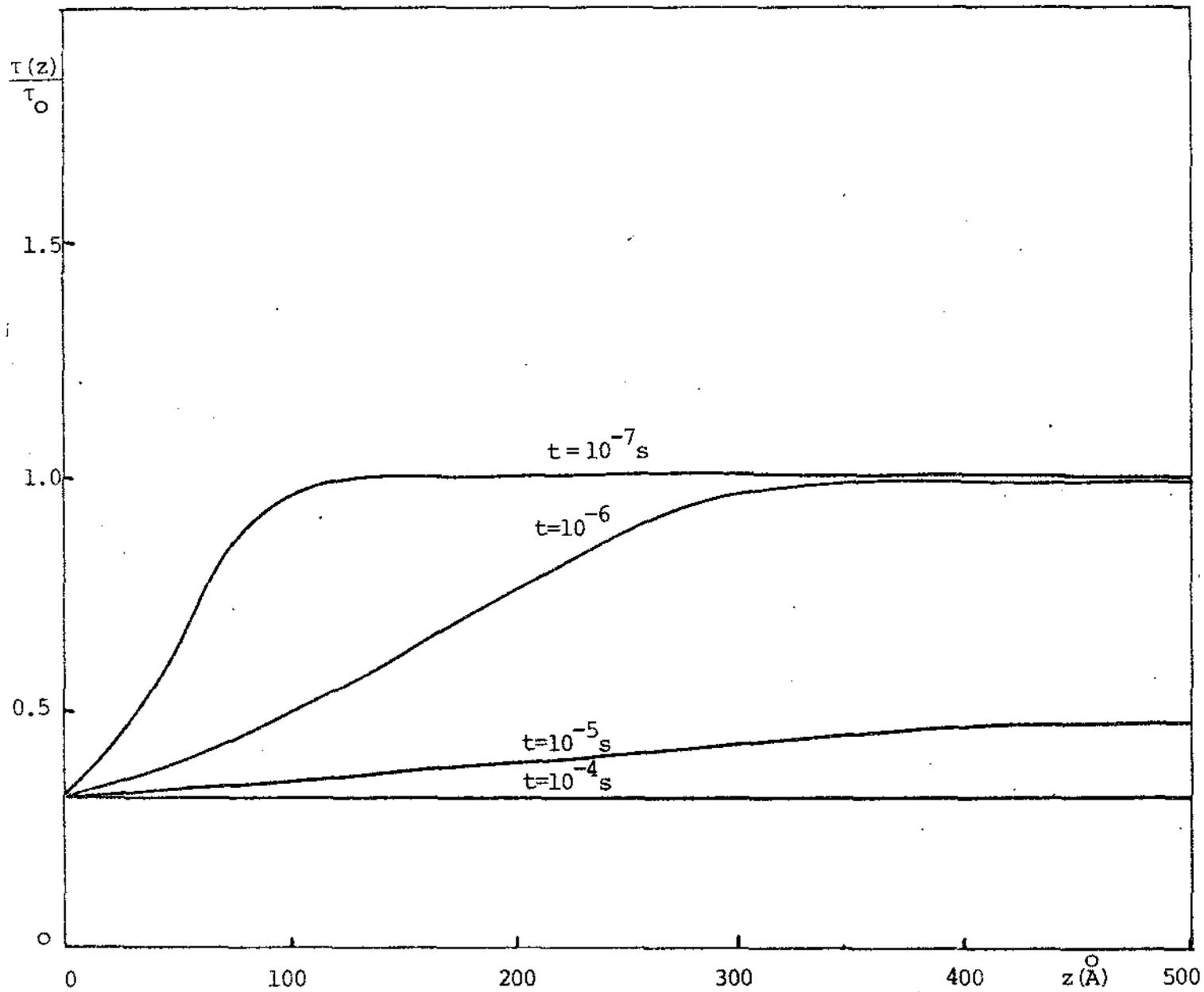


FIG. V.2b - H/Pd Tempo de relaxação

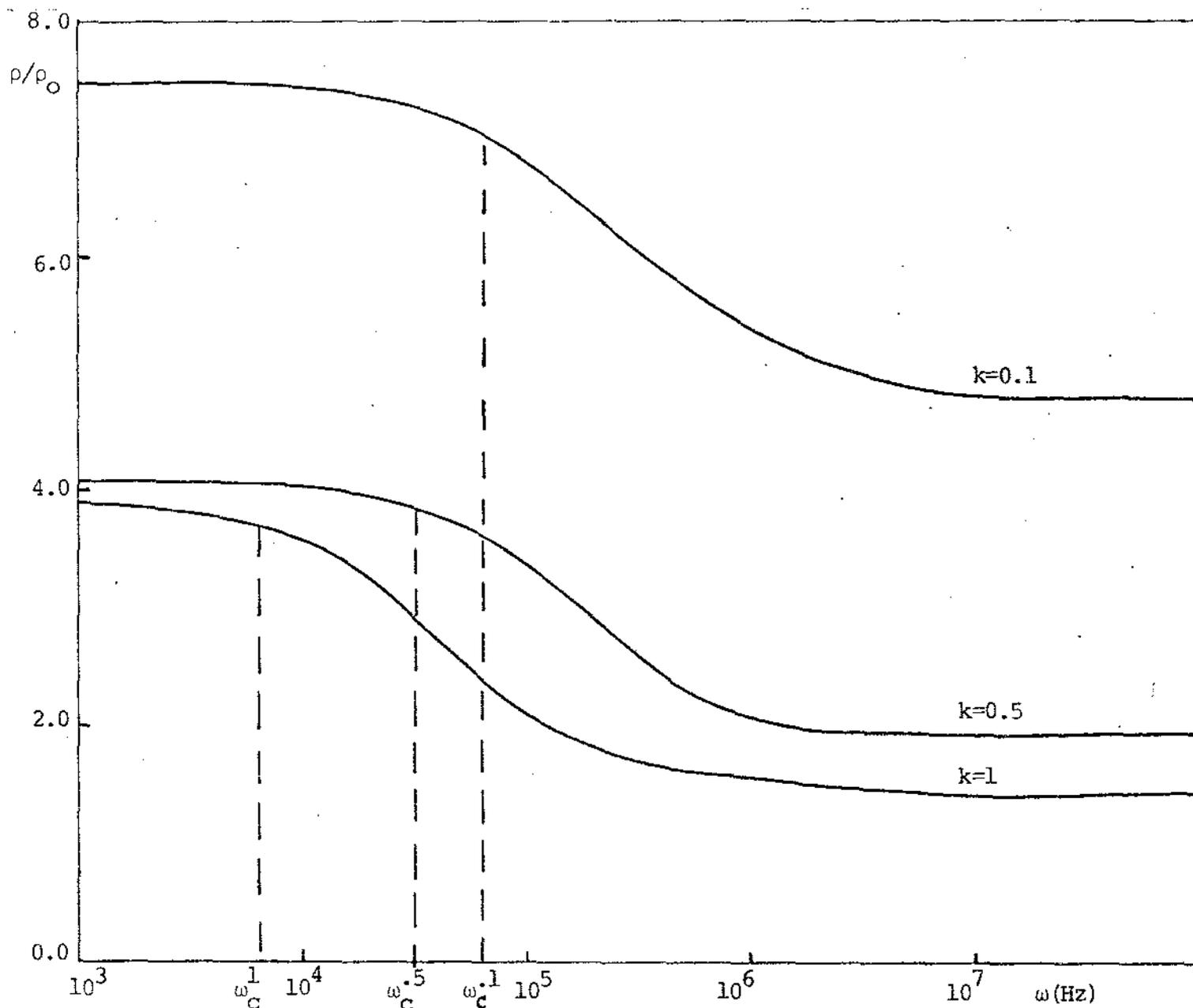


FIG. V.2c - H/Pd Freqüência ($\omega = \frac{1}{t_{\text{difusão}}}$)

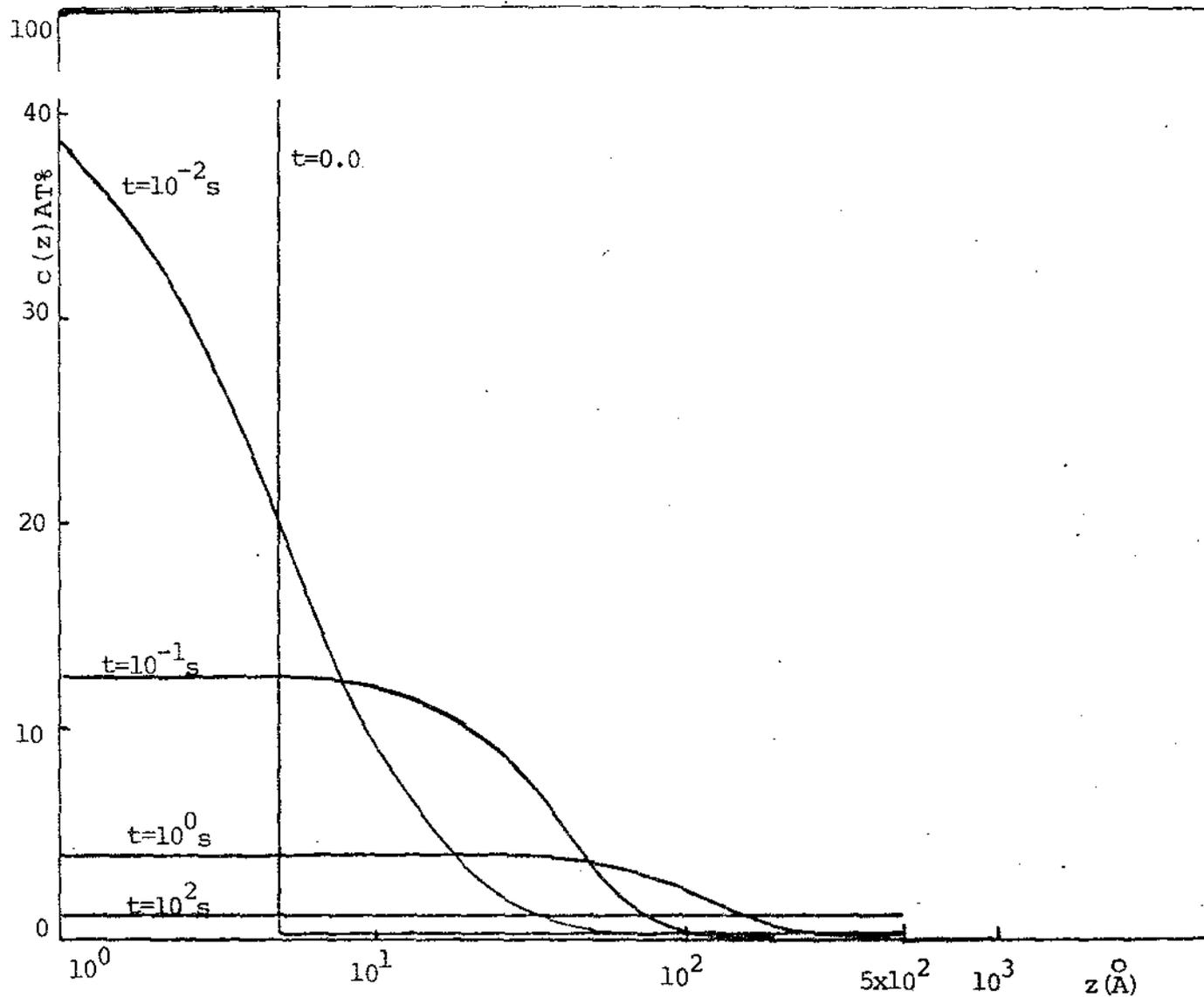


FIG. V.3a - Filme A/Filme B Concentração (mudança de escala na ordenada)

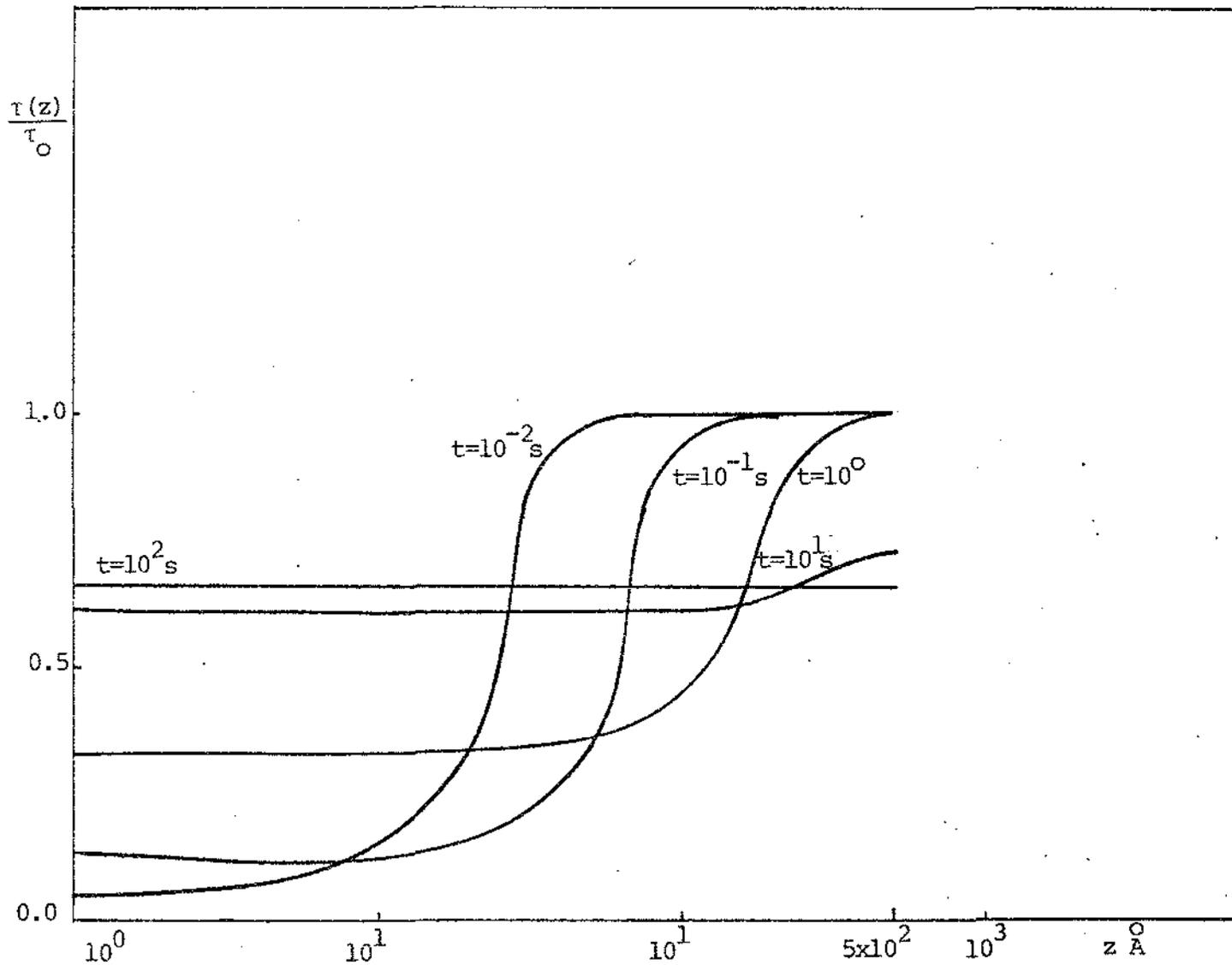


FIG.V.3b - Filme A/Filme B - Tempo de relaxação

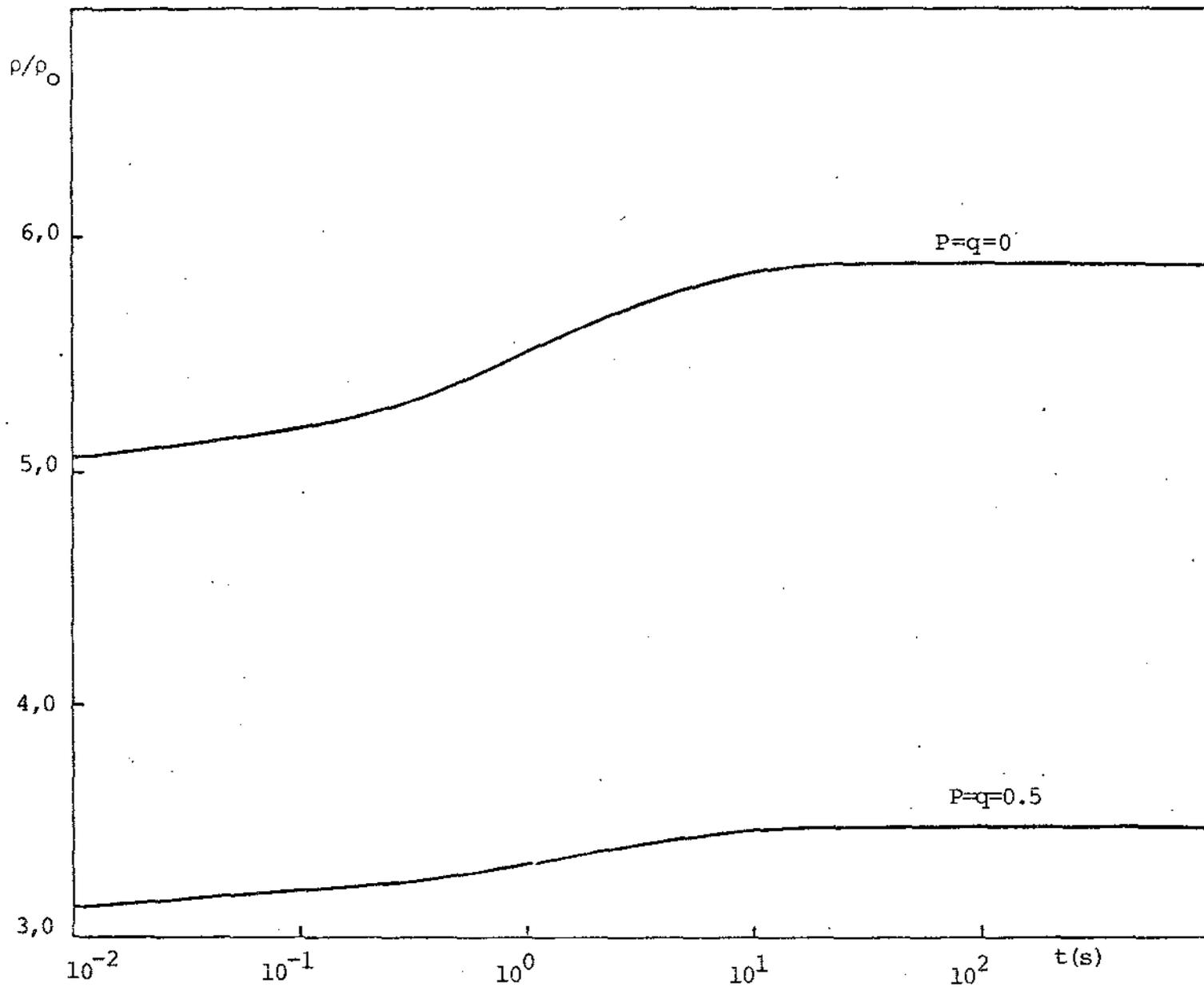


FIG. V.3c - Filme A/Filme B - Resistividade

VI. CONCLUSÕES E APLICAÇÕES

Se por um lado nossa intenção neste trabalho foi a de rever o formalismo de Fuchs-Sondheimer, procuramos ter sempre em mente o fato de que os resultados finais dos cálculos devem conduzir à uma aplicação experimental, possibilitando não somente a verificação do modelo utilizado, mas principalmente a resolução de alguns problemas práticos de interesse (c.ref.-Introdução-Cap.I).

Assim nesta secção, ao mesmo tempo em que discutimos os efeitos competitivos provenientes da difusão das impurezas, mostramos também como utilizar o método proposto em duas situações práticas distintas.

i. Efeitos competitivos:

Os resultados mostram que a inclusão de impurezas no filme elevam o valor da resistividade até um ponto de saturação, correspondente a um tempo suficientemente grande que permitiu total difusão para dentro da amostra.



FIG. VI.1

Com a presença das impurezas (que admitimos fornecer o mesmo número de elétrons que o metal puro) existe uma tendência de diminuição da intensidade do "size effect", pois

o caminho livre médio "L" diminui ($k \propto d/L$ aumenta).

Este efeito pode ser entendido fazendo-se a distinção entre dois tipos de elétrons:

- a. Elétrons com velocidade $V=V_F$ (V_F - velocidade no nível de Fermi) só podem ser espalhados elasticamente, pois como não existem estados vazios com energia menor que $E=E_F$ ($T=0^\circ K$) eles não podem perder energia. Estes elétrons são representados pela distribuição de equilíbrio, f_0 .
- b. Elétrons com velocidade $V=V_F + \delta$ ($\delta \ll V_F$), onde δ é a velocidade adquirida por causa do campo elétrico externo, podem perder energia, caindo para o nível de Fermi. Assim, somente estes elétrons podem contribuir para diminuir a condutividade, sendo descritos pela distribuição de não equilíbrio, f_1 .

Então a diminuição do efeito do tamanho devido às impurezas ocorre porque o número de elétrons fora do equilíbrio que chega à superfície diminui.

As impurezas servem portanto para retornar elétrons ao equilíbrio, funcionando como centro de espalhamento total - mente difuso de tal forma que, após colisão com um destes átomos o elétron decai diretamente* de f_1 para f_0 . Isto diminui o caminho livre médio tornando o efeito do tamanho menos importante (k aumenta), muito embora o resultado final seja uma resistividade maior.

* Com uma constante de tempo τ

Podemos indicar a mudança na condutividade elétrica quando k aumenta (por causa das impurezas), analisando uma situação específica:

Vamos considerar os resultados mostrados nas Figuras V.1:

Como $AC_0=1$, o tempo de relaxação varia por um fator 2 (Fig.V.1.a), entre $\tau=\tau_0$ e $\tau=\tau_0/2$, o mesmo acontecendo com o parâmetro k , $k=0.1$ (sem difusão) passa a $k=0.2$ (após difusão).

Para separar os efeitos competitivos, vamos supor que, as impurezas constituem uma superfície (fictícia), com parâmetro de especularidade nulo. Aqueles elétrons que são efetivamente espalhados por estes átomos, "vêm" então um filme com $k=0.2$, $P=q=0$. Os outros elétrons, os quais chegam à superfície com $V=V_F+\delta$, continuam sentindo um "size effect" de intensidade $k=0.1$, $P=q=0$. Temos então:

$$1) \quad k=0.2, \quad P=q=0 \quad \rho_{\text{impurezas}} \approx 1.9^+$$

$$2) \quad k=0.1, \quad P=q=0 \quad \rho_{\text{size effect}} \approx 4.7$$

E como na realidade, os elétrons podem ser espalhados tanto pelas impurezas (superfície fictícia) como pelas superfícies (reais) do filme (size effect), somamos as contribuições:

$$\rho_T = \rho_{\text{impurezas}} + \rho_{\text{s.e}} \approx 1.9 + 4.7 = 6.6.$$

⁺ p.Ex., E.H.Sondheimer² (valores normalizados em termos de ρ_0)

$$\rho_T \approx 6.6$$

O caso real, no qual efetivamente houve difusão (Fig.V.1.d), tem o valor:

$$\rho \approx 6$$

Infelizmente não é possível fazer a separação acima através do computador (o que acreditamos forneceria um resultado mais preciso), pois ambos os efeitos estão incluídos no mesmo parâmetro (τ , capítulo IV). Entretanto, dentro das simplificações feitas aqui, o resultado parece bastante razoável.

ii. Utilização do método

a - Coeficiente de difusão em um filme fino - ajuste da curva ($\rho/\rho_0 \times C$).

Conforme já dissemos, o método utilizado estabelece uma relação entre a resistividade elétrica e o processo de difusão, através de uma dependência do tempo de relaxação com a concentração de impurezas (Eq.IV.9). Isto em última análise im

plica em uma correspondência entre medidas de resistividade e o coeficiente de difusão.

Os resultados apresentados na secção V se referem, até certo ponto, a sistemas (Filme-Impurezas) fictícios, no sentido de que não buscamos reproduzir nenhum resultado experimental mas simplesmente usamos valores do coeficiente de difusão D (do Bulk) sem procurar refiná-lo.

Todavia é de se esperar que o coeficiente de difusão no filme fino (D_F) seja diferente daquele do mesmo material na forma de "Bulk" (D), devido à maior densidade de defeitos existentes no filme. A origem desta diferença está no processo de preparação da amostra (P.ex., crescimento do filme a partir da fase de vapor), sendo uma função dos parâmetros de deposição tais como natureza e temperatura do substrato, pressão na câmara de evaporação, razão de evaporação, etc.

Torna-se portanto interessante usar o método deste trabalho para a determinação do coeficiente de difusão de filmes finos, tomando como ponto de partida as medidas de resistividade efetuadas em materiais espessos (Bulk).

O procedimento padrão a ser seguido é basicamente:

1. A partir de medidas de resistência (R/R_0) em função da concentração de impurezas, efetuadas em materiais espessos, obtem-se o valor de "A"

$$A = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c} = \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial c} \quad \text{IV.14}$$

2. Como primeira aproximação utiliza-se o coeficiente de difusão das impurezas no Bulk (D).

3. Com estes dados, e outros previamente conhecidos (P.ex., concentração na superfície $z=0$, C_0) ou ajustados (os parâmetros de especularidade são ajustados para satisfazer os dados experimentais do filme puro), utiliza-se o programa proposto calculando a resistividade do filme. Este valor é então comparado com os resultados experimentais.
4. Usualmente a concordância pode não ser boa, mas o valor do coeficiente de difusão das impurezas no filme fino (D_F) pode ser obtido fazendo-se a variação conveniente em D de modo a aproximar o resultado do item 3 às medidas experimentais. Estes dois últimos passos são repetidos até que os resultados sejam concordantes.

Mesmo no caso em que não se dispõe do valor do coeficiente de difusão das impurezas, mas simplesmente a medida de resistividade em um filme fino no qual se suspeita houve difusão, pode-se fazer um ajuste obtendo-se o valor do coeficiente de difusão no filme.

Usando a aproximação:

$$z_0^2 = 4DT \quad \text{VI.1}$$

onde z_0 é a posição em que a concentração cai a $1/e$ do seu valor inicial (C_0), e extraíndo o tempo da curva* ($\rho/\rho_0 \times t$ - Fig. VI.2), temos:

* Usando P.ex. o valor médio da resistividade

$$D_F = \frac{z_0^2}{4xT(\bar{\rho})}$$

VI.2

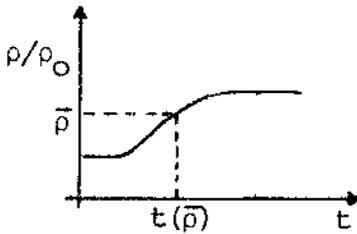


FIG.VI.2

Tomando o ponto z_0 como sendo o final do filme, o que representa ainda outra aproximação, temos:

$$D_F = \frac{d^2}{4T(\bar{\rho})}$$

VI.3

Este valor pode agora ser usado no item 3 (acima), com o intuito de refinamento.

Podemos assim prever o comportamento de sistemas de interesse prático, (P.ex., condutores dos circuitos integrados - Au/Pt/Ti-Çref. Introdução (CAP.I)) sem a necessidade de realização de medidas de resistividade de um filme fino em função da concentração de impurezas.

Desejamos lembrar uma vez mais que o presente método se aplica a materiais monocristalinos, isto devido às simplificações feitas na análise do processo de difusão. Desta forma, este trabalho deve ser tomado como uma primeira aproximação para os cálculos detalhados, que incluam a natureza mais real dos filmes, tais como existência de grãos, e di

fusão através das fronteiras destes grãos.

b. Detecção da presença de impurezas em um ambiente-sistema Hidrogênio-Paládio.

O alto coeficiente de difusão dos átomos de Hidrogênio em um cristal de Paládio ($D \approx 10^{-6}$ cm²/s), somado à baixa reatividade deste material tornam viável este sistema para a determinação da presença de átomos de Hidrogênio não somente quando estes átomos são provenientes da fase gasosa, mas também quando estão presentes em uma solução na forma de íons livres.

Vamos supor que a concentração inicial do Hidrogênio na superfície de um filme de Paládio não é mantida constante, mas oscila em torno de um valor residual C_0 .

$$C_H = C_0 + C_\omega \cos \omega t \quad \text{VI.4}$$

Neste caso, se a freqüência de oscilação é suficientemente pequena (em comparação com uma certa freqüência característica do sistema) para permitir uma resposta considerável do filme de Paládio, em termos de uma variação mensurável de sua resistividade o sistema parece viável ao fim proposto, podendo as suas características serem previstas por este trabalho.

A variação de resistividade e o perfil de concentração do sistema H/Pd foram apresentados no Cap. V (Figs. V.3.a e Fig. V.3.c). Abaixo apresentamos a curva de resistividade \times inverso do tempo de difusão que permite compreen -

der melhor as características deste sistema:

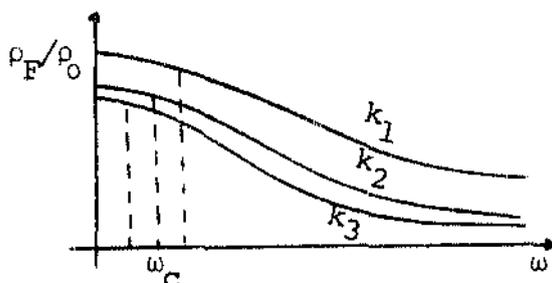


FIG.VI.3 $\rho_F/\rho_0 \times \omega - \omega \equiv \frac{1}{t}$, $k_1 < k_2 < k_3$ - frequência de corte (ω_c) indicada para os três casos

Para que o dispositivo funcione convenientemente, ele deve satisfazer alguns requisitos:

1. Não deve haver variação de resistividade com a frequência, no regime de funcionamento;
2. A resistividade precisa variar com a concentração, com uma amplitude $(\frac{\Delta\rho}{\rho_0})$ da ordem de 10^{-2} . (ou menor).

A Fig.VI.3 mostra que o intervalo de funcionamento necessário para satisfazer o primeiro requisito é $\omega < \omega_c^*$. Nesta região, as mudanças de concentração ocorrem de tal forma a permitir que a resistividade atinja o valor final "instantaneamente" em comparação com o tempo de medição. Não podemos usar o dispositivo para frequências superiores à de corte, pois o resultado de uma medição estará variando no tempo,

* Talvez possa ser usado para frequências altas ($\omega > \omega_c$), mas tem que ser calibrado em frequências menores. Complica a operação e tem que ser decidido o valor mínimo de $\Delta(\rho/\rho_0)$ que pode ser medido.

já que o sistema ainda não alcançou seu valor final ($\rho(C_H)/\rho_O$).

Este primeiro requisito está então relacionado com a frequência máxima de variação da concentração.

Se a concentração de Hidrogênio varia muito rapidamente no ambiente, $\omega > \omega_c$, o sistema não tem tempo suficiente para responder; todavia, como mostra a Fig. VI.3, a frequência de corte (ω_c) é uma função da espessura reduzida do filme de Paládio (k), o que nos permite aumentar o intervalo de funcionamento do sistema.

O valor da frequência de corte pode ser estimado a partir do perfil de concentração de impurezas no filme, ou melhor ainda, da curva resistividade x frequência. Para o caso calculado no capítulo V, $k=0.5$, temos:

$$\omega_c^{k=0.5} \approx 5 \times 10^4 \text{ Hz}$$

O requisito número 2 diz respeito à menor variação de concentração detectável. Como estamos relacionando variações de concentração com mudanças na resistividade, a precisão das medidas está ligada à variação relativa da resistividade.

Resistividades de filmes finos são tipicamente da ordem de $\mu\text{-OHM.cm}$, não sendo difícil medir uma variação de $\frac{\Delta\rho}{\rho_O} \approx 10^{-2}$. Vamos então fixar este valor como um limite das medidas, e verificar qual a variação de concentração correspondente.

Usando os resultados de Flanagan e Lewis¹⁶ que reprodusimos na Fig. VI.4, podemos estimar o valor da constante "A" para o sistema H/Pd.

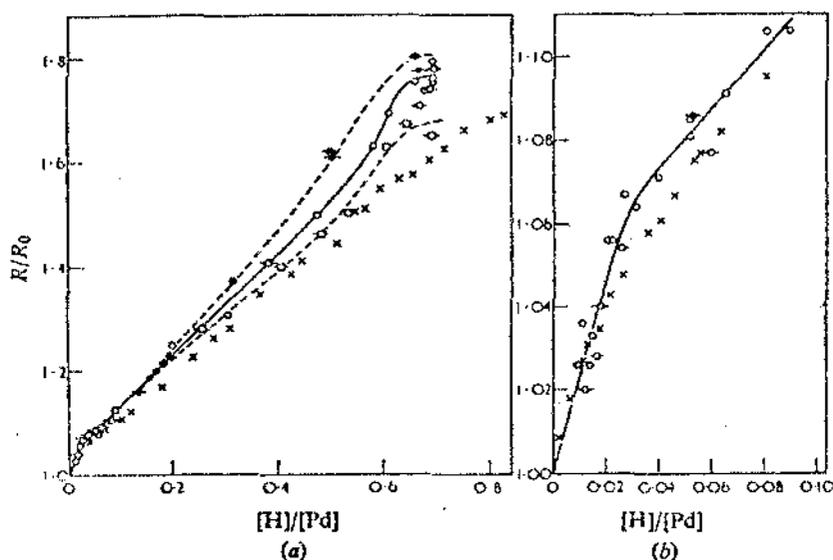


FIG. VI.4 - $R/R_0 \times [H]/[Pd]$ - Flanagan-Lewis¹⁶

De IV.14, temos:

$$A = \frac{1}{R_0} \frac{\partial R}{\partial c}$$

$$\therefore A \approx 0.52 (\text{AT}\%)^{-1}$$

A menor variação de concentração detectável pode então ser estimada:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = 10^{-2} \quad , \quad A = 0.52 \text{ AT}\%^{-1}$$

$$A = \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial c} = \frac{\Delta \rho}{\rho_0} \cdot \frac{1}{\Delta c}$$

$$\therefore \Delta c = \frac{1}{0.52} \times 10^{-2} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ AT}\%$$

Desta forma, um filme de Paládio pode, teoricamente, ser usado para medir mudanças na concentração de Hidrogênio em um ambiente, desde que a frequência destas variações seja

inferior a $\omega_c^{0.5} = 50\text{KH}_z$, e a sua magnitude ultrapasse o valor $\Delta C_{\min} = 2 \times 10^{-2}\text{AT\%}$.

Existem outras restrições ao uso deste dispositivo, tais como a espessura do filme de Paládio, a qual deve ser superior a 400 \AA para que o filme seja razoavelmente contínuo, e também o limite de solubilidade de Hidrogênio em Paládio (Fase α).

Além disso, devemos lembrar que estes cálculos baseiam-se em resultados parcialmente teóricos, que não foram submetidos a uma avaliação experimental, podendo portanto aparecer algumas restrições de natureza prática que limitem a utilização do sistema H/Pd para o fim mencionado.

iii. Novos trabalhos

Nos últimos anos um grande interesse tem sido concentrado em filmes metálicos depositados em substratos dielétricos por evaporação à vácuo ou "sputtering" (células solares, circuitos eletrônicos, etc.). Na maioria dos casos tem-se observado que a resistividade de filmes policristalinos é superior à de monocristalinos sendo este efeito atribuído ao espalhamento dos elétrons na fronteira dos grãos^{17,18}.

Embora neste trabalho as soluções da equação de difusão bem como o modelo empregado na descrição dos espalhamentos sofridos pelos elétrons sejam aplicáveis a filmes monocristalinos, é possível uma extensão a casos mais complicados que incluam difusão nas fronteiras dos grãos e também espalhamento dos elétrons nestas fronteiras.

Para que isto seja feito, é preciso usar a adequa-

da solução da equação de Fick, e em adição aos três tipos de espalhamento eletrônico considerados (espalhamento isotrópico devido aos fonons e defeitos, espalhamento pelas impurezas e espalhamento devido às superfícies externas) temos também que computar o espalhamento devido a uma distribuição planar de potenciais (devido às fronteiras dos grãos). Desta forma, temos um tratamento mais adequado ao caso de filmes policristalinos.

Por outro lado, a indústria de semicondutores vem atualmente preocupando-se com a fabricação de condutores monocristalinos e também com o processo de difusão, já que em muitos casos a utilização de multi-camadas torna-se necessária. A tecnologia está agora aproximando-se do estágio em que o "size effect" em duas dimensões começa a se tornar importante (filmes muito finos e estreitos)¹⁹.

Uma outra possibilidade de extensão do presente trabalho é então, usar o modelo aqui desenvolvido mas levando em conta também o espalhamento nas superfícies laterais do filme .

É interessante ressaltar que quer no caso de filmes finos e estreitos, quer no caso de materiais policristalinos, o modelo desenvolvido neste trabalho serve como um plano geral de ataque, que permite delinear as dificuldades pertinentes a cada caso particular.

Acreditamos assim, que nossa maior realização foi a de traçar as diretrizes que possam nortear a solução futura de casos mais complicados (P.ex., filmes policristalinos), que tanto interesse vêm despertando atualmente.

BIBLIOGRAFIA

1. K.Fuchs, Proc. Cambridge Phil.Soc. 34(1938)100
2. E.H.Sondheimer, Advan.Phys. 1(1952)1
3. M.P.Lepselter, Bell.Syst.Tech.J., 45(1966)233
4. A.F.Mayadas, M.Shatzke and J.F.Janak, Appl.Phys.Letters
14(1969)345
5. J.M.Nieuwenhuizen and H.B.Haanstra, Philips Tech.Rev.
27(1966)87
6. A.G.Dirks and H.J.Leamy, Thin Solid Films 47(1977)219
7. D.C.Larson, Physics of thin films 6(1971)81
8. C.Reale, Revista Del Nuovo Cimento 5(1975)1
9. L.A.Moraga and A.Vilche, Thin Solid Films 38(1976)117
10. M.S.P.Lucas, J.Appl.Phys. 36(1965)1632
11. P.G.Shewmon, Diffusion in Solids - McGraw - Hill Book
Company
12. A.Smigelskas and E.Kirkendall, Trans.Aime,
171(1947)130

13. R.J.Friauf, Phys.Rev. 105(1957)843
14. C.Zener, Acta Cryst. 3(1950)346
15. A.N.Gerritsen, "Handbuch der Physik" vol. 19 (Springer, 1956)137
16. T.B.Flanagan and F.A.Lewis, Tran.Faraday Soc. 55(1959) 1400
17. A.F.Mayadas, J.Appl.Phys. 39(1968)4241
18. A.F.Mayadas and M.Shatzkes, Physical Review 1(1970) 1382
19. E.Ditlefsen and J.Lothe, Phil.Mag. 14(1966)759

REFERÊNCIAS GERAIS (LIVROS)

20. J.M.Ziman, "Principles of the Theory of Solids" - Great Britain, Cambridge Univ.Press. 1969
21. W.Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases" New York, Academic Press., 1952
22. J.Crank, "The Mathematics of Diffusion" Oxford, Clarendon Press, 1956
23. L.A.Girifalco, "Atomic Migration in Crystals", New York, Blaisdell Publishing Company, 1964

24. J.M.Lifshits, M.Ya. Azbel and M.I.Kaganov, "Electron Theory of Metals", New York, Consultants Bureau, 1973
25. J.L.Olsen "Electron Transport in Metals", New York, Interscience Publishers, 1962
26. L.I.Maissel and R.Glang, "Handbook of Thin Film Technology", New York, Mc Graw Hill, 1970
27. O.S.Heavens, "Thin Film Physics", New York, Halted Press, 1970
28. K.D.Leaver and B.N.Chapman, "Thin Films", London, Wykeham Publications, 1971
29. F.Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" New York, Mc Graw Hill, 1965.