

A 1300 I/3

ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Nr 5

ELEKTRYKA

III

WROCŁAW 1955
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Nr 5

ELEKTRYKA

III

WROCŁAW 1955
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Jerzy Skowroński

REDAKTOR ZESZYTU

Maria Miłkowska

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE – WROCŁAW 1955

Nakład 1060 egz.	Oddano do składania 28.VIII.1954 r.
Ark. wyd. 7, druk. 6,25	Podpisano do druku 21. I. 1955 r.
Papier druk. sat. kl. V 70g 70×100	Druk ukończono w lutym 1955 r.
Cena zł 7,–	Zam. nr 1170/54 – F-5-19292

W R O C Ł A W S K A D R U K A R N I A N A U K O W A

STRUKTURA, TECHNOLOGIA I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW METALI NAPYLANYCH TERMICZNIE W PRÓŻNI

Z. GODZIŃSKI, mgr inż., z-ca prof. Radiotechniki

S. DEMBICKA-JELLONKOWA, mgr, adiunkt Fizyki

Treść artykułu stanowi przegląd stanu wiadomości z zakresu struktury i własności cienkich warstw metali napylanych termicznie w próżni oraz technologii warstw i procesu ich otrzymywania. Omówiono mechanizm tworzenia się warstw cienkich, rodzaje struktur warstw, ich zależność od parametrów procesu powstawania oraz zmiany w czasie, zagadnienia technologii grzejników do napyłania, specjalne problemy techniki próżniowej, czyszczenie podłoża pod warstwę, problem poprawy mechanicznych właściwości warstw i zagadnienie równomierności warstw, a następnie pomiar grubości warstw cienkich, ich własności optyczne i przewodność elektryczną. Do artykułu dołączony jest spis ważniejszych pozycji bibliograficznych z omawianych dziedzin.

1. WSTĘP

Własności warstw cienkich od dawna były obszernie badane; w ostatnich czasach zainteresowanie tą dziedziną nauki szybko wzrasta, zarówno ze względu na znaczenie teoretyczne tych badań, jak i na bardzo ważne i różnorodne zastosowania praktyczne warstw cienkich, np. w lampach elektronowych i fotokomórkach, jako optycznych warstw lustrzanych lub półprzezroczystych, jako warstw przewodzących (kondensatory, kwarce) lub oporowych, jako termoelementów o bardzo małej bezwładności cieplnej itp. Znaczenie teoretyczne badań własności oraz struktury warstw cienkich wynika stąd, że pogłębiają one wiadomości z zakresu budowy ciała stałego, sił międzyatomowych oraz wszelkich zjawisk powierzchniowych.

Celem artykułu jest danie przeglądu wiadomości z zakresu struktury, technologii i własności cienkich warstw metali napylanych termicznie w próżni, ze specjalnym uwzględnieniem warstw srebra. Ograniczenie

się do warstw napyłanych termicznie w próżni spowodowane jest między innymi tym, że jest to na razie jedyna metoda otrzymywania warstw o dowolnej grubości w dokładnie kontrolowanych warunkach, co ma decydujące znaczenie dla interpretacji otrzymanych wyników; wyróżnienie warstw srebra wynika z zakresu badań prowadzonych przez autorów.

Pomimo obszernej literatury poświęconej warstwom cienkim, dziedzina ta w obecnej chwili jest opracowana dość fragmentarycznie. Mało jest systematycznych badań porównawczych dla różnych metali i różnych warunków napyłania; większość prac omawia co najwyżej niektóre własności kilku metali, ale i w tych pracach wiadomości nie są kompletne.

Przed rozwiniciem tematu należy określić, co nazywamy warstwą cienką i jakie cechy dające się ująć ilościowo odróżniają ją od warstw grubych.

Przy zmniejszaniu grubości warstwy zbliżają się do siebie jej dwie powierzchnie graniczne; powoduje to wystąpienie szeregu zjawisk odmiennych lub nie spotykanych w warstwach grubych, jak np. malenie przewodności właściwej spowodowane zmniejszaniem się średniej drogi swobodnej elektronów, zmiany współczynników optycznych warstwy itp. Zjawiska te zaznaczają się na ogół wyraźnie już przy grubościach warstw poniżej kilkuset Å.

Przy dalszym zmniejszaniu grubości warstwy poniżej kilkunastu lub kilkudziesięciu Å występują lub nawet przeważają w warstwie siły związane z istnieniem powierzchni granicznych, jak np. zjawiska adsorpcji, migracji i tendencje do tworzenia stanów agregatowych; zjawiska związane z objętością warstwy zaczynają odgrywać rolę drugorzędną.

Omówione powyżej klasy zjawisk zależą od szeregu parametrów. Grubości, przy których one występują, nie są wobec tego stałymi materiałowymi, lecz zależnie od warunków mogą się zmieniać, niekiedy dość znacznie. Granica grubości, poniżej której warstwę uważamy za cienką, nie jest wobec tego ściśle zdefiniowana; jako warstwy cienkie określa się na ogół warstwy grubości poniżej kilkuset Å, a jako warstwy bardzo cienkie — warstwy grubości poniżej kilkudziesięciu lub kilkunastu Å.

W związku z powyższym warstwy cienkiej nie można traktować jako materiału litego o zmniejszonym wymiarze grubości; należy zwrócić uwagę na występowanie głębszych różnic, przede wszystkim strukturalnych. W artykule omówiony będzie najpierw problem struktury warstw cienkich, następnie wiążące się z tym ściśle zagadnienia technologii, dalej bardzo związane pomiar grubości oraz własności optyczne i na zakończenie, nieco szerzej, przewodzenie elektryczne.

2. STRUKTURA WARSTW CIENKICH

2.1. METODY BADAŃ STRUKTURY

Metody badań struktury warstw cienkich można podzielić na bezpośrednie i pośrednie. Do metod bezpośrednich należą:

- obserwacje za pomocą ultramikroskopu,
- badania rentgenograficzne,
- badania za pomocą dyfrakcji elektronowej,
- obserwacje za pomocą mikroskopu elektronowego.

W przypadku metod pośrednich o strukturze wnioskuje się na podstawie badań określonych własności warstw cienkich, np. przewodności elektrycznej lub współczynników optycznych.

W początkowym okresie badań nad warstwami cienkimi opierano się prawie wyłącznie na wynikach metod pośrednich; z metod bezpośrednich stosowano tylko badania ultramikroskopowe i rentgenograficzne. Dane uzyskane były jednak bardzo skąpe, badania zaś prowadzono często w niedostatecznie czystych lub w niesprecyzowanych warunkach doświadczalnych; wyniki tych badań, jak również próby tłumaczenia zjawisk muszą być wobec tego rozpatrywane krytycznie.

W obecnej chwili stosuje się metody badania za pomocą dyfrakcji elektronowej i mikroskopu elektronowego. Przed omówieniem wyników tych badań należy krótko przedyskutować zakres i granice stosowności obu metod.

Metoda dyfrakcji elektronów pozwala określić krystaliczną strukturę warstwy, ocenić wielkość kryształitów oraz stwierdzić, czy układają się one w określonych kierunkach w stosunku do podłoża.

Ze względu na niewielką głębokość wnikania elektronów metoda ta nie może być stosowana do warstw zbyt grubych. Ocena wielkości kryształitów dokonywana jest na podstawie pomiarów szerokości linii w obrazie dyfrakcyjnym: w miarę zmniejszania wymiarów kryształitów linie stają się coraz szersze. Nie można ocenić wielkości kryształitów, gdy linie dyfrakcyjne są zbyt ostre lub zbyt rozmyte, tj. gdy kryształy są zbyt duże lub zbyt małe. Ocena kierunku ułożenia kryształitów w stosunku do podłoża dokonywana jest na podstawie obserwacji rozkładu natężenia w obrębie pierścieni Debye'a.

Badania za pomocą mikroskopu elektronowego pozwalają stwierdzić ziarnistą lub agregatową budowę warstwy, a niekiedy również kierunkowość ułożenia się kryształitów. Metoda ta, z tych samych powodów co w przypadku dyfrakcji elektronowej, ograniczona jest do warstw niezbyt grubych; ze względu na ograniczoną zdolność rozdzielczą mikroskopu elektronowego nie pozwala ona poza tym na wykrywanie zbyt ma-

łych agregatów. Obie omówione metody uzupełniają się wzajemnie i zastosowane łącznie dają na ogół szczegółowy wgląd w strukturę warstw cienkich; w przypadku warstw bardzo cienkich lub bardzo drobno krystalicznych otrzymywane rezultaty często trudno jest interpretować jednoznacznie. Poza tym obie metody wprowadzają dodatkowe oddziaływania na warstwę: a) przez badanie warstwy na innym podłożu, b) przez badanie jej na ogół w gorszych warunkach próżni oraz c) przez bombardowanie warstwy elektronami. Wzmiankowane wpływy omówione będą bardziej szczegółowo w dalszym tekście.

2.2. MECHANIZM TWORZENIA SIĘ WARSTWY

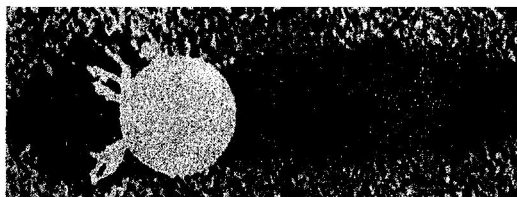
Proces termicznego napyłania warstw cienkich w próżni jest w istocie procesem kondensacji par napyłanego metalu [1÷8; 102].

Metal podgrzany w próżni do odpowiednio wysokiej temperatury przechodzi w stan gazowy; wokół niego powstaje chmura pary składająca się z poruszających się atomów metalu. Charakter ruchu atomów zależy od warunków procesu; w przypadku dobrej próżni i małej gęstości pary metalu atomy po wyparowaniu nie doznają zderzeń i poruszają się we wszystkich kierunkach po liniach prostych (promienie molekularne) aż do zderzenia się ze ściankami naczynia próżniowego lub z powierzchnią napyłaną. Padający atom może odbić się od powierzchni [13] lub osiąść na niej, tj. ulec kondensacji pod wpływem sił wiążących podłoża. Siły te zmieniają się w skali atomowej od punktu do punktu, a w wyniku ruchów cieplnych nie są również stałe w czasie. Atomy padające przynoszą poza tym ze sobą pewien zasób energii kinetycznej. Okoliczności powyższe powodują, że atomy po skondensowaniu wędrują na ogół po powierzchni podłoża (migracja), a nawet mogą odparować z powrotem. Zjawisko migracji atomów zależy od energii ich wiązania z podłożem (a więc m. in. i od rodzaju metalu) oraz od temperatury podłoża. Metale trudnotopliwe po skondensowaniu są mało ruchliwe; również w bardzo niskich temperaturach atomy zostają jakby zamrożone w tych miejscach, na które padają. Atomy metalu poruszając się po powierzchni podłoża tworzą pewnego rodzaju dwuwymiarowy gaz, w którym ulegają wzajemnym zderzeniom. W wyniku zderzeń tworzą się pary atomów o znacznie mniejszej ruchliwości i możliwości odparowania niż w przypadku pojedynczych atomów. Pary atomów tworzą rodzaj zarodników, koło których grupuje się coraz więcej atomów tworząc rosnące i coraz bardziej stabilne agregaty. Na pewnym etapie wzrostu agregaty te zaczynają łączyć się ze sobą tworząc początkowo porowatą, a następnie ciągłą warstwę (rys. 5).

Opisany proces zależy od szeregu czynników: rodzaju metalu, jego temperatury i gęstości par, rodzaju podłoża, stanu jego powierzchni

i temperatury oraz od stanu próżni. Zależność od rodzaju metalu i stanu próżni będzie omówiona nieco później, a obecnie rozważymy pokrótce wpływ reszty wymienionych czynników.

Temperatura metalu uwarunkowana jest temperaturą grzejnika, z którego jest on napyłany. Podwyższanie temperatury grzejnika powoduje wzrost szybkości odparowujących atomów, a poza tym prowadzi do znacznie szybszego parowania metalu i wzrostu gęstości jego par. Badania Levinsteina [1] wskazują, że pierwsze z omówionych zjawisk w granicach używanych temperatur nie ma poważniejszego wpływu na proces kondensacji i strukturę warstwy. Zwiększenie gęstości par metalu jest największe w bezpośrednim sąsiedztwie grzejnika. Wokół grzejnika tworzy się w rezultacie chmura stosunkowo gęstej pary metalu, w obrębie której mogą zachodzić zderzenia między atomami metalu. Ruch atomów metalu coraz bardziej traci charakter prostoliniowych promieni molekularnych i proces zaczyna mieć cechy zjawiska dyfuzji. Wpływa to zarówno na ilość cząstek dobiegających do podłoża, jak i na ich charakter; w wyniku zderzeń w chmurze mogą tworzyć się agregaty, a stąd metal może kondensować się w postaci innej niż przy małych ciśnieniach pary. Nadmierne podwyższenie temperatury grzejnika może wreszcie spowodować odparowywanie całych fragmentów metalu (rys. 1).



Rys. 1. Wynik szybkiego odparowywania złota.

Mała kuleczka (o średnicy 1μ) była wyrzucona z włókna i uderzając w warstwę utworzyła krater (po lewej stronie). Kropelka stanowiła następnie przeszkodę dla dalszych padających atomów, na skutek czego wytworzył się cień po prawej stronie. (Według [1]).

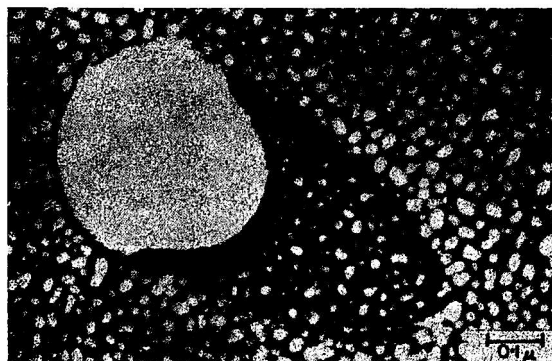
Niezależnie od wpływu na zjawiska zachodzące w chmurze pary, zwiększenie gęstości pary wpływa również na sam proces kondensacji; powoduje ono, iż na napyłanym podłożu znacznie częściej tworzą się zarodniki, co z jednej strony pociąga za sobą zmniejszenie prawdopodobieństwa powrotnego odparowywania, a z drugiej wpływa na strukturę warstwy przez oddziaływanie na wielkość tworzących się agregatów. Opisane zjawiska zależą ponadto od temperatury podłoża; podwyższanie temperatury podłoża zwiększa ruchliwość skondensowanych atomów, wpływając w ten sposób tak na proces kondensacji, jak i na strukturę warstwy.

Napyłanie warstwy ma miejsce wtedy, gdy proces kondensacji przeważa nad procesem powrotnego odparowywania. Istnieje więc pewna

krytyczna gęstość pary metalu, poniżej której warstwa nie tworzy się. Ta krytyczna gęstość pary zależy od rodzaju metalu i od temperatury podłoża. W praktyce laboratoryjnej gęstość pary reguluje się na ogół przez temperaturę grzejnika uzyskując tą drogą szybsze lub wolniejsze napyłanie warstwy. W wyniku badań okazało się, że np. cynk i kadm w ogóle nie tworzą warstwy przy małych gęstościach par; przy dużych gęstościach par warstwa powstaje, ale są trudności z dozowaniem jej grubości. Podobne zjawisko występuje przy napyłaniu innych metali na grzanym podłożu [1; 9].

Proces kondensacji warstwy zależy w wysokim stopniu od sił wiążących atomy metalu z podłożem; bardzo duży wpływ na ten proces ma więc m. in. czystość powierzchni. Podłoże nie oczyszczone i nie odgazowane należycie zmienia również własności już napyłonej warstwy w wyniku dyfuzji zanieczyszczeń w głąb warstwy. W rezultacie nawet bardzo małe zanieczyszczenia mogą popsuć całkowicie jednorodność warstwy i spowodować niepowtarzalność wyników, a nawet zmienić zupełnie zachowanie się warstwy.

Wpływ podłoża na własności warstwy powoduje występowanie dodatkowej komplikacji przy badaniach strukturalnych za pomocą dyfrakcji lub mikroskopu elektronowego. Przy tych metodach stosuje się na ogół jako podłoże cienkie błonki, np. z kolodiu, formwaru, tlenku glinu itp.,



Rys. 2. Podobieństwo struktury warstw srebra na podłożu z formwaru i krzemionki.

W cieniu kulki podłożem jest formwar; poza cieniem kulki na formwar napyłono warstwę krzemionki. (Według [10]).

toteż uzyskane wyniki nie mogą być bez zastrzeżeń przenoszone na przypadek stosowania innego podłoża. W niektórych przypadkach udało się jednak wykazać, że występujące różnice dla podłoża kwarcowego i z formwaru nie są zasadnicze (rys. 2).

Na proces kondensacji i na własności warstwy ma również wpływ stan podłoża, tj. jego gładkość i struktura. W przypadku np. szorstkiego podłoża migracja atomów po powierzchni jest utrudniona, co wpływa na budowę warstwy. Na zagadnienie szorstkości podłoża nie zwraca się na ogół większej uwagi zadowalając się ogólnikowym stwierdzeniem, że gładkość jego nie odgrywa większej roli, lub podając, że zastosowano gładkie podłoże. Trzeba stwierdzić, że każde podłoże, choćby pierwotnie gładkie, staje się szorstkie w wyniku czyszczenia chemicznego lub jonowego. Problem ten w obecnej chwili nie jest wystarczająco opracowany ani teoretycznie, ani doświadczalnie [11; 12].

2.3. RODZAJE STRUKTUR

Chociaż zagadnienie struktury warstw cienkich metali nie jest w obecnej chwili zadowalająco opracowane, to jednak wyniki dotychczasowych prac wskazują na pewne ogólne prawidłowości [1; 3; 10; 11; 13–20; 102]. Opierając się na wynikach badań wykonanych za pomocą dyfrakcji elektronowej i mikroskopu elektronowego można podzielić metale na trzy grupy [1].

Do pierwszej grupy należą metale trudnotopliwe, o punkcie topnienia powyżej 1900°C (W, Ta, Ir, Rh, Nb). Warstwy tych metali dają rozmyte obrazy dyfrakcyjne odpowiadające budowie¹⁾ złożonej z krystalitów o wymiarach mniejszych od 15 Å. W mikroskopie elektronowym warstwy te mają wygląd ciągły. Przy zmianie grubości obraz ten zachowuje swą pierwotną postać.

Do drugiej grupy należą metale o średniej temperaturze topnienia (Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Co, Cr, Mn, Ti, Be, Pt, Pd, Pb, Sn); temperatura topnienia tych metali jest niższa od 1900°C, a z wyjątkiem Pb i Sn wyższa od 600°C. Dla bardzo cienkich warstw tych metali otrzymuje się rozmyte obrazy dyfrakcyjne zaostrzające się ze wzrostem grubości; obraz dyfrakcyjny nie wykazuje w warstwie uprzywilejowanych kierunków uporządkowania. Metale o temperaturze topnienia powyżej 1300°C dają w mikroskopie elektronowym obraz budowy ciągłej, warstwy metali o niższym punkcie topnienia wykazują budowę ziarnistą.

Do trzeciej grupy należą metale tworzące warstwy o budowie agregatowej i strukturze krystalicznej, wykazujące przy tym kierunkowość ułożenia się w stosunku do podłoża. Metale te (Sb, Bi, In, Tl, Cd, Zn,

¹⁾ Dla uniknięcia dwuznaczności będziemy w dalszych rozważaniach często określać terminem „budowa” układy typu agregatowego, mozaikowego lub drobno-krystalicznego, a terminem „struktura” krystaliczne lub bezpostaciowe stany uporządkowania atomów; tam, gdzie takie rozróżnienie nie jest istotne, zastosujemy jedynie termin „struktura”, obejmując nim całokształt omówionych cech.

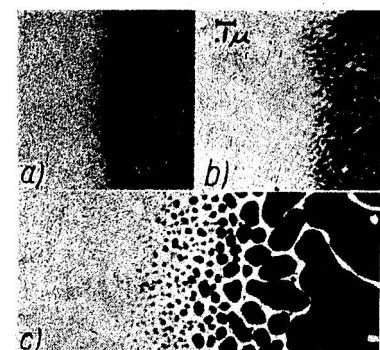
Mg, Te) mają niską temperaturę topnienia (poniżej 650°C). Obrazy warstw w mikroskopie elektronowym wykazują dla niewielkich grubości istnienie małych krystalitów, które tworzą większe agregaty przy wzroście grubości.

Opisane zachowanie się metali należących do poszczególnych grup ilustruje przykładowo rys. 3. Rysunek ten jest reprodukcją zdjęć otrzy-

manych przez Levinsteina [1] za pomocą mikroskopu elektronowego.

Struktura cienkich warstw metali zależy jednak nie tylko od rodzaju metalu i grubości warstwy, ale także od warunków procesu napyłania; struktura warstw nie jest poza tym stała, lecz podlega zmianom w czasie. Zagadnienia te omówimy krótko, przy czym rozpoczniemy od dyskusji problemu występowania bezpostaciowej struktury metali.

W początkowym okresie badań warstw cienkich, gdy do obserwacji używano przyrządów o małej zdolności rozdzielczej (mikroskopu, w najlepszym razie ultramikroskopu), pogląd o bezpostaciowej strukturze warstw cienkich był bardzo rozpowszechniony. Uważano, że metale kondensują się w formie bezpostaciowej, jednorodnej i ciągłej warstwy, a późniejsze zmiany własności warstwy są wynikiem przemian



Rys. 3. Zdjęcia wykazujące zmiany struktury warstwy w funkcji grubości.

Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego dla: a) metalu o wysokiej temperaturze topnienia; b) metalu o średniej temperaturze topnienia; c) metalu o niskiej temperaturze topnienia. (Według [1]).

krystalicznych, przy czym warstwa zachowuje nadal budowę jednorodną i ciągłą. Po zastosowaniu do badań ultramikroskopu okazało się, że w pewnych przypadkach istnieje budowa agregatowa [21; 22; 23]; jednak dopiero badania za pomocą mikroskopu elektronowego wykazały w szeregu przypadków ponad wszelką wątpliwość występowanie takiej struktury.

Czy budowa agregatowa jest ogólną regułą, a ciągłość warstw pewnych metali stwierdzona za pomocą mikroskopu elektronowego jest tylko pozorna i wynika z ograniczonej zdolności rozdzielczej mikroskopu elektronowego, czy też mogą istnieć warstwy rzeczywiście ciągłe, nie da się jeszcze definitywnie rozstrzygnąć. Jeśli chodzi o strukturę bezpostaciową, to w obecnej chwili przyjmuje się często, że może ona występować w przypadku warstw metali skondensowanych i utrzymywanych w dostatecznie niskich temperaturach; przy podwyższaniu temperatury albo dla warstw skondensowanych w wyższych temperaturach stwierdza się na ogół wystę-

powanie struktury krystalicznej [1; 2; 3; 11; 17; 18; 24; 25; 26; 102]. Na podstawie przeglądu bibliografii odnosi się jednak wrażenie, że zagadnienie to w obecnej chwili nie jest jeszcze wyczerpująco opracowane. Można spodziewać się, że pomiędzy strukturą bezpostaciową a bardzo drobno krystaliczną nie musi zawsze występować ostra granica [24].

Zagadnienie struktury warstw cienkich było rozważane w związku z problemem statystycznego charakteru kondensacji par metalu. Wobec całkowitej przypadkowości w osiadaniu napylanych atomów metalu na podłożu nie należy oczekiwać zupełnie równomiernego ich rozkładu, spodziewać się można raczej występowania statystycznych nierównomierności i pojawiania się mniejszych lub większych ugrupowań atomów.

Zagadnienie to było rozważane teoretycznie [3; 25,]; z analizy otrzymanych wyników można wnioskować, że fluktuacje gęstości, jakie powstały drogą statystycznego rozkładu atomów, są w skali drobinowej i nie mogą wobec tego doprowadzić do wytworzenia się stosunkowo dużych i ostro pooddzielanych agregatów (rys. 5 i 6). Mechanizm powstawania agregatów musi być wyjaśniony na innej drodze, a mianowicie — jak już poprzednio wzmiankowano — w związku ze zjawiskiem migracji atomów.

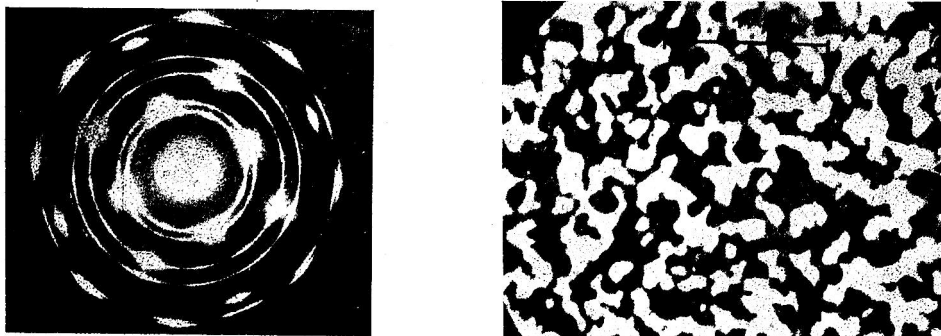
Zjawisko migracji powoduje, że rzeczywisty rozkład atomów na podłożu jest odmienny od rozkładu obliczonego. Statystyczny, przypadkowy rozkład atomów może wystąpić jedynie wtedy, gdy ruchliwość skondensowanych atomów zostanie zredukowana, np. przy kondensacji na bardzo zimnym podłożu; w takim też przypadku można spodziewać się w rezultacie występowania bezpostaciowej struktury warstwy.

2.4. ZALEŻNOŚĆ KRYSTALICZNEJ STRUKTURY WARSTWY OD JEJ GRUBOŚCI I OD STRUKTURY PODŁOŻA

Jak już uprzednio wzmiankowano, struktura warstwy zależy w pewnej mierze od jej grubości. Zależność tę można wyjaśnić na gruncie rozważań energetycznych: krystalizacja warstwy następuje pod wpływem energii sieciowej, a aglomeracja pod wpływem energii powierzchniowej; stabilnej strukturze warstwy przy danej grubości odpowiada minimum energii całkowitej, a więc określona w danych warunkach struktura krystaliczna i budowa agregatowa. Cienka warstwa metalu może posiadać zatem zależnie od grubości różne struktury krystaliczne [17; 18; 102]. Tak np. badania elektronograficzne warstw Be, V, Cr, Ni i Co w temperaturze pokojowej wykazały przy grubościach powyżej 100 Å strukturę materiału litego; przy zmniejszaniu grubości w obszarze od 70 do 80 Å prawie u wszystkich wymienionych metali zjawily się dodatkowe linie interferencyjne, a przy grubościach od 50 do 60 Å liczba

i natężenie nowych linii zwiększały się. Zjawiające się linie należały do fazy krystalograficznej nie występującej dla metalu litego w temperaturze pokojowej, a niekiedy w ogóle nie stwierdzonej dla danego metalu [18]. W kwestii zmiany struktury warstw cienkich w zależności od grubości spotyka się nieraz sprzeczne opinie. Dla aluminium np. takie zmiany omawia Rozenberg [17], podczas gdy dla tego samego metalu Hass [14] nie stwierdził występowania odmiany różnej od materiału litego. Zagadnienie komplikuje się jeszcze w związku z możliwością występowania różnych struktur na różnych głębokościach warstwy, np. ciągłej budowy tuż przy podłożu i agregatowej powyżej podłoża [3].

Na strukturę warstwy ma również wpływ stan uporządkowania atomów powierzchni podłoża, tzn. struktura podłoża. W przypadku podłoża krystalicznego (kwarc, mika, NaCl itd.) uporządkowanie atomów podłoża powoduje wystąpienie podobnego uporządkowania atomów warstwy, a więc krystalizację warstwy w uprzywilejowanych kierunkach

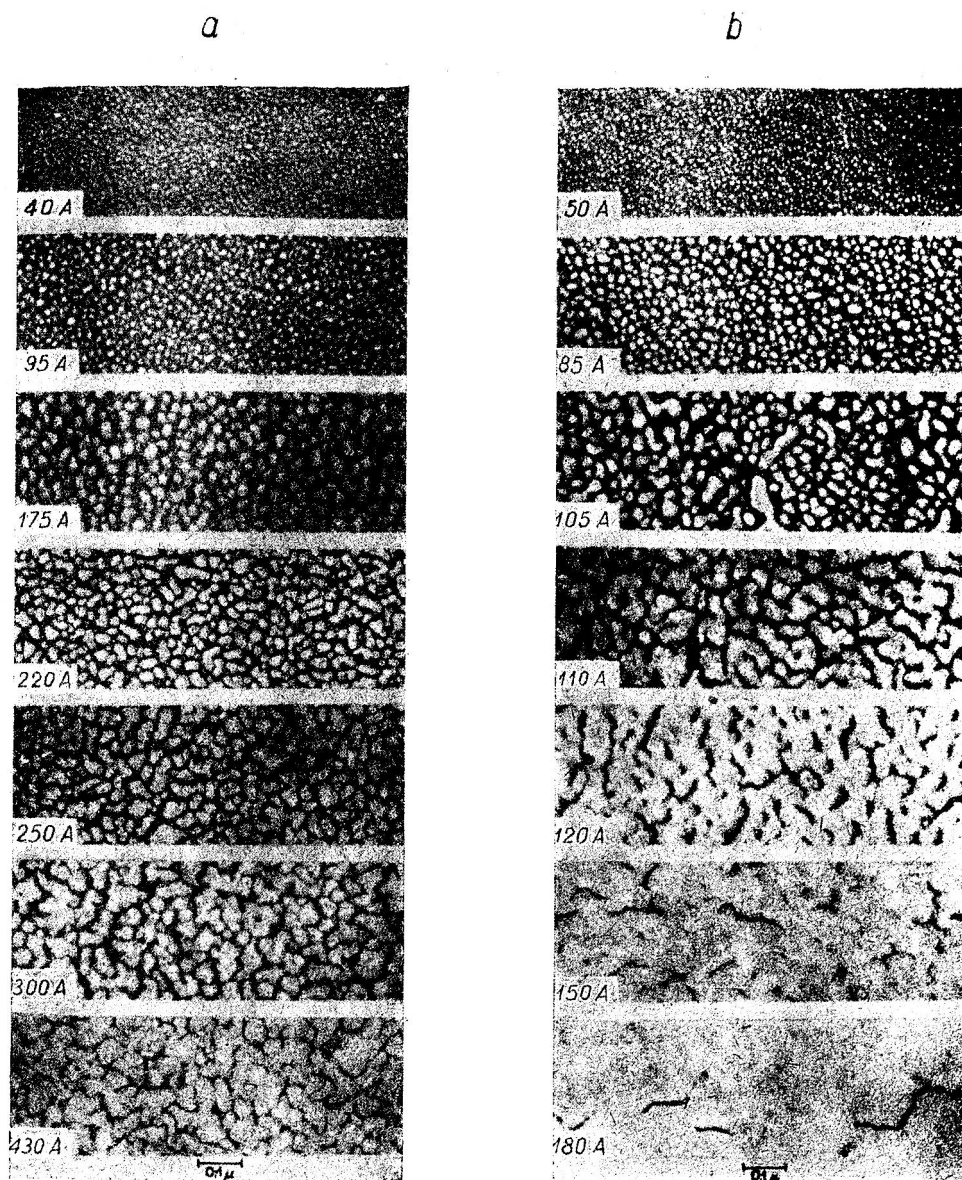


Rys. 4. Warstwa srebra $\approx 130\text{\AA}$ na NaCl.

Zdjęcia za pomocą dyfrakcji elektronowej i mikroskopu elektronowego. (Według [14]).

(rys. 4). Wpływ ten jest tym silniejszy, im stale sieci krystalicznej podłoża i metalu mniej różnią się między sobą [27; 28]. Uporządkowanie krystaliczne warstwy zmniejsza ruchliwość atomów metalu, co powoduje większą stabilność takich warstw w porównaniu z warstwami napyłkowymi na podłożu bezpostaciowe (np. szkło) [28].

Właściwości podłoża oraz warstwy można zmodyfikować przez napylenie na podłożę pewnej warstwy podkładowej, a dopiero następnie warstwy badanej [3; 29; 30]. Przez odpowiedni dobór warstwy podkładowej można dzięki temu polepszyć mechaniczne własności warstwy.

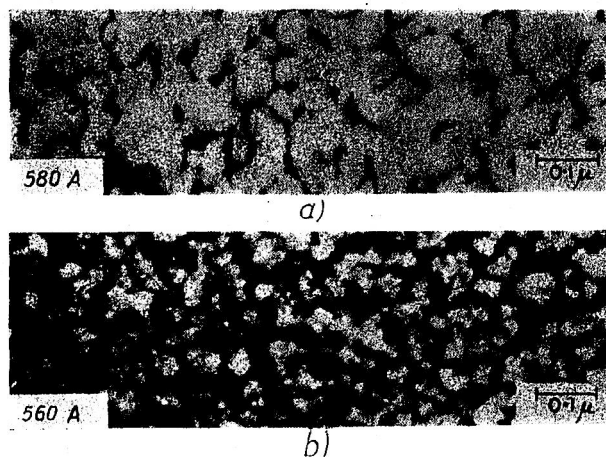


Rys. 5. Zdjęcia napyłanych warstw srebra.

Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu elektronowego; warstwy napyłano:
a) w ciągu 20 minut; b) w ciągu 2 sek. (Według [10].

2.5. ZALEŻNOŚĆ AGREGATOWEJ BUDOWY WARSTWY OD JEJ GRUBOŚCI, OD SZYBKOŚCI NAPYLANIA I OD TEMPERATURY PODŁOŻA

Agregatowa budowa występuje w warstwach metali, należących do grup o średniej lub niskiej temperaturze topliwości (grupa druga i trzecia z ust. 2.3). Pomiedzy budową warstw różnych metali istnieją pewne różnice, na ogół jednak zachowanie tych warstw jest jakościowo dość podobne; z tego powodu rozważymy obecnie jako przykład nieco obszerniej budowę warstw srebra. Na rysunku 5 zestawione są fotografie warstw srebra otrzymane przez Senneta i Scotta za pomocą mikroskopu elektronowego; na rys. 5a pokazane są warstwy napyłane wolno, a na rys. 5b warstwy napyłane szybko. Na fotografiach widać wyraźnie, jak w miarę zwiększania grubości warstwy rosną wymiary, a maleje liczba oddzielnych agregatów. Zaobserwowany wzrost większych agregatów odbywa się zarówno kosztem kondensującego metalu, jak i z powodu rozpadu mniejszych agregatów [14; 22; 25]. Z dalszym wzrostem grubości warstwy między poszczególnymi agregatami wytwarzają się pomosty i warstwa przestaje składać się z oddzielnych ziaren; mniej więcej przy tej



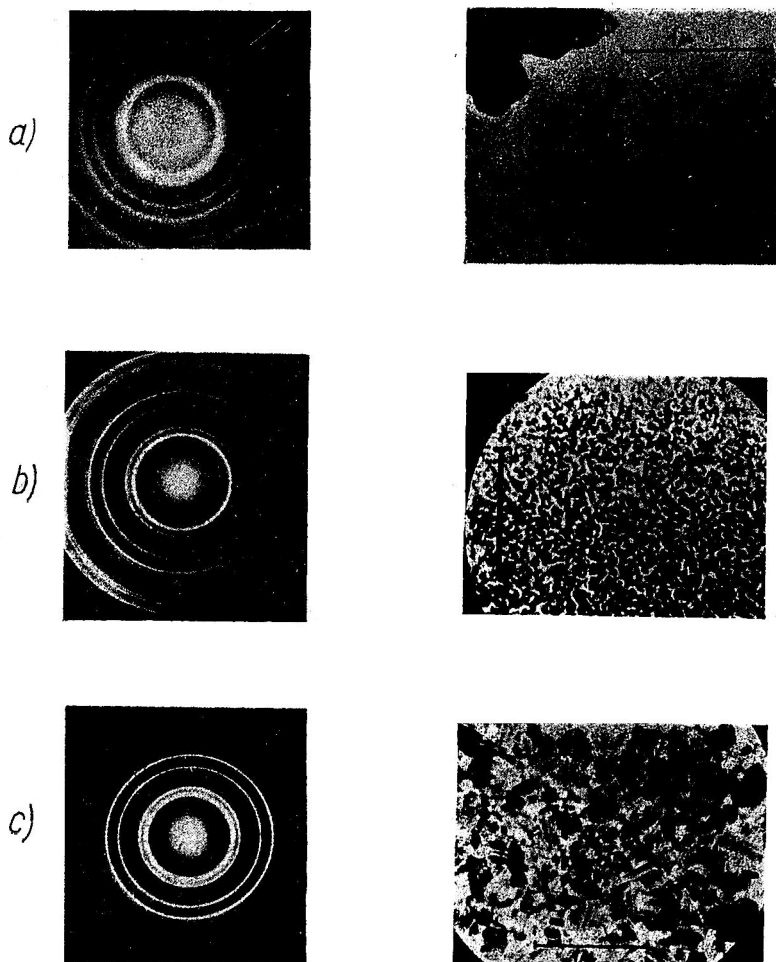
Rys. 6. Różnice struktury warstw srebra w przybliżeniu równej grubości.

Warstwy napyłano: a) w ciągu 20 min.; b) w ciągu 75 min. (Według [10]).

grubości zjawia się przewodzenie elektryczne [14; 31]. Następnie warstwa zaczyna wykazywać coraz mniejszą porowatość i przy pewnej grubości budowa jej staje się zupełnie ciągła.

Na opisany proces kształtowania się budowy warstwy ma bardzo duży wpływ szybkość napyłania, co widać szczególnie wyraźnie na rys. 6,

gdzie pokazane są warstwy o jednakowej prawie grubości i o dużej różnicy czasów napyłania; warstwy szybko napyłane wykazują bardziej jednolitą budowę niż warstwy wolno napyłane.



Rys. 7. Warstwy srebra na kolodium.

Zdjęcia za pomocą dyfrakcji elektronowej i mikroskopu elektronowego; a) warstwa $\approx 35\text{\AA}$; b) warstwa $\approx 150\text{\AA}$; c) warstwa $\approx 350\text{\AA}$. (Według [14]).

Interesujące jest zestawienie zdjęć otrzymanych za pomocą mikroskopu elektronowego i dyfrakcji elektronowej (rys. 7). Warstwy bardzo cienkie, grubości około $35\text{\AA}$ (rys. 7a) składają się z bardzo małych (rzędu od $100\text{\AA}$ do $150\text{\AA}$) odizolowanych agregatów. Odpowiednie zdjęcie wy-

konane metodą dyfrakcji elektronowej wykazuje już istnienie sieci krystalicznej. Pierścienie dyfrakcyjne są jednak rozmyte; poszczególne krystality są więc bardzo małe, a rozróżniane za pomocą mikroskopu elektronowego agregaty utworzone są z większej ilości bardzo drobnych krystalitów. Przy wzroście grubości warstwy do około $150 \text{ \AA}$ (rys. 7b) agregaty powiększają się, a pierścienie dyfrakcyjne stają się bardziej ostre, zatem średnia wielkość krystalitów jest większa. Przy grubości $\approx 350 \text{ \AA}$ (rys. 7c) liczba krystalitów tworzących warstwę zmalała wybitnie; większość ma wymiary poniżej $1000 \text{ \AA}$, ale niektóre osiągają nawet wielkości około $4000 \text{ \AA}$. Jak wynika z omówionych prac, w miarę wzrostu grubości warstwy zachodzi proces powiększania się poszczególnych krystalitów, przy czym budowa warstwy staje się coraz bardziej jednolita, różni się jednak nawet przy bardzo grubych warstwach od budowy metalu litego. Na różnice te wskazują zarówno fotografie strukturalne, jak też i pomiary oporu właściwego [22].

O typie budowy warstwy decyduje poza omówionymi wpływami w dużej mierze również i temperatura podłoża w czasie kondensacji [14; 15; 17; 102]. Warstwy skondensowane w wyższych temperaturach mają budowę znacznie bardziej agregatową niż warstwy skondensowane w niskich temperaturach; wiąże się to ściśle z ruchliwością atomów skondensowanych. Ze wzrostem temperatury podłoża wzrasta również grubość warstwy, przy której można zaobserwować stykanie się ze sobą poszczególnych agregatów i przechodzenie do budowy jednolitej [9; 15]. Przy dostatecznie niskiej temperaturze podłoża można tak dalece zredukować ruchliwość atomów, że nie nastąpi tworzenie się agregatów, a warstwa będzie ciągła i bezpostaciowa.

Występowanie agregatowej budowy warstwy cienkiej oznacza na ogół odstępstwa od ciągłości i równomierności zarówno wnętrza, jak i powierzchni warstwy; odstępstwa te mają duży wpływ na optyczne i elektryczne własności warstwy.

2.6. ZMIANY STRUKTURY

Jak wynika z badań własności warstw cienkich, struktura ich ulega zmianom w czasie pod wpływem czynników zewnętrznych lub od nich niezależnie. Zmiany mogą być następujące [3]: dla struktury ciągłej i bezpostaciowej przejście do struktury krystalicznej; dla struktury ciągłej i krystalicznej rekrytalizacja; dla budowy ciągłej przejście do budowy nieciągłej; wreszcie dla budowy nieciągłej przejście od układu mniej stabilnego do bardziej stabilnego.

Zmiany struktury warstwy spowodowane są tendencją warstwy do przechodzenia w stan energetycznie bardziej stabilny; do wystąpienia

takiego przejścia niezbędna jest jednak energia aktywacji [2; 3; 32; 33]. Energia ta może być dostarczana rozmaicie, np. drogą ruchów termicznych atomów podłoża, przez bombardowanie warstwy cząstkami obcymi, przez reakcje chemiczne itp.

Badając wpływ temperatury na stabilność warstwy stwierdzono, że w dostatecznie niskich temperaturach przemiany strukturalne są zwolnione lub zupełnie zahamowane i — pomijając inne wpływy — warstwa może być stabilna. Podwyższanie temperatury przyspiesza przebieg przemian i może spowodować to, że warstwy, kondensowane w niskich temperaturach i w tym obszarze stabilne, przestają być w miarę ogrzewania stabilne. Temperatura, przy której następuje zahamowanie zmian strukturalnych, zależy od rodzaju metalu i jest na ogół tym niższa, im niższa jest temperatura topnienia metalu; warstwy metali trudnotopliwych są stabilne w temperaturze ciekłego powietrza, podczas gdy warstwy srebra nie są jeszcze stabilne w tej temperaturze [3; 22; 33] (por. rozdz. 6).

Bombardowanie warstwy cząstkami obcymi może dostarczać energii potrzebnej do przemian strukturalnych. Wskazują na to zmiany własności warstwy zachodzące przy wpuszczeniu gazów lub przy wyjmowaniu próbki z próżni [3; 34]. Oddziaływanie elektronowego bombardowania na strukturę warstwy jest również ważne. Zagadnienie to ma zasadnicze znaczenie przy badaniach strukturalnych metodami elektronicznymi. Wydaje się, że znaczniejsze zmiany struktury nie występują przy przestrzeganiu pewnych środków ostrożności, jak stosowanie małego natężenia prądu w wiązce elektronów, krótkiego czasu naświetlania itp. [1; 3; 10; 35].

2.7. WPŁYW STANU PRÓŻNI NA STRUKTURĘ WARSTW

Stan próżni wpływa na własności warstwy wskutek:

- a) adsorpcji gazów resztkowych na powierzchni podłoża,
- b) adsorpcji i absorpcji gazów przez samą warstwę,
- c) oddziaływania na atomy rozpylonego metalu na drodze międzygrzejnikiem a podłożem,
- d) chemicznego oddziaływania gazów na warstwę.

Adsorpcja gazów na powierzchni podłoża wpływa na przebieg powstawania warstwy wskutek zmiany własności podłoża; oddziaływanie to jest podobne do omawianego poprzednio wpływu zanieczyszczeń powierzchni. Adsorpcja gazów na powierzchni warstwy w czasie procesu napyłania prowadzi do wbudowania w nią atomów gazu, pokrywanych przez padające w dalszym ciągu atomy metalu.

Absorpcja gazów może wystąpić już po skondensowaniu warstwy, drogą dyfuzji w głąb metalu, co prowadzi, podobnie jak uprzednio, do wbudowania atomów gazu w warstwę metalu. Zjawiska adsorpcji i dyfuzji gazów w warstwach cienkich omawiają różni autorzy [2; 5; 36; 37; 102]. Szczegółową dyskusję nad tymi zjawiskami przeprowadza też Dushman [38]; problemy adsorpcji omawiają Ilin [39] i Boncz-Brujewicz [40].

Gazy resztkowe mogą oddziaływać na atomy metalu również na drodze między grzejnikiem a podłożem [1]. Jeżeli gaz ten jest np. parą metalu tworzącego z rozpylanym metalem związek międzymetaliczny, to reakcja taka przy większych ciśnieniach może zachodzić w czasie lotu atomów, a w każdym razie, nawet przy najniższych ciśnieniach, zachodzi na powierzchni warstwy. Jeżeli gaz nie wchodzi w reakcję z rozpylanym metalem, to przy nieco większych ciśnieniach ($\geq \approx 0,1$ Tr) atomy metalu zderzając się z atomami gazu tworzą większe skupiska i w tej postaci padają na podłoże. Otrzymane w tych warunkach warstwy wykazują słabą przyczepność do podłoża, porowatą budowę, złą spójność, złą przewodność elektryczną i mały współczynnik odbicia światła [1; 11; 30; 41; 42]. We wszystkich omówionych powyżej procesach gazy zostają wbudowane w warstwę albo jeszcze w czasie napyłania, albo po napyłaniu, tak że obecność ich może wpływać zarówno na początkową strukturę warstwy, jak i na dalsze jej zmiany; zależnie od warunków wpływ ten ułatwia lub utrudnia proces porządkowania struktury warstwy. Wpływ gazów ma na ogół charakter nieodwracalny; zmiany odwracalne stwierdzono jedynie przy stosunkowo małych ciśnieniach ($\leq 10^{-4}$ Tr) [3].

Oddziaływanie chemiczne gazu na warstwę zależy od wzajemnego powinowactwa chemicznego, przy czym najczęściej zachodzi zjawisko utleniania [3; 24; 27; 38; 43]. Zjawisko to, silne dla metali alkalicznych, słabsze, ale ciągle jeszcze bardzo istotne dla metali ziem alkalicznych i rzadkich [44], nie występuje wcale lub jest bardzo słabe w przypadku metali szlachetnych Ag, Au, Pt [10].

Na własności warstwy mogą wpływać ślady par rtęci bądź par oleju, przedostające się z pomp dyfuzyjnych (por. ust. 3.2) jak również ślady pary wodnej [3; 45]; Duży wpływ mogą też mieć zanieczyszczenia związkami organicznymi [1]. Autorzy artykułu stwierdzili silny wpływ śladów par rozpuszczalników organicznych na własności cienkich warstw srebra. Istnieją również dane wskazujące na możliwość wpływu reakcji chemicznych zachodzących między różnymi gazami na powierzchni warstwy, np. między tlenem a wodorem [3]. Te zagadnienia są na razie opracowane tylko częściowo lub nawet całkiem fragmentarycznie.

W związku z omówionymi wpływami niezbędne jest utrzymywanie jak najlepszej próżni podczas napyłania warstw metali; w ostatnich

latach wykonano już np. badania w warunkach próżni statycznej [3]. Przy wytwarzaniu warstw dla potrzeb techniki często jako granicę przyjmuje się próżnię nie gorszą niż około 10^{-4} Tr lub też wymaga się, aby średnia droga swobodna atomu metalu była znacznie większa od odległości między grzejnikiem a podłożem; oba wymienione kryteria są na ogół równorzędne [29; 41; 42]. Pewne dane wskazują jednak, że i tu požądane byłoby zejście do ciśnień rzędu 10^{-5} Tr, a niekiedy nawet do 10^{-6} Tr [11; 30; 46; 47]. W związku z tym nasuwają się pewne wątpliwości co do wyników badań strukturalnych, które w większości przypadków wykonano w próżni rzędu 10^{-4} Tr.

2.8. WNIOSKI OGÓLNE

Resumując uwagi o strukturze warstw należy podkreślić, że:

- a) struktura warstw cienkich zależy głównie od następujących parametrów procesu napyłania: rodzaju metalu, grubości warstwy, szybkości napyłania, temperatury i stanu podłoża oraz stanu próżni;
- b) struktura warstw cienkich wykazuje zmiany w czasie.

Struktury warstw cienkich nie można więc na ogół traktować statycznie, ale należy uwzględniać jej zmiany, jej dynamikę. Struktura warstwy nie jest wskutek tego jednoznaczna funkcją wymienionych w punkcie a) parametrów, ale zależy najczęściej w skomplikowany sposób od całej historii warstwy. Przy napyłaniu warstw w określonych celach należy zatem dobrać świadomie warunki napyłania, tak aby uzyskać optymalne rezultaty.

3. ZAGADNIENIA TECHNOLOGII WARSTW CIENKICH

W rozdziale niniejszym omówione będą zagadnienia techniki otrzymywania warstw cienkich metodą termicznego rozpyłania w próżni, a więc:

- 1) technologia grzejników do napyłania,
- 2) zagadnienia techniki próżniowej,
- 3) oczyszczanie podłoża pod warstwę,
- 4) zagadnienia ochrony warstwy przed wpływami zewnętrznymi i poprawy jej przylegania do podłoża,
- 5) równomierność warstw.

3. 1. TECHNOLOGIA GRZEJNIKÓW DO NAPYLANIA

3. 1. 1. CIŚNIENIE PAR METALI

Decydującym czynnikiem przy określaniu warunków pracy grzejnika jest zależność ciśnienia par rozpylanego metalu oraz ciśnienia par materiału grzejnika od temperatury. Zagadnienie ciśnienia par metali

omawiał obszernie Dushman [38]. Przy rozważaniu procesu napyłania na ogół żąda się znajomości temperatury, przy której ciśnienie par osiąga pewną założoną wartość, najczęściej 10^{-2} Tr [48], rzadziej 0,1 Tr [29]. Przy takiej temperaturze grzejnika napyłanie jest na ogół dostatecznie szybkie. Znaczniejsze podwyższenie temperatury ponad tę wartość prowadzi niekiedy do tworzenia się gąbczastych i źle przylegających warstw [24; 38] jak również do pryskania rozpylonego metalu (rys. 1), które występuje często w wyniku zbyt gwałtownego wydzielania się absorbowanych gazów [38].

3. 1. 2. DOBÓR GRZEJNIKA

Rozpylanie metali może odbywać się dwojako: albo metal rozpylany (na ogół w formie drutu) ogrzewany jest bezpośrednio (najczęściej przez przepływ prądu), albo też stosuje się grzejniki z innego materiału i z nich dopiero rozpyla się dany metal.

Metodę pierwszą stosuje się niekiedy do metali bardzo trudno topliwych; można ją też stosować do metali, które wykazują dostateczną szybkość parowania poniżej temperatury topnienia, jak np. srebro [49; 50] lub nikiel [51]. W miarę napyłania maleje przekrój drutu i zmieniają się warunki grzania; dla zachowania niezmienniej temperatury należy wtedy zachować stały iloczyn $U\sqrt[3]{J}$, gdzie U oznacza spadek napięcia na grzejniku, a J prąd grzejnika [38].

Metodę drugą stosuje się obecnie powszechnie. Kryteria doboru materiału na grzejnik są następujące [11; 42; 52; 53; 54]:

a) Metal rozpylany powinien wykazywać adhezję do grzejnika. Rozpuszczalność materiału grzejnika w rozpylanym metalu i temperatura topnienia i dekompozycji otrzymywanych stopów powinna być przy tym taka, aby w warunkach rozpylania nie następowało zbyt silne rozpuszczanie się grzejnika w rozpylanym metalu.

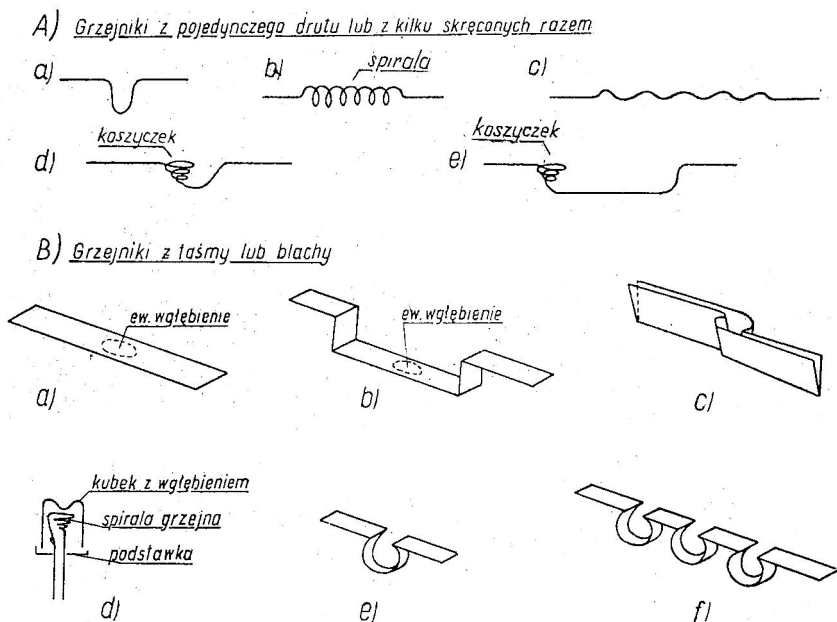
b) Temperatura, w której rozpylany metal ma ciśnienie par dostateczne dla napyłania, musi być niższa od temperatury topnienia materiału grzejnika; często wymaga się dodatkowo, aby parowanie materiału grzejnika w tej temperaturze było pomijalne.

Źła adhezja rozpylanego metalu powoduje spadanie kropli stopionego metalu z grzejnika lub utrudnia wymianę ciepła między grzejnikiem a rozpylanym metalem, co prowadzi z kolei do bardzo wolnego parowania metalu. Niespełnienie reszty warunków prowadzi z reguły do przepalania się grzejnika.

Przydatność różnych materiałów na grzejniki do napyłania badało szereg autorów. Z nowszych prac przytoczyć można obszerne badania Caldwellella [52] oraz Olsena, Smitha i Crittendena [53]; zesta-

wienie materiałów na grzejniki podają też Angerer i Ebert [41]. Wyniki otrzymane przez poszczególnych badaczy nie zawsze są zupełnie zgodne; spowodowane to jest, być może, częściowo subiektywną oceną stopnia przydatności materiałów, częściowo odmiennymi warunkami doświadczalnymi. Krytyczne porównanie lub odtworzenie wyników jest często utrudnione przez zbyt skąpe podawanie warunków procesu (por. uwagi w pracy [53]).

Ważnym czynnikiem, który należy uwzględnić przy doborze materiału na grzejnik, jest szybkość parowania tego materiału. Jeśli odpa-



Rys. 8. Kształty grzejników do napyłania termicznego.
(Według [41; 42; 47; 48]).

rowywanie występuje w znacznym stopniu, wówczas warstwa napyłana zanieczyszcza się materiałem grzejnika, co często ma decydujące znaczenie dla własności warstwy. Obszerne badania w tej dziedzinie przeprowadził ostatnio Heavens [54].

Kształt grzejnika zależy od własności mechanicznych materiału grzejnika oraz od sił spójności między materiałem grzejnika a rozpylanym metalem, jak również od wymagań aparaturowych lub technicznych. Najczęściej stosowane kształty grzejników są pokazane na rys. 8; grzejniki typów A/a, b, c, e oraz B/e, f/ stosuje się dla metali dobrze zwilżających grzejnik. Oprócz tego można stosować tygle grafitowe [55] i tygle z tlenku glinu lub z tlenku berylu [53].

Dobór wymiarów geometrycznych grzejnika ma bardzo duże znaczenie. W przypadku niewłaściwie ukształtowanego grzejnika lub źle dobranej grubości drutu może, przy zbyt krótkich doprowadzeniach do spirali, zachodzić np. nadmierne odprowadzanie ciepła drogą przewodnictwa i przez to silne chłodzenie grzejnika, bądź odwrotnie, w przypadku zbyt długich doprowadzeń nadmierne przegrzewanie doprowadzeń przy stosunkowo niskiej temperaturze spirali z metalem; autorzy tego artykułu stwierdzili, że np. w przypadku spirali typu A/d (rys. 8) niewłaściwe dobranie wymiarów może zmniejszyć szybkość napyłania nawet 10-krotnie. Złe zwymiarowanie średnicy i odstępów zwojów spirali prowadzi niekiedy do zwierania zwojów przez roztopiony metal, przepalania spirali lub do bardzo wolnego napyłania metalu [24; 41]. Grubość drutu stosowanego na grzejniki przyjmuje się na ogół w granicach od 0,3 do 1,0 mm średnicy; stosowane też bywają grzejniki wykonane z kilku razem skręconych drutów, np. z trzech drutów wolframowych o średnicy 0,5 mm [48]. Druty zbyt cienkie przepalają się łatwo bądź to na skutek przegrzania, bądź też na skutek występowania reakcji między metalem grzejnika a metalem rozpylanym; wolfram wchodzi np. w reakcję z szeregiem metali, jak Fe, Ni, Be, Cr, Al i platynowce, a mimo to metale te można rozpylać z odpowiednio grubych grzejników wolframowych [48]. Druty zbyt grube wymagają przede wszystkim dość dużych prądów grzania, a poza tym w przypadku kruchego materiału, np. wolframu, łatwo się łamią. Szczegóły praktyczne dotyczące wykonania spiral grzejnych można znaleźć między innymi w pracach [29; 41; 42; 48; 53; 56].

3. 1. 3. GRZANIE

Najczęściej stosowanym sposobem ogrzewania grzejnika jest przepuszczanie przez niego odpowiednio dużego prądu elektrycznego; sposób ten stosuje się między innymi zawsze do grzejników z drutów lub z taśm. Tygle, uformowane wokół koszyczków z drutu, ogrzewa się przez przepływ prądu przez koszyczek; tygle można również ogrzewać przez umieszczanie ich wewnątrz odpowiedniej spirali grzejnej. Stosuje się także grzanie indukcyjne wielkiej częstotliwości [57; 58; 59] lub grzanie za pomocą bombardowania elektronami [55].

Natężenie prądów grzejnych zależy od przekroju i temperatury grzejnika. Prądy grzejne dla grzejników z drutu o średnicy kilku dziesiątych mm są na ogół rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu A; w przypadku grzejników z taśm lub z blachy prądy grzejne są znacznie większe, rzędu kilkuset A. Napięcia potrzebne do grzania są niewielkie, wynoszą one na ogół od kilku do kilkunastu V. Do grzania tygli potrzebne są większe moce.

Stosownie do poprzednich uwag, prąd grzejnika należy dobierać tak, aby uzyskać optymalną temperaturę grzejnika. W praktyce jednak tylko stosunkowo rzadko kontroluje się temperaturę grzejnika, a prąd grzejnika dobiera się drogą prób na podstawie mniej lub więcej subiektywnej oceny jakości otrzymywanych warstw cienkich. Pomiary i kontrola temperatury grzejnika są możliwe: dla temperatur nie za wysokich np. za pomocą termopary (np. Pt—PtRh [54]), a dla temperatur wyższych pirometrem optycznym ([60], cyt. według [38]).

3. 1. 4. NAKŁADANIE I DOZOWANIE ROZPYLANEGO METALU

Metal rozpylany nakłada się na grzejnik rozmaicie:

- a) cienki drut lub cienką wstążkę z rozpylanego metalu owija się ściśle wokół grzejnika (spirali z drutu);
- b) drut lub folię z rozpylanego metalu tnie się na krótkie kawałki, zagina się je w kształcie litery *U* i wiesza w dolnych częściach (zagięciach) spirali grzejnej;
- c) kawałki metalu (ewentualnie zwinięte kawałki drutu lub folii) wkłada się do ciasno zwiniętych koszyczków grzejnych z drutu, do wgłębień w taśmach grzejnych lub do tygli;
- d) metal rozpylany nakłada się elektrolitycznie na grzejnik.

Dobór odpowiedniej metody zależy od materiału i kształtów grzejnika, od metalu rozpylanego oraz od układu aparatury.

W przypadku metali dobrze zwilżających grzejnik stosuje się na ogół metody a) i b). Jeżeli metal rozpylany źle zwilża grzejnik, wtedy krople stopionego metalu mogą opadać z grzejnika. Dla uniknięcia tego należy stosować grzejniki obejmujące kroplę stopionego metalu.

Niektóre metale stapiają się w próżni źle z metalem grzejnika (np. chrom, beryl i platynowce z wolframem [48;99], co prowadzi do znacznego zwolnienia parowania¹⁾). Dla poprawienia styku rozpylany metal można nałożyć na grzejnik elektrolitycznie. Podobny wynik osiąga się również przez uprzednie stopienie metalu w spirali grzejnej w osobnym naczyniu w atmosferze wodoru lub helu; gazy te ułatwiają przekazywanie ciepła między grzejnikiem a metalem, co sprzyja powstaniu ścisłego zetknięcia, a jednocześnie hamują parowanie metalu. Wstępne stopienie w atmosferze helu stosuje się niekiedy dla usunięcia zanieczyszczeń takich metali, jak wapń, magnez i kadm [48].

Elektrolityczne nakładanie można stosować również w przypadku metali bardzo trudnotopliwych [41]. W przypadku platynowców unika

¹⁾ Olsen, Smith i Crittenden [53] nie mieli żadnych trudności przy napyłaniu chromu z koszyczka wolframowego w wysokiej próżni.

się kłopotliwego elektroplaterowania przez zastosowanie grzejnika skręconego z trzech drutów wolframowych (0,5 mm Ø) i jednego drutu z rozpylanego metalu o tej samej średnicy [48].

Uzyskanie warstw o określonej grubości przeprowadza się w zasadzie przez dozowanie ilości metalu nakładanego na grzejnik i następnie całkowite jego rozpylenie. Metoda ta, wbrew pozorom, ma jednak dość ograniczony zakres stosowalności, a to dlatego, że w przypadku dużych wymagań co do czystości pierwsza partia metalu musi być napyłona na pomocniczą zastawkę; ten okres wstępnego napyłania przebiega jednak często kapryśnie i jest mało powtarzalny, a stąd ilość metalu, jaka pozostaje do właściwego napyłania, może w poszczególnych przypadkach wykazywać znaczne różnice. Dla warstw grubszych (rzędu kilku tysięcy Å) różnice te często mogą być tolerowane [42; 56], dla warstw cienkich są one jednak na ogół zbyt duże; np. autorzy tego artykułu nie mogli uzyskać tą metodą choćby w przybliżeniu powtarzalnych wyników dla warstw srebra grubości rzędu kilkudziesięciu Å.

Uzyskanie powtarzalności wyników w przypadku warstw cienkich jest dodatkowo utrudnione wskutek wielkiej wrażliwości struktury, a więc i własności tych warstw, na warunki procesu (por. rozdz. 2). Z tego powodu jedyną względnie pewną metodą jest napyłanie z równoczesnym pomiarem określonej własności warstwy (np. jej przepuszczalności optycznej lub oporu elektrycznego) i przerywanie napyłania w chwili, gdy pomiar wskaże odpowiednią wartość (por. np. [30; 61 ÷ 64]).

3. 1. 5. OCZYSZCZANIE GRZEJNIKA I ROZPYLANEGO METALU

Staranne oczyszczenie i odgazowanie grzejnika i metalu rozpylanego jest niezbędne przy napyłaniu warstw cienkich.

Oczyszczenie i odgazowanie jest tym łatwiejsze, im czystszych użyto materiałów; z tego powodu wskazane jest stosowanie metali o dużej czystości, jeśli możliwe topionych w próżni. Niezależnie jednak od tego, jakich materiałów użyto, należy w każdym przypadku oczyścić je bezpośrednio przed napyłaniem. Wzorowy przebieg czyszczenia obejmuje mechaniczne oczyszczenie powierzchni metalu, odtłuszczenie (por. np. [47; 65]) i oczyszczenie chemiczne. Pewną liczbę recept na czyszczenie chemiczne podaje Mönch [65]; nie zawsze są one jednak wygodne i w praktyce często stosuje się inne przepisy.

Wcześniejsze odgazowanie metali zmniejsza wydzielanie gazów w czasie napyłania, dzięki czemu uzyskuje się lepszą próżnię. Grzejniki można odgazować przez poprzednie ogrzanie ich w próżni do wysokiej temperatury [54]. Rozpylany metal można również uprzednio ogrzać lub stopić osobno w próżni. W ten sposób postępuje się jednak stosunkowo

rzadko, najczęściej zaś odgazowuje się metal rozpylany bezpośrednio przed napyłaniem, przeważnie drogą stopienia go w grzejniku. Stopienie takie powoduje zarówno wydzielanie części gazów z metalu, jak i spalanie resztek zanieczyszczeń i odparowanie górnej, zanieczyszczonej (np. tlenkami) warstwy. W celu uniknięcia osiadania tej partii metalu na napyłanym podłożu zasłania się je w tym okresie zastawką. Czas trwania wstępnego topienia trudno podać ściśle; dla srebra waha się on w granicach od $1\frac{1}{2}$ minuty [47] do 5 minut [41]; Mayer [11] radzi metal kilkakrotnie topić lub nawet destylować w próżni; Angerer i Ebert [41] podają, że wygrzewanie można zastąpić przez wyladowanie jarzeniowe w wodorze.

Zagadnienie czasu odgazowywania nie ma zasadniczego znaczenia, ponieważ w ten sposób usuwa się z metalu sporo gazów, nigdy jednak wszystkie, tak że w trakcie napyłania nawet dobrze odgazowanego metalu gazy jeszcze wydzielają się i ostatecznie jedynym sposobem walki z nimi jest odpowiednio szybkie pompowanie.

3. 1. 6. NAPIYLANIE STOPÓW

Napylanie stopów, ze względu na różne ciśnienie par ich składników, jest na ogół trudne do przeprowadzenia; w czasie napyłania stop zmienia swój skład i zwykle jeden z jego składników zostaje wcześniej odparowany niż drugi. Obszerną teoretyczną dyskusję tego zagadnienia przeprowadza. Dushman [38]. Ebert i Ritschl [41] proponują napyłać stopy „uderzeniowo” przez szybkie podgrzanie grzejnika do bardzo wysokiej temperatury; wobec uwag poczynionych uprzednio nie wydaje się to jednak najlepszym rozwiązaniem. Warstwy stopowe otrzymuje się przez oddzielne napylanie składników z osobnych grzejników; kontrola takiego procesu jest jednak z przyczyn technicznych trudna. W pewnym stopniu podobne własności mają warstwy złożone, utworzone przez kolejne napylanie różnych metali; badania w tej dziedzinie nie są jednak na razie daleko posunięte (por. np. [3]).

3. 2. ZAGADNIENIE TECHNIKI PRÓŻNIOWEJ

3. 2. 1. WYMAGANA PRÓŻNIA

Dyskusję warunków próżni przeprowadzono już uprzednio; istotnym wymaganiem jest, aby dobra próżnia zapewniona była w ciągu całego cyklu pracy, tj. również w okresie samego napyłania, gdy wydzielają się gazy absorbowane w rozpylanym metalu. Aparatura próżniowa powinna więc zapewnić nie tylko wysoką próżnię, ale i dostatecznie dużą szybkość pompowania. Pewnym wskaźnikiem stanu próżni jest wygląd „cieni” rzucanych przez zasłonki; cienie te powinny mieć ostre kontury [29].

3. 2. 2. PUŁAPKI DLA PAR Z POMP DYFUZYJNYCH

Pary przedostające się z pompy dyfuzyjnej do komory do napyłania zmieniają warunki kondensacji warstwy (por. ust. 2. 7), co często prowadzi do pogorszenia własności napyłanych warstw [30; 41; 46]. Zagadnienie to w obecnej chwili opracowane jest bardzo fragmentarycznie, a badania miały charakter jakościowy. Stwierdzono np., że w przypadku rtęciowych pomp dyfuzyjnych przy napyłaniu warstw Al należy stosować wymrażanie par rtęci za pomocą ciekłego powietrza, natomiast przy napyłaniu warstw Ag wystarcza temperatura -80°C . W przypadku olejowych pomp dyfuzyjnych zastosowanie wymrażania również poprawia wyniki (por. uwagi o adsorpcji par olejów na powierzchni szkła i metali u Dushmana [38, str. 225]); celowe jest stosowanie wymrażania przy temperaturze -80°C albo nawet za pomocą ciekłego powietrza. W przypadku par rtęci można także stosować pułapki z metalami alkalicznymi [38, str. 216; 100].

Typowy dla stanu opracowania omawianego problemu jest fakt, że spotyka się i całkowicie odmienne opinie; tak np. Backus [45] uważa, że bardzo cienka warstwa tłuszczów (par oleju) poprawia adhezję do podłoża.

3. 2. 3. ODLEGŁOŚĆ GRZEJNIK-PODŁOŻE

Odległość grzejnik-podłoże powinna być znacznie mniejsza niż średnia droga swobodna atomów rozpylanego metalu. Odległości tej nie można jednak dobrać zbyt małej, gdyż wtedy grubość warstwy jest bardzo nierównomierna, poza tym można przegrzać podłoże i w rezultacie otrzymać warstwy źle przylegające lub odpryskujące.

W związku z ogrzewaniem podłoża warstwy przez grzejnik należy zwrócić uwagę na to, że płytki napyłane muszą być układane na jednolite podkładki, ponieważ otwory lub występy stwarzają odmienne warunki chłodzenia i stąd odmienną temperaturę różnych miejsc płytki, a w rezultacie niejednorodność warstwy.

3. 2. 4. PRZEPUSTY PRĄDOWE, USZCZELKI, ZASTAWKI

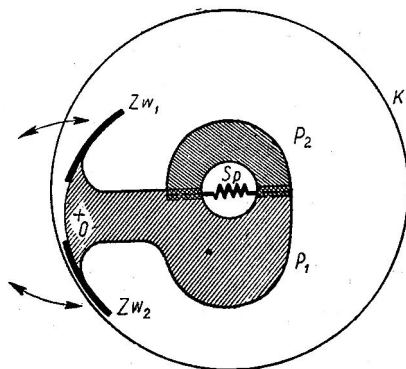
Przepusty prądowe ogrzewane są prądem przepływającym przez nie oraz ciepłem przechodzącym z grzejnika głównie drogą przewodnictwa. Powoduje to, że przepusty na duże prądy (kilkaset A) muszą mieć chłodzenie wodne; przepusty na mniejsze prądy (kilkadziesiąt A) nie muszą być chłodzone sztucznie, należy jednak tak skonstruować uchwyty do grzejnika, aby unikać nadmiernego odprowadzania ciepła.

Komory do napyłania uszczelnia się obecnie na ogół za pomocą uszczeliek gumowych, rzadziej za pomocą szlifów płaskich i smarów.

Zastawki zasłaniające napyłane podłoże w okresie wstępnego grzania metalu uruchamia się przeważnie z zewnątrz magnetycznie; jako przykład podano rys. 9. W położeniu podanym na rysunku zastawka P_1 odsłania

Rys. 9. Schemat działania przesłony uruchamianej magnetycznie.

Zw_1 , Zw_2 — zwory żelazne uruchamiane magnetycznie; P_1 — ruchoma przesłona; O — oś obrotu; P_2 — nieruchoma przesłona; K — kłosz próżniowy; Sp — spirala grzejna do napyłania.



spirale i następuje napyłanie warstwy; w okresie wstępnym zwora Zw_1 jest przyciągnięta z zewnątrz magnetycznie, w wyniku czego zastawka P_1 zasłania spiralę.

3.3. OCZYSZCZANIE PODŁOŻA POD WARSTWĘ

Przestrzeganie wzorowej czystości podłoża jest jednym z podstawowych warunków przy napyłaniu warstw cienkich, mimo to do obecnej chwili nie przeprowadzono krytycznego porównania i oceny różnych metod czyszczenia i niemal każdy badacz stosuje inny sposób postępowania.

Czyszczenie podłoża rozбивa się na kilka etapów:

- 1) czyszczenie wstępne, 2) czyszczenie chemiczne, 3) suszenie, 4) czyszczenie końcowe i odgazowanie.

3.3.1. CZYSZCZENIE WSTĘPNE

Czyszczenie wstępne ma usunąć grubsze zanieczyszczenia. W tym celu stosuje się mycie podłoża wodą i mydłem lub odpowiednim gotowym środkiem do czyszczenia. Uporczywie przylegające warstwy tłuszczów usuwa się uprzednio rozpuszczalnikiem, a inne przywarłe mocno zanieczyszczenia ściiera się poduszczkami z mokrej waty z kredą szlamowaną [48]. Na ostatku podłoże płucze się starannie wodą bieżącą i destylowaną.

3.3.2. CZYSZCZENIE CHEMICZNE

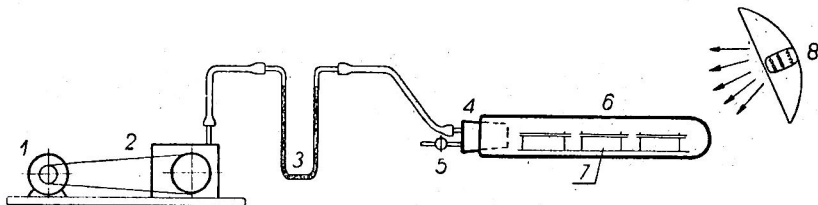
Czyszczenie chemiczne ma usunąć pozostałe resztki zanieczyszczeń. Usuwa się je za pomocą stężonych kwasów (azotowego, siarkowego, mieszaniny chromowej lub kwasu solnego), ługów (KOH), wody utlenionej; czasem stosuje się amoniak i alkohol. Czyści się na zimno lub na gorąco. Czyszczenie może trwać od kilku minut do kilkunastu godzin ([56]). Po oczyszczeniu podłoże bardzo starannie zmywa się z resztek środków czyszczących.

Wymienione metody czyszczenia nie były dotąd porównane; odpowiednia dyskusja w przyszłości powinna jednak obok zdolności czyszczącej uwzględnić również i atakowanie samego podłoża. Tak na przykład kwasy, ługi, a nawet woda nadgryzają powierzchnię szkła i w ten sposób mogą ulec zniszczeniu kosztowne szkła optyczne, a ługi rozpuszczają np. kwarc; powierzchnia podłoża staje się wskutek tego szorstka i nie zdefiniowana [11], co wprawdzie czasem jest korzystne technicznie (zwiększa adhezję), jednakże w badaniach ściśle naukowych jest prawie zawsze niepożądane.

Czyszczenie chemiczne omawiają dość szczegółowo Strong [48] oraz Tolansky [47]; odmienne warianty czyszczenia podają [16; 24; 28; 29; 41; 42; 43; 66 oraz 67 cyt. według 68; 69]. Autorzy niniejszej pracy stosowali z dobrym skutkiem czyszczenie przez kilka minut w gorącej (80°C) mieszaninie chromowej, a następnie staranne płukanie w wodzie bieżącej i na zakończenie w wodzie destylowanej; próby czyszczenia za pomocą rozpuszczalników (eter, alkohol, tróchlorrek etylenu) wypadły zdecydowanie źle, gdyż zawsze po odparowaniu pozostawała warstwa zanieczyszczeń.

3. 3. 3. SUSZENIE

Po chemicznym oczyszczeniu, podłoże osusza się najczęściej za pomocą waty, ręczników lub serwetek [41; 47; 48; 56] i często zanieczyszcza się je właśnie wtedy. Ponownego czyszczenia można uniknąć jedynie przez



Rys. 10. Suszarka próżniowa do płytek szklanych.

1, 2 — pompa próżniowa obrotowa; 3 — suszka; 6 — rura szklana;
7 — podstawka z suszonymi płytkami; 8 — grzejnik elektryczny.

przestrzeganie skrajnej czystości w ciągu całego procesu, jak również przez używanie nadzwyczaj starannie odłuszczonych szmatek lub suszenie w ekssykatorze czy w suszarce. Autorzy tego artykułu stosowali bardzo czyste, wygodne i szybkie suszenie próbek w suszarce próżniowej (rys. 10).

Proces suszenia jest głównym źródłem wadliwych warstw i dlatego jeszcze raz należy podkreślić bezwzględną konieczność przestrzegania pedantycznej czystości.

3. 3. 4. CZYSZCZENIE KOŃCOWE I ODGAZOWANIE

Dokładne oczyszczenie podłoża metodami chemicznymi jest bardzo trudne; można jednak już po umieszczeniu próbki w aparaturze próżniowej zastosować czyszczenie za pomocą bombardowania jonami lub elektronami. W związku z tym po oczyszczeniu chemicznym wystarczy często osuszenie za pomocą dobrze wypranych ściereczek.

Niezależnie od działania czyszczącego bombardowanie podłoża jonami lub elektronami prowadzi również do odgazowania podłoża [46], co także ma bardzo duże znaczenie dla własności napylanej warstwy.

Problem czyszczenia jonami jest w obecnej chwili daleki jeszcze od definitywnego opracowania. Czyszczenie jonami przeprowadza się za pomocą wyładowań prądu stałego lub zmiennego (50 c/s lub z induktora), przy ciśnieniu rzędu 0,1 Tr lub niższym, na ogół w powietrzu, chociaż niektórzy zalecają stosowanie tlenu [70] lub gazów szlachetnych [41]. Wielkość stosowanego prądu i napięcia oraz czas czyszczenia zależą głównie od wielkości aparatury; w przeciętnej praktyce laboratoryjnej stosuje się prądy rzędu kilkudziesięciu mA, napięcia rzędu kilku kV i czasy rzędu kilkunastu minut.

Właściwe zaprojektowanie układu elektrod do czyszczenia jonami nie jest łatwe. Należy starać się, aby wyładowanie skoncentrowało się przede wszystkim w tych częściach komory, gdzie znajduje się czyszczone podłoże; unikać nadmiernego ogrzewania klosza lub poszczególnych elementów aparatury oraz stosować takie konstrukcje i takie części metalowe, które w wyniku bombardowania jonami mogłyby dać znaczniejsze katodowe rozpylanie. Ze względu na dużą odporność na rozpylanie często używa się aluminium; szybkości katodowego rozpylania szeregu metali podaje np. Mönch [65, str. 69]. W przypadku stosowania olejowych pomp dyfuzyjnych należy przestrzegać, aby wyładowanie nie dostało się do wnętrza pompy lub w okolice odrzutników, gdyż prowadzi to do rozkładania oleju; wyładowanie może podobnie działać również na uszczelnienia wykonane za pomocą kitów (np. piceiny) lub prowadzić do niepożądanego utleniania metali, np. właśnie metalu przeznaczonego do rozpylania.

Najwłaściwszy układ elektrod do czyszczenia jonami ustala się na ogół drogą prób; pewną wskazówką mogą być dane zamieszczone w pracach [16; 46; 48; 70].

Podobny skutek jak bombardowanie jonami ma bombardowanie elektronami w wysokiej próżni; odnośne dane są na razie dość skąpe [46; 71].

Ostatnią wreszcie możliwością końcowego czyszczenia jest wygrzewanie podłoża w wysokiej próżni i odgazowanie go tą drogą. Stoso-

wane temperatury wygrzewania w przypadku szkła są rzędu $+200^{\circ}\text{C}$ [41; 47]; w przypadku kwarcu stosowano z powodzeniem ogrzewanie do $+75^{\circ}\text{C}$ [42].

Przydatność metody wygrzewania przy napyłaniu warstw cienkich badał Heavens [30]; doszedł on do wniosku, że wygrzewanie prowadzi do gorszej adhezji warstw niż czyszczenie jonami. Ogólną dyskusję zagadnienia odgazowania szkła przeprowadza Dushman [38].

3.3.5. ZANIECZYSZCZENIA A WŁASNOŚCI WARSTWY

Zanieczyszczenia powierzchni podłoża wpływają na własności napyłonych warstw. Warstwy napyłone na zanieczyszczone podłoże wykazują np. gorszą adhezję i większą absorpcję światła niż warstwy napyłone na czyste podłoże. Przy nieco większych zanieczyszczeniach występują wyraźne lub nawet rażące niejednorodności warstw w postaci smug, plam, odcisków czy odprysnięć warstwy. Duży wpływ mogą też mieć gazy absorbowane w podłożu. Autorzy tej pracy stwierdzili np. w pewnych okolicznościach występowanie bardzo wyraźnych różnic w barwie warstw srebra napyłanych na odgazowane lub nie odgazowane płytki szklane.

3.4. OCHRONA WARSTWY PRZED WPŁYWAMI ZEWNĘTRZNYMI I POPRAWA JEJ PRZYLEGANIA DO PODŁOŻA

Własności warstw cienkich, po wyjęciu ich z aparatury próżniowej, wykazują zmiany pod wpływem takich czynników zewnętrznych, jak tlen atmosferyczny, ślady siarkowodoru i dwutlenku siarki itp.; na szybkość tych zmian wpływa między innymi wilgoć i temperatura. Warstwy narażone są poza tym często na uszkodzenie mechaniczne, głównie porysowanie lub wytarcie.

Obszerną dyskusję nad zagadnieniem powstawania i struktury warstw tlenków i wodorotlenków przeprowadzają Dankow i inni [27]; dużo materiału z omawianej dziedziny podają też Dushman i Evans [38; 72].

Ochrona warstwy cienkiej przed wpływami atmosferycznymi odbywa się na ogół przez napyłanie na nią dodatkowej warstwy. Może to być np. cienka warstwa aluminium lub krzemu [20; 41; 48; 73] bądź też warstwa związku o dobrej odporności chemicznej i mechanicznej. Z częściej stosowanych substancji można wymienić kwarc (SiO_2) i fluorek wapnia (CaF_2) [41; 48; 74], następnie zaś tlenek krzemu (SiO), który daje wyniki znacznie lepsze niż SiO_2 [16; 20]; warstwy ochronne z SiO polepszają znacznie mechaniczną i termiczną odporność warstw.

Własności mechaniczne warstwy zależą od jej przylegania do podłoża; zwiększenie mechanicznej odporności warstw można zatem uzyskać przez poprawę adhezji warstwy do podłoża. Znaczną poprawę

adhezji i mechanicznej odporności uzyskuje się przez uprzednie napylenie na podłoże cienkiej warstwy chromu, a dopiero na nią żądanej warstwy [29; 30]. Poprawić adhezję można podobno również przez zjonizowanie par napylanego metalu; uzyskuje się to przez przyłożenie napięcia między grzejnik a komorę do napyłania [24; 41; 75].

3.5. RÓWNOMIERNOŚĆ WARSTW

Dobra równomierność warstw napyłonych jest podstawowym wymaganiem zarówno w badaniach naukowych, jak i w szeregu zastosowań technicznych, głównie z zakresu optyki.

W przypadku gdy próżnia jest dostatecznie wysoka, odparowane z rozpylonego metalu atomy poruszają się po liniach prostych i ilość atomów osiadających w jednostce czasu na jednostce powierzchni napylanego podłoża wyraża się podobnie jak to ma miejsce dla światła, wzorem Lamberta [24].

W przypadku źródła punktowego o równomiernym odparowywaniu we wszystkich kierunkach grubość warstwy d napylanej na płaskie podłoże dana jest zależnością

$$d = d_0 \cos^3 \beta,$$

gdzie d_0 jest grubością warstwy w punkcie, w którym prostopadła, spuszczone z źródła, przecina płaszczyznę podłoża, a β jest to kąt zawarty między tą prostopadłą a prostą łączącą źródło z rozważanym punktem podłoża.

Wzór powyższy pozwala łatwo ocenić, na jakim obszarze warstwa jest równomierna albo jak daleko należy odsunąć źródło, aby całą powierzchnię napylić z określoną równomiernością. Dla dużych powierzchni obliczone tą drogą odległości źródła są zbyt duże do praktycznych zastosowań; najczęściej stosuje się wtedy mniejsze odległości i napylenie z szeregu źródeł [48; 69] lub rozciągnięte grzejniki, ładowane rozpylanym metalem według określonego przepisu [42].

Dużą równomierność warstwy napylanej uzyskuje się przez obracanie stolika, na którym ułożone są napylane płytki [76]; z góry określony rozkład grubości uzyskuje się przez stosowanie wirujących przesłon [48].

Dodatkową okolicznością, którą należy uwzględnić przy dyskusji równomierności warstw jest to, że rzeczywiste grzejniki na ogół znacznie odbiegają od źródeł punktowych. Tak na przykład stwierdzono, że w przypadku rozpylania aluminium z wolframowego grzejnika typu A/a (rys. 8) najintensywniejsze parowanie występuje w pionowych odcinkach drutu,

a nie z kropli aluminium wiszącej w zagięciu pętli grzejnika [48]; takie źródło nie może być więc uważane za punktowe, a raczej za układ dwu małych źródeł liniowych, co odpowiednio zmienia jego kierunkową charakterystykę parowania. Wybitnie kierunkową charakterystykę parowania mają grzejniki typu $A/d,e$ [12] i $B/e,f$ [47]. Obszerny materiał doświadczalny co do kierunkowości napylania można znaleźć w pracy [101].

Na kierunkową charakterystykę źródła może mieć wreszcie wpływ temperatura grzejnika; przy podwyższaniu temperatury grzejnika rośnie ciśnienie par rozpylanego metalu i zaczynają w coraz większym stopniu występować zjawiska dyfuzji [24].

Na zagadnienie równomierności należy przy badaniach własności warstw cienkich zwrócić baczna uwagę; trudności uzyskania dobrej równomierności na większej powierzchni powodują, że często pracuje się z bardzo małymi próbkami, o wymiarach rzędu kilka na kilka mm.

4. POMIAR GRUBOŚCI WARSTW CIENKICH

Pomiar grubości cienkich warstw metali wykonuje się najczęściej metodą wielokrotnej interferencji lub metodą wagową; znane są poza tym inne, rzadziej stosowane metody: optyczne, interferencji promieni Roentgena, chemiczna, promieni molekularnych i jonowe. Krytyczną dyskusję metod pomiaru przeprowadził swego czasu Rouard [77], a ostatnio obszernie Mayer [11]; przegląd bibliografii z zakresu optycznych pomiarów grubości podają też Cotton i Rouard [78]. Niedawno opracowana metoda wielokrotnej interferencji omówiona jest szczegółowo w książce Tolanskyego [47] oraz w monografii Rozenberga [17]; dalszy rozwój tej metody zreferowany jest krótko w pracach [79÷82; 12]. Szersze omówienie metod pomiaru grubości przekracza ramy niniejszego artykułu; z tego względu ograniczymy się jedynie do bardzo krótkiej dyskusji.

Wszystkie wymienione metody nie mierzą grubości warstwy w danym jej punkcie, lecz jej grubość średnią na pewnym obszarze. W przypadku gdy warstwa ma gładką powierzchnię, jej grubość średnia jest po prostu równa grubości warstwy. Na ogół jednak powierzchnia warstwy cienkiej jest mniej lub więcej szorstka, a niekiedy nawet warstwa jest nieciągła (por. rozdz. 2). W takich przypadkach grubość warstwy zmienia się od punktu do punktu; pomiar grubości różnymi metodami może dać różne wyniki, zależnie od rodzaju uśredniania. W większości przypadków rodzaj uśredniania nie jest znany i pomiar obarczony jest mniejszą lub większą niepewnością [12].

Pomiar grubości warstw metodą wielokrotnej interferencji, stosowany obecnie powszechnie, stanowi zbyt obszerne zagadnienie, aby je tu omawiać; odnośną bibliografię cytowano poprzednio.

Metoda wagowa wydaje się najbardziej jednoznaczna, gdyż podaje ilość masy metalu napyłonego na jednostkę powierzchni podłoża. W praktyce wielkość tę przelicza się najczęściej na grubość przy założeniu gęstości warstwy równej gęstości metalu litego; założenie to należałoby jednak sprawdzić. Bezpośredni pomiar wagowy jest możliwy poza tym jedynie dla warstw grubszych; dla warstw cieńszych pomiar wykonuje się pośrednio, np. przez utrzymywanie stałych warunków parowania metalu w dłuższym okresie czasu, napyłanie badanej warstwy jedynie przez ułamek tego okresu i przeliczanie ilości napyłonego metalu ze stosunku czasów. Jeśli jednak nawet warunki parowania metalu w tym całym okresie są rzeczywiście stałe, to warunki kondensacji są inne dla pierwszych warstw metalu niż dla warstw późniejszych, co może spowodować wystąpienie poważnych i ponadto trudnych do oceny uchybów.

Metody optyczne stosują pomiary natężenia lub stanu polaryzacji światła odbitego i przepuszczonego przez warstwę. W najprostszych odmianach tych metod zakłada się współczynniki załamania i absorpcji warstwy takie same jak dla litego metalu. W dokładniejszych metodach na podstawie pomiarów oblicza się również i współczynniki optyczne warstwy. Otrzymane zależności są jednak tak skomplikowane, że stosuje się albo przybliżone metody liczenia, albo obliczenia graficzne.

Metodę interferencji promieni Roentgena opracowano w latach trzydziestych naszego stulecia; ze względu na dość wąski zakres stosowności i spore kłopoty aparaturowe, metody tej obecnie prawie się nie stosuje.

Masę substancji zawartej w warstwie cienkiej można wyznaczyć metodami chemicznej analizy ilościowej; stosowano w tym celu np. metody miareczkowania, kolorymetrii i jodometrii. Najmniejsza mierzalna w ten sposób grubość warstwy zależy od dokładności użytej metody chemicznej.

Metoda promieni molekularnych i metody jonowe mogą być zastosowane jedynie do stosunkowo niewielkiej ilości przypadków; metody te są poza tym dość kłopotliwe aparaturowo.

Należy jeszcze wspomnieć o określaniu grubości warstwy z pomiaru jej oporu elektrycznego. Pomimo że metoda ta wydaje się bardzo prosta i obiecująca, jest ona prawie całkowicie bezużyteczna, a to dlatego, że oporność właściwa warstw cienkich nie jest stała, lecz zależy zarówno od grubości warstwy, jak i od warunków jej napyłania i wpływów zewnętrznych (por. rozdz. 6).

5. WŁASNOŚCI OPTYCZNE WARSTW CIENKICH

Cienkie warstwy metali mają szereg specyficznych własności optycznych, ważnych zarówno ze względów naukowych, jak i ze względu na zastosowanie praktyczne. Różnice między własnościami optycznymi warstw cienkich i metalu litego mogą wynikać zarówno stąd, że grubość warstwy jest porównywalna z długością fal świetlnych, jak i stąd, że współczynniki optyczne (załamania i absorpcji) warstwy cienkiej są inne niż metalu litego.

Pierwsza okoliczność może spowodować wystąpienie skomplikowanych zjawisk interferencyjnych wewnątrz warstwy; okoliczność druga, która wynika z odmiennej struktury warstw cienkich i metalu litego, powoduje, że własności optyczne cienkich warstw metali zależą od grubości warstwy, warunków procesu tworzenia warstwy (np. szybkości napyłania) i wpływów zewnętrznych oraz wykazują spontaniczne zmiany w czasie (por. rozdz. 2).

Badania własności optycznych warstw cienkich można podzielić na dwie grupy:

a) badania warstw stosunkowo grubych, o własnościach optycznych bliskich własnościom metalu litego,

b) badania własności optycznych warstw cienkich w zależności od grubości i długości fali światła.

Badania warstw grubych stosuje się często wtedy, gdy określenie współczynników optycznych metalu na podstawie pomiarów materiału litego jest z tych lub innych powodów niemożliwe lub trudne; badania warstw grubych przeprowadza się poza tym również ze względu na zastosowania ich jako warstw zwierciadlanych i pochłaniających.

Pomiary własności optycznych warstw cienkich prowadzi się zarówno ze względu na znaczenie naukowe tych badań, jak i na zastosowanie praktyczne tych warstw. Warstwa cienka pozwala na uzyskanie w miarę zmniejszania grubości niemal ciągłego przejścia od materiału litego do izolowanych atomów. Niezależnie od tego, badania własności optycznych pozwalają wyciągać wnioski odnośnie do struktury warstw. Zastosowania praktyczne znajdują warstwy cienkie jako lustra półprzeźroczyste lub niemal całkowicie odbijające oraz jako warstwy pochłaniające. Ważną dziedzinę badań, i to zarówno ze względów teoretycznych, jak i praktycznych, stanowią wreszcie badania warstw wielokrotnych, składających się z metalicznych warstw odbijających i niemetalicznych warstw przeźroczystych; warstwy te znajdują zastosowanie głównie jako wysoce selektywne filtry optyczne.

Bibliografia prac naukowych z zakresu własności optycznych warstw cienkich jest bardzo obszerna, a przytoczenie jej przekroczyłoby ramy

niniejszego artykułu. Krytyczny przegląd bibliografii podają Cotton i Rouard [78]; w tym samym numerze czasopisma można znaleźć również szereg prac z zakresu własności optycznych warstw cienkich. Obszerne omówienie tych własności oraz bibliografię zagadnienia podaje Rozenberg [17]. Teorię zjawisk optycznych w warstwach cienkich, metody pomiarów, wyniki doświadczalne oraz obszerną bibliografię podaje Mayer [11]. Sporo danych bibliograficznych można znaleźć wreszcie w nieco starszej monografii Lewis [24].

6. PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNYCH WARSTW CIENKICH

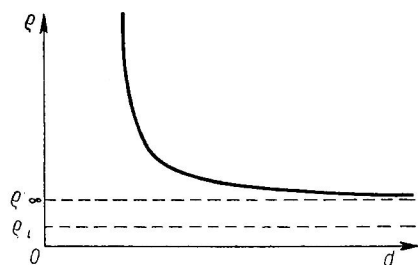
6.1. METODY POMIARU OPORU

Metodyka pomiaru oporu w dziedzinie warstw cienkich nie odbiega od ogólnie stosowanej. Używane są zarówno metody mostkowe, jak i metody oparte na pomiarze natężenia prądu i napięcia; jedynie problem dobrego styku pomiędzy elektrodami układu pomiarowego a badaną próbką jest w wypadku warstw cienkich o wiele trudniejszy. Warstwy szeregu metali, jak np. złota, srebra i miedzi przylegają słabo do podłoża i przy silniejszym docisku łatwo ulegają przerwowaniu [30; 45], z czym należy się liczyć przy konstrukcji uchwytów zakładanych wprost na napyloną warstwę [83]; poza tym często opór warstw jest mierzony w próżni w czasie napyłania lub po jego zakończeniu. W tych warunkach stosuje się nakładanie na nieprzewodzące podłoże dwu metalowych elektrod rozdzielonych wolną przestrzenią; do elektrod są przylutowane lub dociśnięte sprężyną odprowadzenia przewodów elektrycznych. Na tak przygotowane elektrody łącznie z przestrzenią pomiędzy nimi napyła się badaną warstwę metalu. W dawniejszych pracach wypróbowano różne techniki nakładania elektrod i łączenia ich z przewodami elektrycznymi. Jako materiału elektrod używano często platyny, złota, srebra lub stali w postaci płytek metalowych lub drutów wtapianych w podłoże; stosowano również wypalanie albo osadzanie chemiczne metali z odpowiednich roztworów. Elektrody metalowe nieraz dodatkowo srebrzono lub miedziano galwanicznie [32; 84]. Do nałożonych elektrod przylutowywano bezpośrednio przewody miedziane lub też lutowano je do listków złota przyciskanych do elektrod stalową sprężyną [33]. Według bardziej krytycznych poglądów współczesnych opisane sposoby muszą budzić poważne zastrzeżenia. Wprowadzenie wielowarstwowych elektrod o nie odgazowanych powierzchniach, zanieczyszczonych często obcymi składnikami, stwarzało mało zdefiniowane warunki na powierzchniach granicznych. W tym stanie rzeczy trudno nieraz było osądzić, w jakiej mierze w zaobserwowanym zjawisku zaznacza się wpływ samej warstwy, a w jakiej

mierze wpływ procesów mogących zachodzić na powierzchniach stykowych. Poprawne rezultaty można uzyskać stosując zalecony już przez Hamburgera i Reindersa [22] sposób postępowania: badaną warstwę oraz elektrody napyła się tym samym metalem z zachowaniem przez cały czas warunków wysokiej próżni; stosuje się przy tym odpowiednie przesłony, uruchamiane z zewnątrz magnetycznie (por. np. [3;9]).

6.2. ZALEŻNOŚĆ OPORU WARSTWY OD JEJ GRUBOŚCI

Dotychczas wykonana została bardzo duża ilość prac z dziedziny pomiaru oporu warstw różnych metali. Prace te były jednak wykonywane w rozmaitych warunkach doświadczalnych, co musiało odbić się na strukturze, a pośrednio na własnościach przewodnościowych warstwy; nie więc dziwnego, że wyniki otrzymywane przez różnych badaczy były nieraz całkowicie odmienne. Pomimo tak znacznego wpływu różnych warunków doświadczalnych okazało się jednak możliwe stwierdzenie pewnych prawidłowości w zależności oporności właściwej warstwy od jej grubości [22; 25; 34; 85 ÷ 89; 102]. Zupełnie ogólnie zależność opor-



Rys. 11. Zależność oporności właściwej ρ od grubości d dla cienkich warstw metali, napyłanych termicznie w próżni (schematycznie).

ρ_l — oporność właściwa litego metalu; ρ_∞ — oporność właściwa bardzo grubych warstw.

ności właściwej ρ od grubości warstwy d da się scharakteryzować krzywą przedstawioną na rys. 11. Jak to wykazał szereg prac, warstwa zaczyna przewodzić dopiero powyżej pewnej grubości; w stanie przewodzącym ma ona początkowo bardzo dużą oporność właściwą szybko malejącą ze zwiększaniem się grubości warstwy. Dopiero po przekroczeniu grubości rzędu kilkuset Å, odpowiadającej w przybliżeniu średniej drodze swobodnej elektronu w metalu, oporność właściwa warstwy staje się porównywalna z opornością właściwą materiału litego i zmienia się coraz wol-

niej wraz ze zmianą grubości. W dawniejszych pracach sporo uwagi poświęcono ustaleniu granicy grubości, przy której warstwa staje się przewodząca [2]. Stwierdzono, że grubość graniczna zależy od materiału warstwy i w dużej mierze od temperatury podłoża. Metale alkaliczne wykazują mierzalną przewodność już przy niepełnym monomolekularnym pokryciu podłoża, podczas gdy np. dla srebra w temperaturze pokojowej granica ta przesuwana się do około 45 Å i rośnie do kilkuset Å przy napyłaniu na podłoże o temperaturze 300°C [9; 25]; dla metali trudnotopliwych omawiana granica przewodności jest rzędu kilku Å,

np. W—2Å, Ir—4Å. Badano również zachowanie się oporności przy coraz większych grubościach warstwy; stwierdzono, że nawet bardzo grube warstwy mają oporność właściwą kilkakrotnie większą niż metale (rys. 11: ρ_{∞}, ρ_l), dla srebra np. od 2,5 do 7 razy większą [22; 25 str. 651]. Równolegle z pracami doświadczalnymi podjęto również próby interpretacji teoretycznej obserwowanego przebiegu zmian oporności właściwej w zależności od grubości. Opierając się na klasycznym ujęciu związku przewodnictwa elektrycznego z długością drogi swobodnej elektronu, szukano wyrażenia na zmianę tej długości na skutek odbić elektronów od powierzchni warstwy. Poczynając od wyprowadzenia omówionej zależności przez Thomsona [90] i Plancka [91] podano szereg formuł [3], o słuszności których miało zadecydować doświadczenie. Okazało się jednak, że wyniki pomiarów nie są zgodne; warstwy szeregu metali napyłone i mierzone w pozornie identycznych warunkach wykazują przy tej samej grubości znaczne różnice oporu [3]. Problem, który początkowo zdawał się prawie załatwiony, okazał się o wiele bardziej skomplikowany, niż początkowo przypuszczano, przy czym zależność oporności właściwej od grubości jest tylko jednym z parametrów w całości zagadnienia.

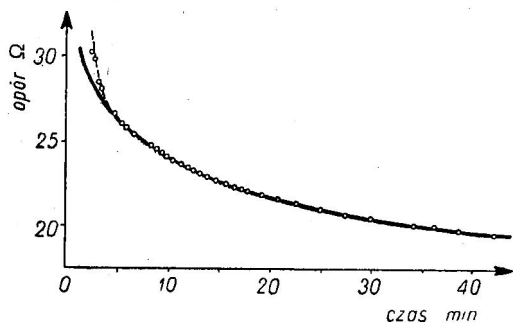
6.3. ZALEŻNOŚĆ PRZEWODNOŚCI OD STRUKTURY WARSTWY

Przewodność warstw cienkich metali, jak pokazało doświadczenie, jest zjawiskiem zależnym wybitnie od ich struktury, w przeciwieństwie do przewodności próbek grubych, w których rekrytalizacja lub przejście od struktury polikrystalicznej do monokrystalicznej nie wywołuje poważniejszych zmian przewodności. Ustalenie zależności przewodności od struktury warstwy wymaga dalszego rozszerzenia materiału doświadczalnego, który by pozwolił na syntetyczne powiązanie wiadomości z dziedziny strukturalnej i przewodnościowej. Pewne próby w tym kierunku były robione w związku z badaniami zmian oporu warstw w okresie bezpośrednio po napyleniu.

6.4. ZALEŻNOŚĆ PRZEWODNOŚCI WARSTWY OD CZASU UPŁYWAJĄCEGO OD JEJ NAPILENIA

Na zasadzie szeregu obserwacji [9; 25, str. 651; 32; 33; 85; 102] stwierdzono, że warstwa po jej napyleniu nie jest stabilna. Opór warstwy w niezmienionych warunkach zewnętrznych przeważnie maleje z czasem. Krzywa zależności oporu od czasu ma na ogół przebieg zbliżony do hiperbolicznego [9; 32; 33] (rys. 12 i 13); zauważono jednak, że opisany przebieg nie jest regułą dla wszystkich metali; zależy on również od grubości warstwy, od temperatury jej kondensacji i od temperatury, w której badanie było przeprowadzone. Hiperboliczny przebieg zmian oporu

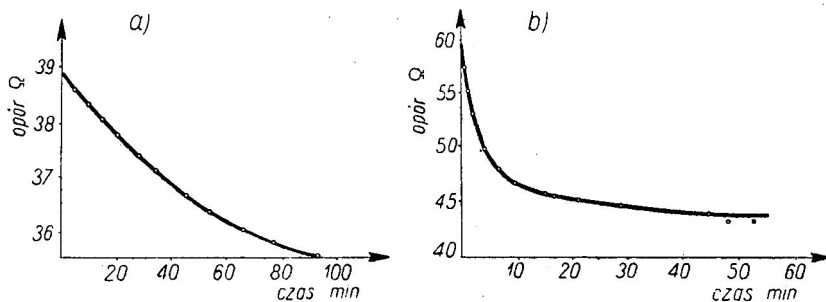
w czasie wykazały warstwy grubości kilkuset Å, kondensowane w niskiej lub pokojowej temperaturze; również w wyższych temperaturach początkowy przebieg zmian jest hiperboliczny. Dla hiperbolicznych zmian



Rys. 12. Zmiana oporu cienkiej warstwy srebra w czasie, w temperaturze pokojowej. — teoretyczny przebieg hiperboliczny; przebieg zmierzony. (Według [32]).

oporu próbowano podać interpretacje ilościowe; zmiany oporu tłumaczono zmianami strukturalnymi, polegającymi na procesie krystalizacji warstwy [32; 33]. Oprócz zmian hiperbolicznych malejących występują również zmiany oporu o innym charakterze, jak np. wzrost oporu ustalający się po pewnym czasie lub też przebieg nie ustalający się z oporem rosnącym aż do nieskończoności. Przebiegi z oporem rosnącym wykazują na ogół

warstwy bardzo cienkie, grubości rzędu kilkunastu lub kilkudziesięciu Å. Granica grubości, przy której zmiany rosnące oporu przechodzą w malejące, zależy od materiału warstwy; dla srebra wynosi ona około 100 Å



Rys. 13. Zmiana w czasie oporu cienkich warstw srebra.

a) warstwa kondensowana w temperaturze 64°K; pomiar oporu w temperaturze 77,5°K; grubość warstwy 182 Å; b) warstwa kondensowana i mierzona w temperaturze 296°K; grubość warstwy 12 Å (Według [33]).

Ujęcie ilościowe zmian rosnących oporu jest trudne, ponieważ zachodzą one w bardzo cienkich warstwach, gdzie w grę wchodzi zarówno zmiany strukturalne, jak też wpływ podłoża i jego temperatury oraz działanie chemiczne i fizyczne gazów [3; 34]. Opierając się na badaniach struktury warstw bardzo cienkich, wzrost oporu po napyleniu można przypisywać przekształcaniu się jednorodnej warstwy w układ agregatowy [13; 22]; zbyt skąpy materiał doświadczalny nie pozwala jeszcze obecnie

na wyciągnięcie ostatecznych wniosków zarówno co do zmian i stabilności struktury agregatowej, jak i co do związanych z tym zmian przewodności.

Badania nad przewodnością warstw bardzo cienkich w niskich temperaturach [3] wykazały, że dla metali trudnotopliwych, jak np. W, Mo, Ta i Pt, opór nie ulega zmianie w czasie; dla innych metali, jak np. Au, Ag, Cu zmiana zachodzi, lecz jest stosunkowo bardzo wolna.

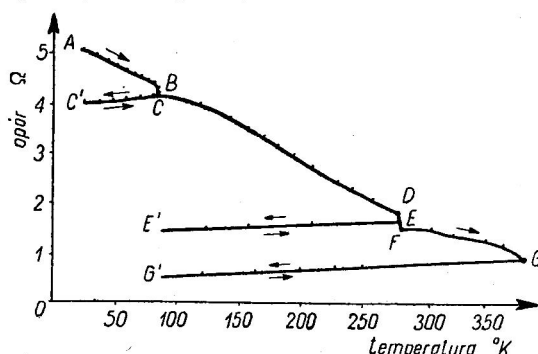
Zmiany przewodności warstw kondensowanych w temperaturach wyższych od pokojowej nie były systematycznie badane; z dziedziny tej istnieje tylko kilka prac, a w nich podane są na ogół jedynie grubości warstwy, przy których przewodność jej staje się mierzalna [9; 15; 16; 25 str. 905]. W pracach tych zauważono, że mierzalna przewodność występuje w miarę wzrostu temperatury kondensacji w coraz grubszych warstwach; zmiany oporu warstw w czasie mają tutaj bardziej skomplikowany charakter niż w temperaturach niższych; możliwe są przebiegi początkowo malejące, a następnie rosnące [9]. Badania zmian strukturalnych w zależności od temperatury kondensacji, omówione w poprzednich paragrafach, wykazały zmiany struktury zarówno dla trudno topliwych jak i dla łatwo topliwych metali. Systematyczne badania zmian struktury, zachodzących w czasie po napyleniu warstwy, wyjaśniłyby bliżej mechanizm zmian przewodności.

6.5. WPŁYW TEMPERATURY NA PRZEWODNOŚĆ

Zależność oporności właściwej metali litych od temperatury charakteryzuje się dodatnim współczynnikiem temperaturowym oporu, przy czym występujące zmiany są odwracalne. Cienkie warstwy metali zachowują się odmiennie; w pewnych zakresach temperatur wykazują one nieodwracalne zmiany oporu, zazębiające się ze zmianami odwracalnymi o dodatnim lub ujemnym współczynniku temperaturowym oporu. Występowanie omówionych typów zmian oporu zależy między innymi od rodzaju metalu, grubości warstwy, temperatury podłoża przy kondensacji oraz od rozpatrywanego zakresu zmian temperatury. Posiadany materiał doświadczalny z omawianej dziedziny wykazuje szereg nietypowych przebiegów, nie pozwalających na razie na przeprowadzenie ogólniejszej systematyzacji.

Stosunkowo najprostsze przebiegi wykazują warstwy nie podlegające koagulacji. Warstwy takie, grubości powyżej kilkudziesięciu Å, skondensowane w niskich temperaturach i ogrzane do temperatury pokojowej, wykazują nieodwracalne zmiany oporu [92; 93], co próbuje się wiązać ze zmniejszaniem się oporu resztkowego, którego wielkość łączy się ze stopniem uporządkowania struktury warstwy. Bardzo cienkie warstwy

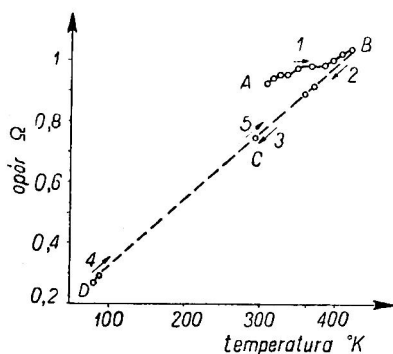
metali trudno topliwych o grubościach rzędu kilkunastu $\text{\AA}$, kondensowane w niskich temperaturach lub w temperaturze pokojowej, wykazują zmiany odwracalne z ujemnym współczynnikiem cieplnym. Zmiany te badał



Rys. 14. Zależność oporu cienkiej warstwy srebra od temperatury.

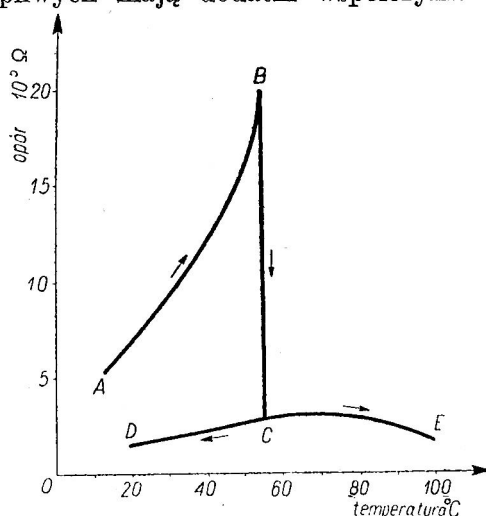
Grubość warstwy $200\text{\AA}$; temp. kondensacji 20°K . Odcinki krzywej BC i DEF odpowiadają zmianom oporu w czasie przy stałej temperaturze: BC w czasie 3,5 godz, DE w czasie 3,5 godz, EF w czasie 3,5 dnia. (Według [94]).

ilościowo Mostovetch [3]; podał on również pewne próby interpretacji. Grubsze warstwy metali trudno topliwych mają dodatni współczynnik cieplny oporu; problem przejścia od ujemnego do dodatniego współczynnika nie został jednak jeszcze ilościowo ujęty.



Rys. 15. Zmiany oporu cienkiej warstwy srebra w zależności od temperatury.

Grubość warstwy $580\text{\AA}$; temp. kondensacji 300°K . (Według [92]).



Rys. 16. Zależność oporu cienkiej warstwy srebra od temperatury.

Grubość warstwy $110\text{\AA}$; temp. kondensacji pokojowa. BC — nieodwracalna zmiana oporu, DCE — odwracalna zmiana oporu. (Według [34]).

Zachowanie się warstw metali łatwo topliwych jest znacznie bardziej skomplikowane. Jak to omawiano uprzednio, warstwy tych metali tworzą łatwo strukturę agregatową; warstwy takie, kondensowane w niskich temperaturach, koaguluja przy ogrzewaniu, przy czym opór ich zmienia się nieodwracalnie i może niekiedy wzrosnąć aż do nieskończoności. Podobnie też np. warstwy srebra grubości poniżej 100 Å, kondensowane w temperaturze pokojowej, wykazują przy ogrzaniu do około 70°C wzrost oporu do nieskończoności; warstwy srebra grubości powyżej 100 Å kondensowane w temperaturze pokojowej wykazują zarówno odwracalne, jak i nieodwracalne zmiany oporu [34; 92; 94; 95]. Jako ilustrację powyższych uwag przytaczamy wyniki pomiarów cienkich warstw srebra w temperaturach niskich i zbliżonych do pokojowej (rys. 14, 15 i 16). Istniejące trudności doświadczalne jak też nieuwzględnianie w dostatecznej mierze wpływu warunków procesu powodują występowanie znacznych rozbieżności wyników u różnych autorów; zbyt skąpe podawanie warunków doświadczalnych uniemożliwia krytyczne porównanie i interpretację.

Poza omówionymi podstawowymi czynnikami wpływającymi na wielkość przewodności elektrycznej, w ostatnich czasach zwrócono uwagę na odstępstwa od prawa Ohma występujące w przypadku warstw bardzo cienkich w niskich temperaturach [96; 97]. Osobną dziedzinę stanowią wreszcie pomiary nadprzewodnictwa w przypadku warstw cienkich (por. np. [2; 93; 98]).

7. ZAKOŃCZENIE

Artykuł niniejszy nie wyczerpuje całokształtu własności cienkich warstw metali, jak również nie podaje pełnej bibliografii poruszanych zagadnień; zakres badań w tej dziedzinie jest bardzo obszerny i stale rośnie, a ilość pozycji bibliograficznych w obecnej chwili wynosi około 1000. W artykule całkowicie nie uwzględniono tak ważnych zagadnień, jak np. właściwości magnetyczne i emisyjne; z właściwości elektrycznych pominięto np. zjawiska termoelektryczne i efekt Halla. Z poruszanych problemów pomiar grubości i właściwości optyczne omówiono bardzo pobieżnie, podając przy tym jedynie bardzo nieliczne podstawowe źródła bibliograficzne.

Problemy struktury i technologii, podstawowe dla całej dziedziny warstw cienkich, jak również przewodzenie elektryczne omówiono nieco szerzej; i tu podana bibliografia nie jest kompletna. Autorzy w miarę swych możliwości starali się nie pominąć żadnej ważniejszej lub ciekawszej pracy. Uzyskanie niektórych prac nie było możliwe; przypuszczać jednak należy, że prace, których nie uzyskano, nie wniosłyby większych zmian do poglądów przedstawionych w niniejszym artykule.

LITERATURA

- [1] H. Levingstein, J. Appl. Phys., v. 20 (1949) str. 306.
- [2] H. Mayer, *Aktuelle Forschungsprobleme aus der Physik dünner Schichten*, Oldenbourg München (1950).
- [3] N. Mostovetch, Ann. Physique, Bd. 8 (1953), str. 61—125.
- [4] J. I. Frenkel, Zs. f. Phys., v. 26 (1924), str. 117.
- [5] J. E. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc., v. 28 (1932), str. 333—359.
- [6] E. T. S. Appleyard, Proc. Phys. Soc., III, v. 49 (1937), str. 118—135.
- [7] M. Volmer, Trans. Far. Soc., v. 28 (1932), str. 359.
- [8] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Dresden (1939).
- [9] S. Dembicka-Jellonkova, Z. Godziński i J. Kossendiak, *Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III*.
- [10] R. S. Sennet, G. D. Scott, J. Opt. Soc. Am., v. 40 (1950) str. 203—211.
- [11] H. Mayer, *Physik dünner Schichten*, Stuttgart (1950). Akad. Verlagsges.
- [12] Z. Godziński i W. Szczerski, *Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III*.
- [13] R. G. Picard O. S. Duffendack, J. Appl. Phys., v. 14 (1943), str. 291—305.
- [14] G. Hass, Kolloid Zs., Bd. 100 (1942), str. 230.
- [15] G. Hass, Phys. Rev., v. 72 (1947), str. 174.
- [16] G. Hass, N. W. Scott, J. Opt. Soc. Am., v. 39 (1949) str. 179—184.
- [17] Г. Б. Розенберг, Усп. Физ. Н., 47 (1952) str. 3—50 i 173—257.
- [18] А. И. Бублик и Б. Пинес, Д. А. Н. СССР, м. 87, (1952), str. 215—218.
- [19] H. Göttsche, Zs. f. Phys., Bd. 134 (1953), str. 517.
- [20] G. H. Hass, N. W. Scott, J. Phys. Rad., v. 11 (1950), str. 394—402.
- [21] L. Hamburger, Kolloid Zs., Bd. 23 (1918), str. 177.
- [22] L. Hamburger, W. Reinders, Rec. Trav. Chim. Pays — Bas (4), Bd. 50 (1931), str. 441.
- [23] J. Estermann, Zs. Physik. Chemie, Bd. 106 (1923), str. 403—406.
- [24] W. Lewis, *Thin Films and Surfaces*, Engl. Univ. Press. London (1946).
- [25] W. Reinders, L. Hamburger, Ann. Physik, Bd. 10 (1931), str. 651, 789, 905.
- [26] J. Kramer, *Der metallische Zustand*, Vandenhoeck & Ruprecht. Göttingen (1950).
- [27] П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, К. А. Шишаков, *Электронографические исследования окисных и гидроокисных плёнок на металлах*, Москва (1953). Изд. Аи. Н. СССР.
- [28] M. Perrot, J. Phys. Rad., v. 11, (1950), str. 385.
- [29] R. Ritschl, Metallwirtsch, Bd. 18 (1939), str. 563.
- [30] O. S. Heavens, J. Phys. Rad., v. 11 (1950), str. 355—358.
- [31] J. Krautkrämer, Ann. Physik, Bd. 32 (1938), str. 537.
- [32] V. Vand, Zs. f. Phys. Bd. 104 (1937), str. 48.
- [33] R. Suhrmann und H. Schnackenberg, Zs. f. Phys., Bd. 119 (1942), str. 287.
- [34] J. P. Borel, Helv. Phys. Acta, v. 24 (1951), str. 389—400.
- [35] D. A. Was, Physica, v. 6 (1939) str. 382.
- [36] W. Scheuble, Zs. f. Phys., Bd. 135 (1953), str. 125—140.
- [37] M. Kindinger, K. Koller, Zs. f. Phys., Bd. 110 (1938), str. 237.
- [38] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, J. Wiley & Sons, New York, (1949).
- [39] Б. В. Илин, *Природа адсорбционных сил*, Гос. Изд. Тех. Теор. Лит. Москва - Ленинград (1952).

- [40] B. Л. Бонч — Бруевич, Усп. Физ. Н., 40 (1950), str. 369—406.
- [41] E. Angerer, H. Ebert, *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen*, Braunschweig (1952), F. Vieweg, Kap. 3.1, str. 94—106; H. Ebert, R. Ritschl.
- [42] R. A. Heising, *Quartz Crystals for Electrical Circuits, their Design and Manufacture*, New York (1946), V. Nostrand, rozdz. na str. 333—335; H. W. Weinhardt, H. C. Wehe.
- [43] A. R. Oliver, *Phys. Rev.*, v. 61 (1942), str. 313.
- [44] H. A. Stahl, *J. Appl. Phys.*, v. 20 (1949), str. 18.
- [45] W. Backus, *J. Appl. Phys.*, v. 20 (1949), str. 98.
- [46] L. Holland, *J. Sci. Instr.*, Suppl. nr 1 (1951), str. 59—62.
- [47] S. Tolansky, *Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Press, Clarendon Oxford (1948).
- [48] J. Strong, *Modern Physical Laboratory Practice*, Blackie & Son. London (1949)
- [49] W. Reinders, L. Hamburger, *Rec. Trav. Chim. Pays — Bas* (4), 50, (1931), str. 351—376.
- [50] R. Ritschl, *Zs. f. Phys.*, Bd. 69 (1951), str. 578.
- [51] H. Kiessig, *Ann. Phys.*, Bd. 10 (1931), str. 715.
- [52] W. C. Caldwell, *J. Appl. Phys.*, v. 12 (1941), str. 779—781.
- [53] L. O. Olsen, C. S. Smith, E. C. Crittenden, *J. Appl. Phys.*, v. 16 (1945), str. 425—434.
- [54] O. S. Heavens, *Proc. Phys. Soc. B.*, v. 65 (1952), str. 788—793.
- [55] H. M. O'Bryan, *Rev. Sci. Instr.*, v. 5 (1934), str. 125—126.
- [56] Ф. А. Роголев, *Спектроскопия высокой разрешающей силы* Гос. Изд. Тех. Теор. Лит., Москва (1953), str. 258—264.
- [57] F. Gross, *Zs. f. Phys.*, Bd. 64 (1930), str. 520.
- [58] H. N. Otis, *Phys. Rev.*, v. 44 (1933), str. 843—849.
- [59] H. Lassen, *Phys. Zs.*, Bd. 35 (1943), str. 172.
- [60] *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*, New York (1941), str. 1164. Reinhold Publ. Co., A. G. Worthing,
- [61] C. Dufour, *Le Vide*, v. 3 (1948), str. 480.
- [62] C. Dufour, *J. Phys. Rad.*, v. 11 (1950), str. 353—354.
- [63] A. Andant, *J. Phys. Rad.*, v. 11 (1950), str. 351—352.
- [64] J. Roig, Descamps, *J. Phys. Rad.*, v. 11 (1950), str. 363—365.
- [65] G. C. Mönch *Hochvakuumtechnik*, Pössneck (1950). A. Lang,
- [66] H. Kuhn, B. A. Wilson, *Proc. Phys. Soc. B.*, v. 63 (1950), str. 745—755.
- [67] H. Colbert, W. L. Weinrich, *U. S. Patent*, 2 (1945), str. 383, 469.
- [68] O. S. Heavens, *Proc. Phys. Soc. B.*, v. 64 (1951), str. 419—425.
- [69] J. Strong, *J. Phys. Rad.*, v. 11 (1950), str. 441—443.
- [70] N. C. Benson, G. Hass, N. W. Scott, *J. Opt. Soc. Am.*, v. 40 (1950), str. 687—690.
- [71] L. Dunoyer, *C. R.*, v. 233 (1951), str. 919—921.
- [72] U. R. Evans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, London (1948), Arnold
- [73] H. W. Edwards, *Rev. Sci. Instr.*, v. 8 (1937), str. 453.
- [74] H. C. Burger, P. H. Cittert, *Zs. f. Phys.*, Bd. 66 (1930), str. 218.
- [75] C. H. Cartwright, *Rev. Sci. Instr.*, v. 3 (1932), str. 298.
- [76] R. A. Fischer, R. J. Platt, *Rev. Sci. Instr.*, v. 8 (1937), str. 505—507.
- [77] P. Rouard, *Ann. Physique*, v. 7 (1937), str. 291.
- [78] P. Cotton, P. Rouard, *J. Phys. Rad.*, v. 11 (1950), str. 461—479.

- [79] K. Fulińska, Z. Godziński i C. Wesołowska, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I.
- [80] K. Fulińska, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I.
- [81] C. Wesołowska, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I.
- [82] Z. Godziński, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I.
- [83] S. Dembicka-Jellonkova i J. Kosendiak, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I.
- [84] R. Suhrmann, W. Berndt, Zs. f. Phys., Bd. 115 (1940), str. 17.
- [85] G. Braunsfurth, Ann. Physik 5F9 (1931), str. 384.
- [86] A. Itterbeek, L. Greve, F. Heremans, Appl. Sci. Res., v. 2 (1951) str. 320—324.
- [87] F. W. Reynolds, G. R. Stilwell, Phys. Rev., v. 88 (1952) str. 418—419.
- [88] M. G. Ranc, le Videv. 7 (1952), str. 1211—1219.
- [89] C. E. Ells, G. D. Scott, J. Appl. Phys., v. 23 (1952), str. 31—34.
- [90] J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc., v. 11 (1901), str. 120.
- [91] W. Planck, Phys. Zs., Bd. 15 (1914), str. 563.
- [92] S. Suhrmann, G. Barth, Zs. f. Phys., Bd. 103 (1936), str. 183.
- [93] W. Buckel, R. Hilsch, Zs. f. Phys., Bd. 132 (1952), str. 420—442.
- [94] S. Suhrmann, G. Barth, Phys. Zs., Bd. 35 (1934), str. 971.
- [95] П. М. Морозов, М. М. Бутслов, Журн. Техн. Физ. 16 (1946), str. 857—878.
- [96] N. Mostovetch, B. Vodar, C. R., v. 230 (1950), str. 934—936.
- [97] A. Blanc-Lapierre, M. Perrot, C. R., v. 230 (1950), str. 1749—1751.
- [98] Н. В. Запорицкий, Д. А. Н. СССР, 86 (1952), str. 687.
- [99] S. C. Jain, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. 215A (1952), str. 431—437.
- [100] K. W. Hunten, G. A. Woonton, E. C. Longhurst, Rev. Sci. Instr., v. 18 (1947), str. 842—844.
- [101] L. E. Preuss, J. Appl. Phys., v. 24 (1953), str. 1401—1409.
- [102] И. Д. Коновенко, Усп. Физ. Н. 52 (1954), str. 561—602.

Katedra Radiotechniki

Katedra Fizyki

Wpłynęło w lutym 1954 r.

СТРУКТУРА, ТЕХНОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЁМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

В статье дан просмотр состояния знаний из области структуры и свойств тонких плёнок металлов, полученных путём термического испарения в вакууме, а также изложены вопросы технологии плёнок и процесса их получения. Рассматриваются последовательно: понятие тонкой плёнки, вопросы структуры и технологии тонких плёнок, измерение толщины, оптические свойства тонких плёнок и, наконец, электрическая проводимость. Из области структуры рассматриваются методы исследований структуры тонких плёнок, механизм процесса получения плёнок, виды структур тонких плёнок, зависимость структуры от толщины плёнки, скорости процесса термического испарения, температуры и структуры подкладки, изменения структуры во времени и влияние состояния вакуума на структуру плёнок. Из области технологии тонких плёнок рассматривается технология нагревательных приборов, применяемых для термического испарения (давление паров металла, подбор нагревательного прибора, его нагревание, накладывание и дозировка распыляемого металла, очистка нагре-

вательного прибора и распыляемого металла, термическое испарение сплавов), вопросы техники вакуума (требуемый вакуум, ловушки паров из диффузионных насосов, расстояние нагреватель-основание, уплотнение маски), очистка подкладки под плёнку (очистка предварительная и химическая, осушка, окончательная очистка и дегазация) загрязнения и их влияние на свойства плёнок; вопрос исправления механических свойств плёнки и её равномерность. Затем вкратце обсуждаются основные проблемы разных технических приёмов измерения толщины тонких плёнок и указываются главные библиографические источники; точно также при обсуждении оптических свойств тонких плёнок перечислены только основные вопросы и указана библиография. Вопрос электропроводимости тонких плёнок изложен несколько шире; рассматриваются методы измерения сопротивления и вопросы, касающиеся контактных электродов, зависимость сопротивления плёнки от толщины и структуры плёнки, изменение проводимости во времени и влияние температуры на проводимость. Статья сопровождается списком главных библиографических позиций, касающихся излагаемых вопросов.

THE STRUCTURE, TECHNOLOGY AND PROPERTIES
OF VACUUM EVAPORATED THIN METAL FILMS

The paper presents a review of the present state of knowledge of the structure and properties of vacuum evaporated thin metal films, together with a discussion of the problems of their technology and the process of their preparation. It discusses in turn: the notion of thin film, problems of thin films structure and technology, measurement of thickness and optical properties of thin films, and electrical conductance. From the structural problems are discussed: methods of investigation of thin film structure; mechanism of film formation; kinds of thin film structures; dependence of the structure upon film thickness, the rate of evaporation, temperature and the structure of supporting base; changes of structure with time; and the bearing on film structure of the amount of vacuum. From the problems of technology of thin films are discussed: the technology of evaporation heaters (pressures of metal vapours, choice of heater, heater heating, charging the heater with metal for evaporation and controlling the amount of evaporated metal, cleaning of heater and metal to be evaporated, evaporation of alloys); problems of vacuum technique (the amount of vacuum required, traps for vapours from diffusion pumps, heater—supporting base distance, packings, screens); cleaning of the supporting base for the film (preliminary and chemical cleaning, drying, final cleaning and degassing), relation between contaminations and film properties; the problem of improving mechanical properties of the film and the uniformity of films. Then the principal problems of different techniques of thin film thickness measurement are discussed and the most important literature referred to; similarly, the discussion of the optical properties of thin films is restricted to an enumeration of basic problems with references to literature. The problem of electrical conductance of thin films is dealt with somewhat more fully, there being discussed methods of resistance measurement and the problem of contact electrodes, the dependence of film resistance on film thickness and structure, changes of conductance with time, and the bearing of temperature on conductance. The paper is supplied with a list of more important bibliographical items concerning the problems discussed.

DYSKUSJA DOKŁADNOŚCI INTERFERENCYJNEJ METODY POMIARU GRUBOŚCI WARSTW CIENKICH BEZ UŻYCIA OPTYCZNIE PŁASKICH POWIERZCHNI

Z. GODZIŃSKI, *mgr inż., z-ca prof. Radiotechniki*

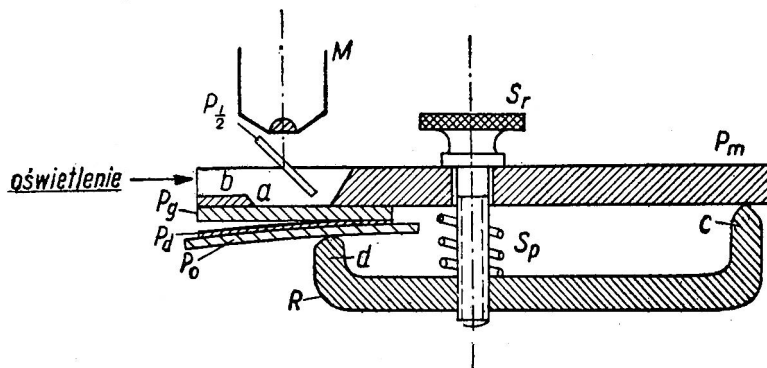
W. SZCZERSKI, *asyst. Katedry Fizyki*

Określono optymalne warunki pomiaru, przeprowadzono szczegółową dyskusję uchybów i ustalono dokładność mikroskopowej metody interferencyjnej pomiaru grubości cienkich warstw bez użycia specjalnych płaszczyzn optycznych; do pomiaru użyto warstw srebra. Rozpatrzono przy tym wpływ: właściwości optycznych warstw, odstępstw od równoległości wiązki światła, wielkości nachylenia klina interferencyjnego, nierównomierności używanych szkiełek oraz dokładności pomiaru położenia prążków interferencyjnych. Opracowany sposób pomiaru umożliwia wyznaczenie grubości warstw w granicach od 50 do paru tysięcy Å. Uchyb pomiaru grubości warstw bardzo cienkich nie przekracza $\pm 15\text{Å}$; dla grubszych warstw jest nieco większy. Rozważono następnie zagadnienie równomierności napyłania i omówiono densytometryczną metodę, za pomocą której wykonano pomiar rozkładu grubości w napyłanych warstwach cienkich. Na zakończenie omówiono zagadnienia związane z pomiarem grubości warstw cienkich o strukturze ziarnistej.

1. Pomiary grubości warstw cienkich wykonuje się obecnie przeważnie metodami wielokrotnych interferencji. Wykonanie pomiaru klasyczną metodą mikroskopową, opartą na wytwarzaniu prążków Fizeau w świetle odbitym, wymaga jednak stosowania bardzo dobrych płaszczyzn optycznych o powierzchniach dokładnie płaskich oraz precyzyjnego uchwytu. W praktyce płaszczyzny optyczne uzyskuje się jako powierzchnie stosunkowo grubych płytek, co wymaga oświetlenia płaszczyzn interferencyjnych poprzez obiektyw, a więc stosowania mikroskopu ze specjalnym obiektywem. Istnieje możliwość ominięcia tych trudności; odpowiedni wariant metody mikroskopowej przedstawiony jest w pracy [1]. Używa się w nim zwykłego mikroskopu z obiektywem o małym powiększeniu oraz stosuje się zwykłe szkiełka mikroskopowe (rys. 1). Mierzoną warstwę napyła się na szkiełko nakrywkowe P_a , a jako płytki górnej P_g , pokrywanej dobrze odbijającą warstwą, używa się szkiełka podstawowego. Skonstruowany specjalny uchwyt umożliwia docisk wzdłuż

linii d , przez podkładkę P_o , w wyniku czego płytki P_d i P_o zostają ugięte i dociśnięcie do płytki P_g zachodzi wzdłuż linii d , co powoduje powstanie klina interferencyjnego między płytkami P_g i P_d .

W pracy niniejszej zajęliśmy się określeniem optymalnych warunków pomiaru, dyskusją uchybów i ustaleniem dokładności opracowanej metody; do pomiarów użyto warstw srebra.

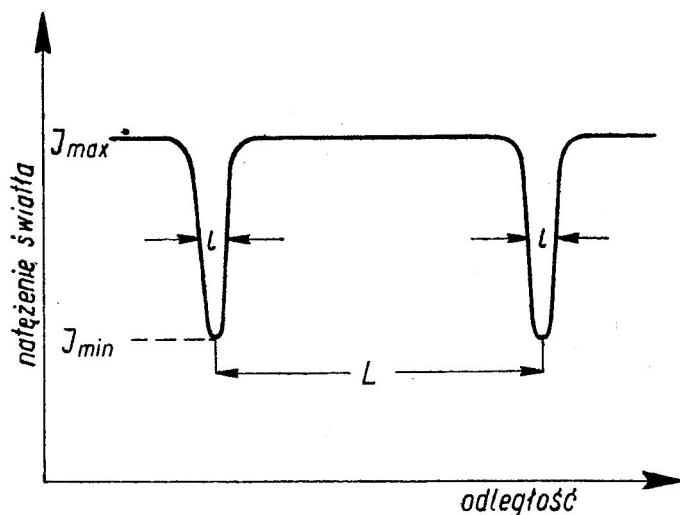


Rys. 1. Schemat ideowy uchwytu do płytek.

2. Opracowując warunki optymalne, zbadaliśmy czynniki wpływające na dokładność wyznaczenia wzajemnych odległości prążków, od niej bowiem przede wszystkim zależy dokładność pomiaru grubości. Czynniki tymi są: wartości współczynników odbicia i absorpcji górnej płytki, stopień równoległości wiązki padającego światła, wielkość kąta klina interferencyjnego oraz metoda pomiaru odległości prążków. Rozpatrzmy osobno wpływ każdego z nich.

Dokładność wyznaczenia wzajemnych odległości prążków zależy przede wszystkim od ich względnej szerokości; jako względną szerokość definiuje się przy tym stosunek szerokości l prążka w punktach, w których jego jasność leży w połowie między jasnością maksymalną a minimalną, do wzajemnej odległości l dwóch sąsiednich prążków (rys. 2). Jeżeli równoległa wiązka światła monochromatycznego pada dokładnie prostopadłe do płytek, to względna szerokość prążków, jak wynika z formuły Airy'ego [2,] zależy tylko od współczynników odbicia obu warstw. Ze wzrostem współczynnika odbicia R zmniejsza się szerokość prążków; zmniejsza się też różnica między jasnością najmniejszą $J_{\min}$ i największą $J_{\max}$ z powodu absorpcji wzrastającej wraz ze współczynnikiem odbicia. Zatem chociaż wzrost R powoduje powstawanie coraz ostrzejszych prążków, to jednak powyżej pewnej wartości R bardzo szybko maleje kontrast jasności i prążki stają się słabo widoczne, a pomiar mało dokładny lub zgoła niemożliwy.

Podawane w literaturze przebiegi wartości współczynników odbicia R , przepuszczalności T i absorpcji A jako funkcji grubości warstwy wykazują duże różnice. Wynika to stąd, że własności optyczne warstw cienkich zależą w dużym stopniu od warunków ich wytwarzania.



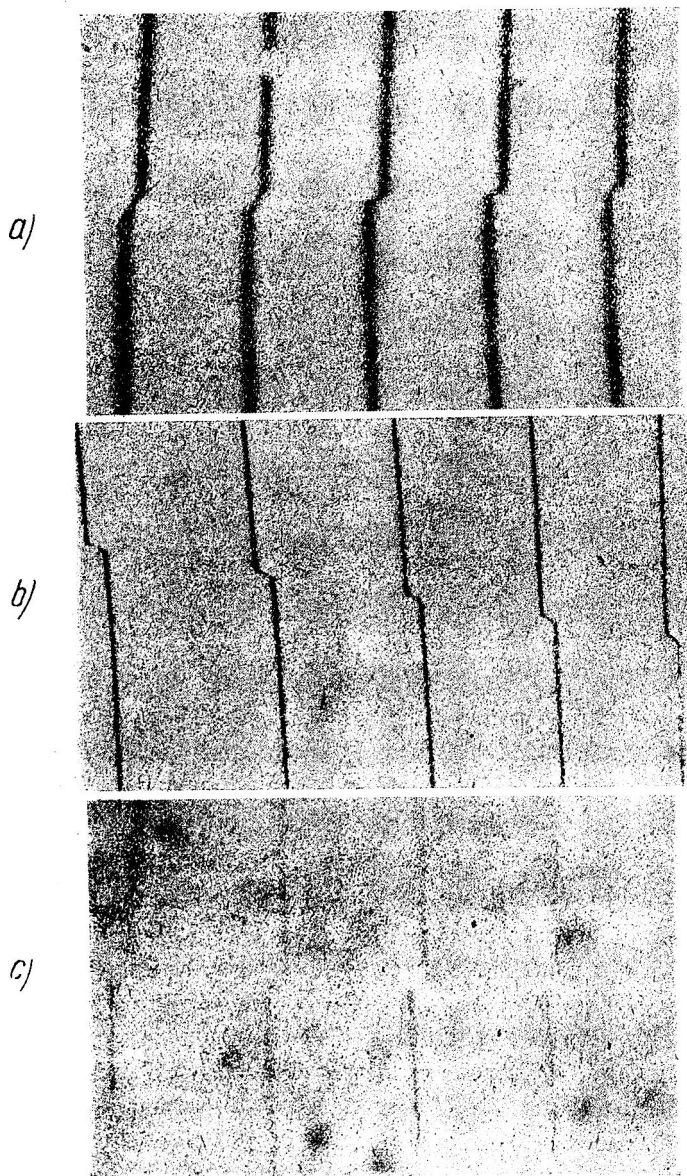
Rys. 2. Rozkład natężenia światła wzdłuż klina interferencyjnego (schematycznie).

l — szerokość prążka; L — wzajemna odległość dwu sąsiednich prążków.

Przy napyłaniu termicznym wpływ mają między innymi: stan próżni, temperatura, rodzaj i czystość podłoża oraz szybkość napyłania [3]. Na podstawie zależności podanej przez Tolansky'ego [2] można sądzić, że optymalna wartość $\sqrt{R_1 R_2}$ (gdzie R_1 — współczynnik odbicia warstwy na płytce górnej, R_2 — współczynnik odbicia warstwy na płytce dolnej) dla warstw srebra wynosi około 90%.

Ze względu na wspomniane wyżej zależności współczynników odbicia od warunków tworzenia warstw musieliśmy wyznaczyć wartość optymalną w naszych warunkach. Współczynnik R_2 jest w przybliżeniu równy współczynnikowi odbicia metalu litego, warstwa bowiem pokrywająca uskok musi być praktycznie nieprzeźroczysta. Należy więc wyznaczyć wartość R_1 lub T dla płytki górnej, dającą największą ostrość prążków, tj. jak najmniejszą szerokość względną przy dostatecznie silnym kontraście z tłem. W tym celu wykonaliśmy serię pomiarów używając szkiełek górnych pokrytych warstwami srebra różnych grubości. Stwierdziliśmy, że największą ostrość prążków dają warstwy, których przepuszczalność T mieści się w granicach od 6,5 do 7,0% (rys. 3b). Warstwy

o wartościach T większych dają prążki o większych szerokościach względnych, jeżeli zaś T jest za małe, to kontrast jest zbyt słaby i pomiar bardzo utrudniony (rys. 3a, c). Badane warstwy srebra były napyłane termicznie pod ciśnieniem 10^{-5} Tr; odległość źródła od podłoża wynosiła około



Rys. 3. Obrazy prążków odpowiadające różnym wartościom współczynnika przepuszczalności (T) warstwy odbijającej na płycie górnej.

a) $T=20\%$; b) $T=7\%$; c) $T\approx 4\%$.

10 cm, czas zaś napyłania od 2 do 2,5 min. Otrzymane prążki miały względną szerokość równą około $\frac{1}{30}$; osiągnięto zatem wartości w przybliżeniu równe teoretycznym dla prążków w świetle odbitym.

Wobec tego, że warunkiem otrzymania wyraźnych i wąskich prążków jest duży współczynnik odbicia R przy jak najmniejszym współczynniku absorpcji A , należy zwrócić szczególną uwagę na okoliczności wpływające na własności optyczne warstwy. Wielki wpływ na R i A mają: szybkość napyłania, stan próżni w czasie napyłania oraz czystość podłoża, na którym warstwa się kondensuje. Im krótszy czas napyłania, tym większe R i mniejsze A [3]. Wysoka próżnia i dokładne oczyszczenie podłoża wpływają również dodatnio na wzrost stosunku R/A [4].

Drugim czynnikiem wpływającym na względną szerokość prążków jest stopień równoległości promieni światła padającego na układ płytek. W przypadku gdy promienie padającego światła nie są równoległe, otrzymuje się poszerzenie prążków. Należy wobec tego stosować źródła zbliżone do punktowych lub wycinać przesłonami wąskie wiązki. Wobec konieczności stosowania przy tym filtrów wprowadzających dodatkowe osłabienie natężenia światła, stwarza to pewne trudności, wymaga bowiem bardzo silnych źródeł światła [2].

W naszych pomiarach stosowaliśmy przesłony takich rozmiarów, że odstępstwa od równoległości nieznacznie przekraczały wartość 1° . Przy zwiększaniu tego kąta do 3° poszerzenie prążków było bardzo nieznaczne i trudno dostrzegalne; dopiero przy większym kącie stawało się wyraźne. Zmniejszenie odstępstwa od równoległości poniżej 1° powodowało zbytne zaciemnienie obrazu oraz zmuszało do bardzo długiego czasu naświetlania przy fotografowaniu.

Następnym czynnikiem wpływającym na dokładność pomiaru jest kąt klina interferencyjnego zawartego między płytkami. Z warunku fazowego wynika, że grubość warstwy powietrza między płytkami nie powinna przekroczyć pewnej wartości, która jest tym mniejsza, im większy jest kąt wzajemnego nachylenia płytek, co daje pewne ograniczenie wielkości kąta. Nieprzestrzeganie tego prowadzi do poszerzenia prążków oraz zmniejszenia kontrastu.

Dla uzyskania małej grubości klina stosowano odpowiednio silny docisk warstwy mierzonej do płytki górnej oraz fotografowano i mierzone prążki najniższych rzędów. W celu otrzymania odpowiednio małego kąta klina podkładano pod krawędź dociskową płytki pleksiglasu. Dobierając grubość tych podkładek ($1 \text{ mm} \div 2,5 \text{ mm}$) można było do pewnego stopnia zmieniać kąt klina, a tym samym i odległości między płytkami. Uzyskiwane wartości kąta klina interferencyjnego zawierały

się w granicach $0,5 \div 1,8^\circ$, co odpowiada $30 \div 120$ prążkom na 1 cm. Najczęściej jednak robiono pomiary przy kącie zawartym w przedziale $0,7 \div 1,1^\circ$, tj. przy $45 \div 70$ prążkach na 1 cm.

Pomiary metodą klasyczną, podawane w literaturze, wykonywano przy podobnych lub nieco większych odległościach prążków.

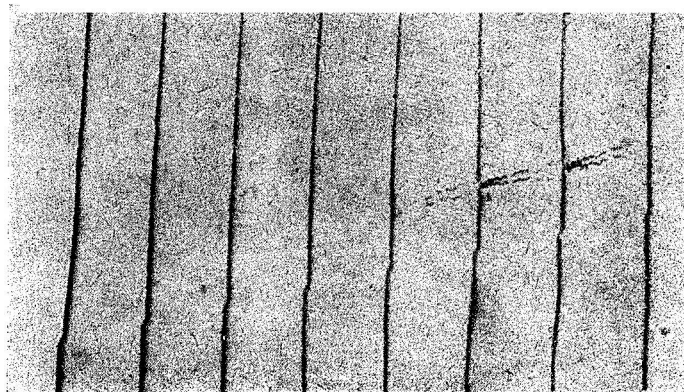
3. Dokładność pomiaru grubości przy zastosowaniu klasycznej metody interferencji wielokrotnej zależy od kilku czynników. Obok szerokości i wzajemnej odległości prążków dużą rolę odgrywa dokładność, z jaką można wyznaczyć położenie środka prążka. Jeżeli uchyb przy pomiarze położenia środka prążka nie przekracza $\frac{1}{20}$ szerokości prążka, co przy precyzyjnych przyrządach pomiarowych jest osiągalne, a względna szerokość prążków wynosi $\frac{1}{30}$, co również można otrzymać, to uchyb przy użyciu światła zielonego ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$) i przy idealnie płaskich powierzchniach płytek nie przekracza $5 \text{ \AA}$. Nierównomierności nawet specjalnie szlifowanych najlepszych płaszczyzn optycznych są jednak dość duże i na ogół ocenia się je na ok. $\frac{1}{150} \lambda$. Nierównomierności te są przyczyną dodatkowych uchybów.

Do naszych pomiarów używaliśmy zwykłych szkiełek mikroskopowych podstawowych i nakrywkowych, o nieznanym gładkości powierzchni. Dlatego zagadnienie nierównomierności płytek i wynikających stąd uchybów było dla nas problemem o znaczeniu większym niż w metodzie klasycznej. Jednocześnie nieregularne kształty klinów interferencyjnych nastroczały czasem pewne trudności przy pomiarze oraz mogły być przyczyną dodatkowych uchybów.

W praktyce okazało się, że większość szkiełek nie miała zbyt dużych nierównomierności, przez co możliwe było wykonanie pomiaru z zadowalającą dokładnością. Niektóre jednak miały powierzchnie tak nierównomierne, że powstające prążki były wyraźnie pokrzywione (rys. 4); stwarzało to duże trudności przy wyznaczaniu położenia prążków na linii uskoku i dokładność pomiaru była bardzo mała, a w niektórych przypadkach pomiar stawał się w ogóle niemożliwy. Liczba szkiełek nie nadających się do pomiaru nie przekraczała 10%.

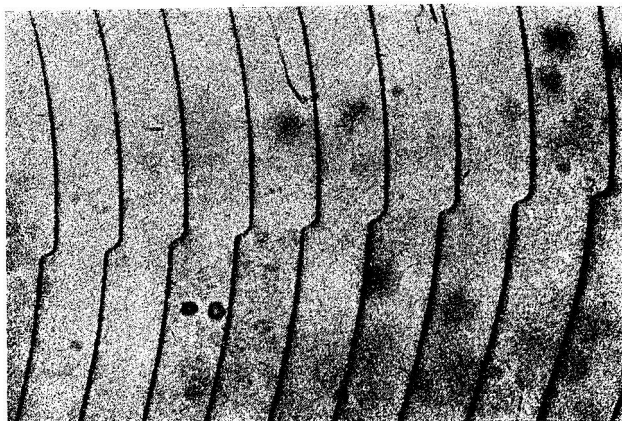
Dodatkowe uchyby mogą wynikać stąd, że prążki nie są proste i równoległe. Zetknięcie się płytek przy dociskaniu nie następuje zazwyczaj dokładnie wzdłuż linii prostej z powodu lokalnych różnic w grubości płytek oraz nierównomierności krawędzi dociskowej. W rezultacie powstające prążki odbiegają niekiedy bardzo wyraźnie od prostych (rys. 5). Jeżeli jednak pozostają one równoległe i w miejscu wzajemnego prze-

sunięcia na linii uskoku prostopadłe do niej, to wynikający z ich krzywizny dodatkowy uchyb przy określaniu położenia prążków jest bardzo mały, a pomiar nie następuje trudności. Jeżeli prążki są oprócz tego nie-



Rys. 4. Prążki pokrzywione na skutek bardzo dużych nierówności powierzchni płytek.

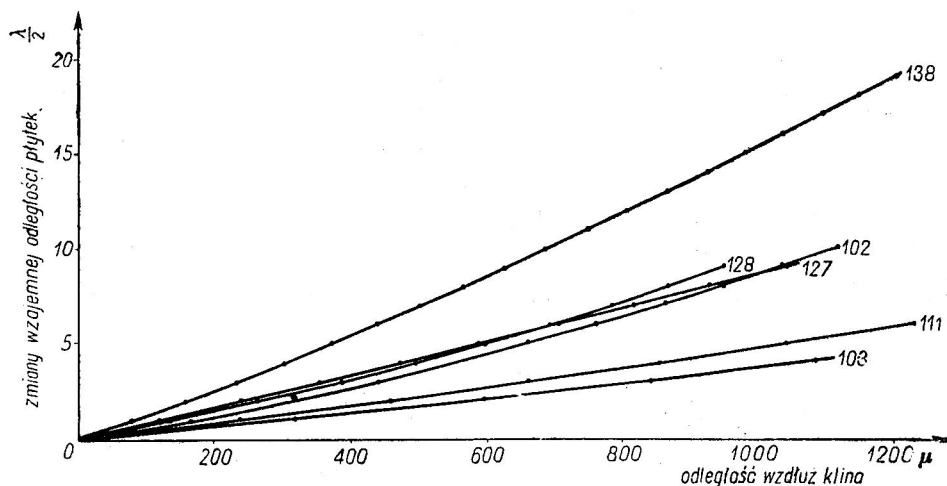
równoległe, to pomiar staje się trudniejszy i mniej dokładny. W wypadkach, zresztą stosunkowo rzadkich, gdy kąt między sąsiednimi prążkami w miejscu uskoku był zbyt duży, nie przeprowadzano pomiarów w tym



Rys. 5. Prążki o kształtach silnie odbiegających od prostych.

położeniu, lecz rozkręcano uchwyt i przesuwano nieznacznie płytkę górną względem mierzonej warstwy w inne miejsca, uzyskując w ten sposób na ogół poprawny przebieg prążków.

Istotna różnica między obrazem prążków w metodzie klasycznej a obrazem otrzymywanym przez nas polega na tym, że w pierwszym przypadku odległości między sąsiednimi prążkami są stałe, w drugim zaś wzajemne odległości prążków nawet zupełnie prostych i równoległych zmieniają się ze wzrostem rzędu interferencji; powodem tego jest nie-
stałe nachylenie klina interferencyjnego. Jak wynika z analizy przeprowadzonych pomiarów, przebieg klina interferencyjnego tylko nie-



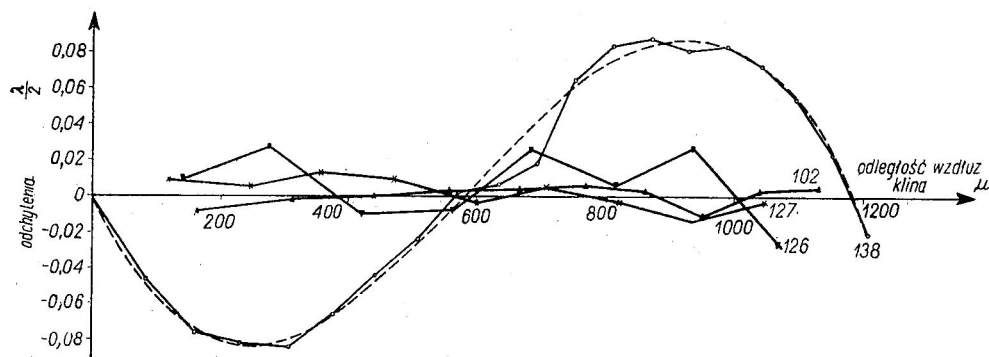
Rys. 6. Przebiegi grubości klinów interferencyjnych w przekrojach prostokątnych do prążków interferencyjnych ($\lambda = 5461\text{\AA}$).

znacznie odbiega od liniowego (rys. 6); przebieg jest przy tym taki, że może być w pierwszym przybliżeniu aproksymowany krzywą drugiego stopnia. Przy założeniu przebiegu kwadratowego zostały wprowadzone wzory podane w [1].

W celu zbadania, w jakim stopniu przyjęte założenie było słuszne, obliczono odchylenia prążków na linii uskoku od położeń odpowiadających przebiegowi parabolicznemu (rys. 7); wielkość powierzchni poddawanych tej analizie odpowiadała polu widzenia mikroskopu i była rzędu 1 mm. Odchylenia położeń prążków od paraboli były zarówno nieregularne, jak i systematyczne. Odchylenia nieregularne decydują o błędach przypadkowych pomiaru, systematyczne zaś świadczą o odbiegnięciach kształtu klina interferencyjnego od krzywej drugiego stopnia.

Na podstawie serii pomiarów stwierdzono, że systematyczne odchylenia od krzywej drugiego stopnia są bardzo małe, a wynikające stąd uchyby przy stosowaniu wzorów z [1] są znacznie mniejsze od podanej w [1] granicy górnej. W rzadkich tylko przypadkach uchyb ten jest

rzędu dziesiątych procentu. Odechylenia pomiaru próbki 138 przedstawione na rys. 7 są największe ze znalezionych, a uchyb wynosi 0,8 %. Gęstość prążków w tym przypadku jest największa spośród wszystkich pomiarów, a więc płytka przy dociskaniu była stosunkowo silnie zdeformowana.



Rys. 7. Przebieg odchyleń wzajemnych odległości powierzchni klina od wyśrodkowanych krzywych drugiego stopnia ($\lambda = 5461 \text{ \AA}$).

Znacznie większe są uchyby przypadkowe, wynikające z odchyleń nieregularnych. Odechylenia te są wywołane lokalnymi nierównościami podłoża, nierównomiernościami samych warstw oraz błędami popełnionymi przy pomiarze odległości między prążkami.

Cienkie warstwy nie mają gładkiej powierzchni, lecz wykazują budowę mniej lub bardziej ziarnistą, zależnie od rodzaju materiału i warunków tworzenia warstwy. Podaną w [2] wartość $10 \text{ \AA}$ jako dokładność, z jaką warstwy srebra rzędu $500 \text{ \AA}$ odwzorowują powierzchnię podłoża, trudno uważać za wielkość maksymalną; opierając się na wynikach ostatnich badań należy liczyć się z możliwością znacznie większych nierównomierności [4].

Dokładność pomiaru odległości między prążkami zależy od użytych przyrządów. Odległości te mierzy się wprost na obrazie za pomocą okularu mikrometrycznego lub na kliszy wykonanego zdjęcia. W drugim przypadku do pomiaru można użyć mikrofotometru lub komparatora. Pomiarzy za pomocą mikrofotometru są najdokładniejsze dzięki temu, że położenie środka prążka można wyznaczyć z dokładnością równą $\frac{1}{20}$ szerokości prążka lub nawet lepszą.

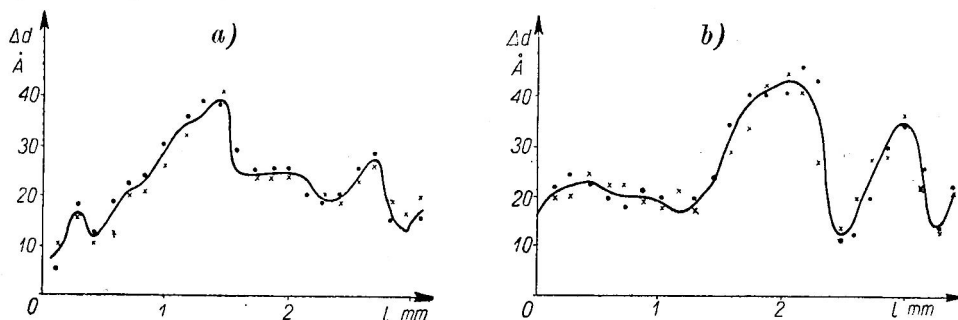
Do naszych pomiarów użyliśmy komparatora; dokładność oceny położenia środka prążka wynosiła w najkorzystniejszych przypadkach około $\frac{1}{15}$ jego szerokości. Całkowity uchyb pomiaru grubości klina inter-

ferencyjnego przy użyciu posiadanego komparatora nie przekraczał $\frac{1}{400}\lambda$. Otrzymane nieregularne odchylenia w położeniach prążków były znacznie większe od uchybów pomiaru i zostały wywołane lokalnymi nieregularnościami płytek. Dla większości szkiełek największe lokalne odchylenia w grubości klina były rzędu $\frac{1}{100}\lambda$; powstały one w wyniku nierównomierności powierzchni obu szkiełek: górnego i dolnego. Pewna liczba szkiełek miała powierzchnie nieco bardziej nieregularne, a były i takie, których nieregularności przekraczały $\frac{1}{50}\lambda$; wtedy prążki były już wyraźnie pokrzywione i, jak wspominaliśmy, płytki te trzeba było odrzucać (rys. 4).

Dla porównania można przytoczyć wyniki pomiarów Heavensa dla dwu płaszczyzn optycznych [5]; otrzymał on wartości w przybliżeniu równe $\frac{1}{150}\lambda$ (rys. 8). Wyniki podawane w literaturze są najczęściej

tego samego rzędu, jakkolwiek w jednej z prac podano wartość $\frac{1}{300}\lambda$ [6].

Należy zaznaczyć, że wartość nierównomierności zwykłych płytek ze szkła optycznego różni się tylko nieznacznie od tej wartości dla specjalnych płaszczyzn optycznych ([5] oraz rys. 8).

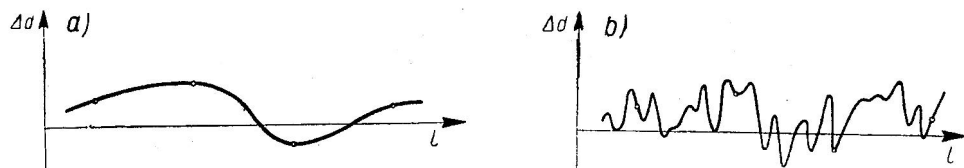


Rys. 8. Nierównomierność powierzchni szkieł optycznych.

Δd — zmiany wzajemnej odległości; l — odległość wzdłuż płytek; a) dwie płaszczyzny optyczne Zeissa, b) szybki ze szkła optycznego (według Heavensa).

Na dokładność pomiaru wpływa nie tylko maksymalna wartość nierównomierności, lecz również kształt tych nierównomierności. Na rysunku 9 pokazane są dwa różne możliwe przebiegi nierównomierności. Ze względu na ograniczoną zdolność rozdzielczą mikrofotometru Heavens wykonał pomiar różnic grubości w kolejnych punktach odległych od siebie o co najmniej 30μ . Przy naszej próbie określenia nierównomier-

ności odległości punktów pomiarowych były takie jak odległości między prążkami, a więc dla najgęściej rozłożonych prążków dochodziły do 70 μ . Pomiaru te nie dają pełnego obrazu nierównomierności; o typie rzeźby



Rys. 9. Lokalne odchylenia od płaszczyzny w miejscach prążków i dwa możliwe typy rzeźby powierzchni.

powierzchni (rys. 9) można jednak sądzić z porównania rozrzutu wyników przy pomiarze grubości warstw cienkich ze zmierzonymi lokalnymi nierównomiernościami powierzchni szkiełek. W przypadku gwałtownych zmian odległości między powierzchniami warstw (rys. 9b), rozrzuty wyników pomiaru grubości warstw cienkich powinny być tego samego rzędu co nierównomierności; przy łagodnych zmianach (rys. 9a) rozrzuty dla warstw bardzo cienkich, dających małe przesunięcia na uskoku, powinny być znacznie mniejsze.

Z porównania średnich kwadratowych odchyień wynika, że na szkiełkach o dużych nierównomiernościach lokalne nierównomierności są kilka lub kilkanaście razy większe od rozrzutów pomiaru grubości warstw cienkiej. Różnice między nierównomiernościami a rozrzutami maleją ze wzrostem grubości warstw; świadczy to o łagodnym przebiegu nierównomierności na powierzchniach płytek, a więc o rzeźbie powierzchni raczej typu *a*) niż *b*) na rys. 9.

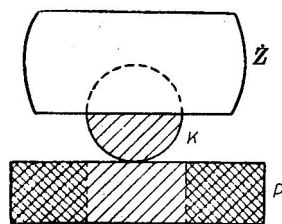
Wielkość lokalnych nierównomierności płytek jest jedną z głównych przyczyn uchybów, dla nas szczególnie ważną, gdyż używamy płytek o niezbyt gładkich powierzchniach. Ponieważ wynikający stąd uchyb zależy od wielkości wzajemnego przesunięcia prążków, więc maleje ze wzrostem kąta klina i zmniejszeniem odległości między prążkami. Wzrost tego kąta wpływa jednak i z innych powodów na dokładność pomiaru, a mianowicie pociąga za sobą przede wszystkim wzrost liczby prążków w polu widzenia, co ma zawsze dodatnie znaczenie dla dokładności pomiaru; przy tym maleje szerokość prążków, pozwalając w przypadku użycia komparatora na dokładniejsze wyznaczenie położenia ich środków. Mniejsze odległości między prążkami powodują jednak większe uchyby przy pomiarze tych wielkości. Wynika stąd, że dla danej metody i użytych przy niej przyrządów pomiarowych istnieje optymalna wartość kąta klina, a więc i gęstość prążków (zależna zresztą od grubości mierzonych warstw), przy której dokładność pomiaru jest największa.

W naszych warunkach — przy 18-krotnym powiększeniu obrazu na kliszy i dokładności odczytu komparatora 5μ — otrzymaliśmy najlepszą dokładność dla grubszych warstw (powyżej $300\text{ \AA}$) przy gęstości prążków w granicach od 50 do 80 na 1 cm, a dla warstw cieńszych (poniżej $300\text{ \AA}$) w granicach od 40 do 50 na 1 cm. Dla zmierzenia warstw najcieńszych (poniżej $100\text{ \AA}$) należało wytwarzać najmniejsze osiągalne kąty klina i od ich wielkości zależała dolna granica mierzonych grubości.

Resumując, możemy stwierdzić, że opracowany sposób pomiaru jest wprawdzie nieco mniej dokładny od metody klasycznej, ale za to od niej niewątpliwie prostszy. Warstwy grubości od kilkudziesięciu do kilku tysięcy $\text{\AA}$ można mierzyć za pomocą prostego urządzenia i zwykłych szkiełek mikroskopowych.

W przypadku użytej przez nas aparatury uchyb pomiaru grubości warstw bardzo cienkich zawierał się w granicach $\pm 15\text{ \AA}$. Dla warstw grubszych uchyb był na ogół nieco większy; np. przy pomiarze warstwy grubości $\approx 1500\text{ \AA}$ otrzymano uchyb w granicach $\pm 25\text{ \AA}$. Najcieńsze

warstwy zmierzone przez nas dotychczas miały grubości od 50 do $60\text{ \AA}$.



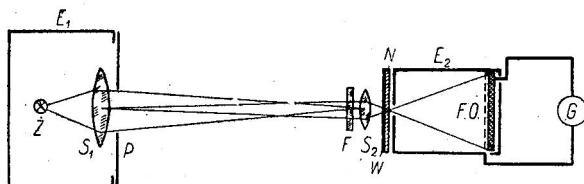
Rys. 10. Względne położenie badanej próbki i płytki kontrolnej do pomiaru grubości.
P — badana próbka;
K — płytka do kontroli grubości;
Ż — żyłka.

4. Przy badaniu własności warstwy cienkiej, napyłanej termicznie w próżni, pomiar jej grubości przeprowadza się nie bezpośrednio, lecz poprzez pomiar grubości drugiej warstwy, napyłanej jednocześnie z badaną. Ponieważ obie warstwy kondensują się w różnych miejscach, powstaje problem równomierności napyłania. Należy sprawdzić, czy grubość skondensowanej warstwy jest jednakowa w obszarze obejmującym obie płytki służące jako podłoża dla napyłanych warstw i ewentualnie uwzględniać istniejące różnice przy określaniu grubości warstwy badanej.

Wyznaczając grubości cienkich warstw srebra przy pomiarze ich własności elektrycznych [7] postępowaliśmy w ten właśnie sposób. Opok płytki, na którą napyłano badaną warstwę, znajdowało się mikroskopowe szkiełko nakrywkowe stanowiące podłoże dla warstwy przeznaczonej do pomiaru grubości (rys. 10).

W pomiarach rozkładu grubości posłużyliśmy się zależnością między grubością warstwy a jej przepuszczalnością optyczną. Przepuszczalność układu warstwa + podłoże mierzyliśmy za pomocą skonstruowanego do tego celu densytometru. Schemat jego budowy przedstawia rys. 11. Światło z żarówki Ż przechodzi przez soczewkę S_1 ; wycięty przez regulowaną przesłonę P snop światła po przejściu przez filtr F i drugą soczewkę S_2 pada na badaną warstwę W oświetlając na niej krążek o śred-

nicy od 1 do 2,5 mm, zależnie od nastawienia otworu przesłony P . Przepuszczona przez warstwę część światła w postaci wiązki o rozbieżności nie przekraczającej 12° pada na fotoogniwo F . $O.$, połączone z galwanometrem G . Podłoże z warstwą umieszcza się w uchwycie N , przesuwającym w dwóch prostopadłych kierunkach. Pomiar odbywa się w ten sposób, że najpierw za pomocą przesłony nastawia się bez warstwy natężenie światła na maksymalne natężenie prądu w galwanometrze, a następnie na drodze wiązki umieszcza się badaną warstwę, odczytuje się wychylenie galvano-



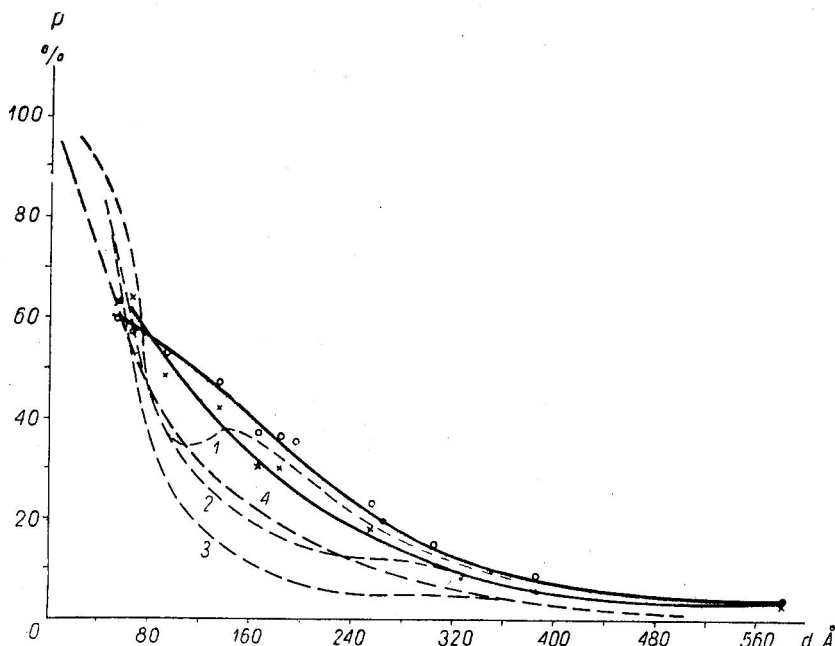
Rys. 11. Schemat densytometru fotoelektrycznego do pomiaru przepuszczalności.

metru i z krzywej cechowniczej znajduje przepuszczalność układu warstwa + podłoże. Pomiar taki nie umożliwia obliczenia przepuszczalności samej warstwy, co nie ma znaczenia, ponieważ cel i metoda pomiarów nie wymagały tego.

Za pomocą densytometru zmierzaliśmy przepuszczalności serii napylnych szkielek, wyznaczając zarazem ich grubości metodą interferencyjną. Pomiary wykonano przy użyciu światła białego oraz czerwonego, uzyskiwanego przez zastosowanie filtru czerwonego o górnej granicy przepuszczalności około $6100 \text{ \AA}$. Otrzymane krzywe przedstawione są na rys. 12. Dla porównania podajemy tam również wyniki pomiarów cytowane w literaturze. Rozbieżności spowodowane są tym, że własności optyczne warstw cienkich zależą bardzo silnie od warunków napyłania; wynika stąd, że pomiar przepuszczalności może służyć do pomiaru grubości jedynie w ściśle określonych warunkach. W naszych pomiarach staraliśmy się utrzymać możliwie stałe warunki napyłania, więc otrzymane krzywe pozwalały oceniać z dużym przybliżeniem grubości warstw bez mierzenia ich metodą interferencyjną. Na podstawie tych krzywych wyznaczaliśmy rozkład przepuszczalności (rys. 13a) oraz przebieg grubości warstwy skondensowanego srebra (rys. 13b) w płaszczyźnie, w której były umieszczane napylane szkielek. Z porównania pomierzonego rozkładu (rys. 13b) z rozkładem teoretycznym dla źródła punktowego, obliczonym z wzoru Lamberta, wynika, że między jednym a drugim są znaczne różnice. Zmiany grubości warstwy przy napyłaniu ze spirali używanej przez nas są większe, niż to wynika z rozkładu dla źródła punktowego, tj. napyłanie ma charakter bardziej kierunkowy. Rezultaty tych pomiarów

wskazują, że nie można się opierać na analogii ze źródłem punktowym i w każdym nowym przypadku, gdy rozkład napylania nie jest znany, należy wykonać podobny pomiar.

5. Budowa warstw cienkich często nie jest ciągła [4]. W warstwach bardzo cienkich szeregu metali (m.in. srebra i aluminium, używanych



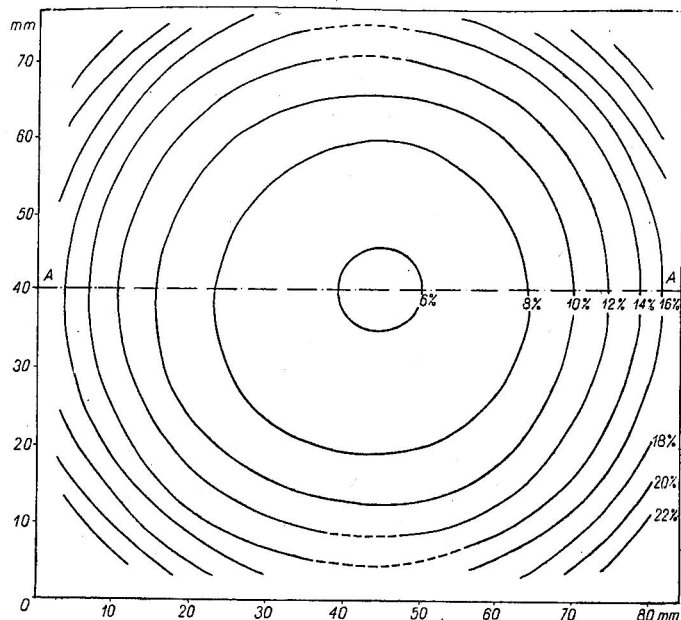
Rys. 12. Przepuszczalność warstw srebra w zależności od ich grubości.

- x — pomiary autorów; napylanie termiczne na szkle; czas napylania 2 ÷ 3 min.; $\lambda \approx 6500 \text{ Å}$.
- o—o— pomiary autorów; napylanie termiczne na szkle; światło białe.
- 1, 2, 3 przebiegi według Senneta i Scotta; napylanie termiczne na szkle; czasy napylania: 2 sek., 8 min., 75 min.; $\lambda \approx 6000 \text{ Å}$.
- 4 przebieg według Krautkrämera; napylanie termiczne na kwarcu; $\lambda = 6500 \text{ Å}$.

do pomiarów interferencyjnych grubości) materiał tworzący warstwę nie rozkłada się równomiernie na powierzchni podłoża, lecz tworzy oddzielne, izolowane od siebie ziarna. Rozmiary tych ziaren zależą od rodzaju materiału i od warunków, w jakich odbywał się proces tworzenia warstwy. W miarę wzrostu ilości osadzanego materiału ziarna zaczynają się łączyć w większe skupiska — aglomeraty; szybkość tego procesu zależy przy tym od rodzaju materiału, szybkości narastania warstwy oraz rodzaju i temperatury podłoża. Warstwy grubsze zachowują budowę porowatą i różnią się wyraźnie od materiału litego. Ich powierzchnie są czasem bardzo nierówne; dla niektórych materiałów te nierówności mogą sięgać rzędu długości fali światła widzialnego [8], dla innych natomiast są bardzo małe. Tak na przykład warstwy

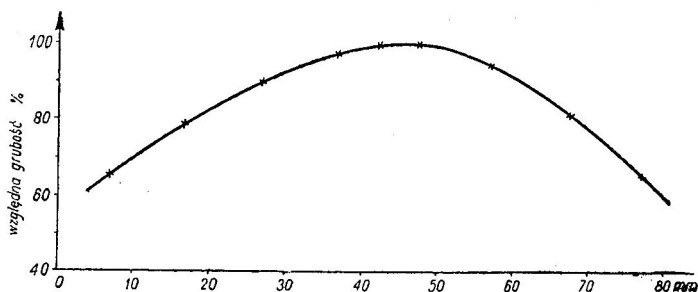
chromu mają ciągłą strukturę nawet przy grubościach kilkudziesięciu $\text{\AA}$, natomiast struktura warstw srebra i aluminium jest wyraźnie ziarnista.

Struktura, jaką ma warstwa w czasie jej powstawania, nie pozostaje stała, lecz zmienia się z czasem wolniej lub szybciej. Warstwy ulegają



Rys. 13a. Rozkład przepuszczalności warstwy napyłonej na szybą szklaną odległą od źródła o 95 mm.

Liczby oznaczają przepuszczalność optyczną w procentach.

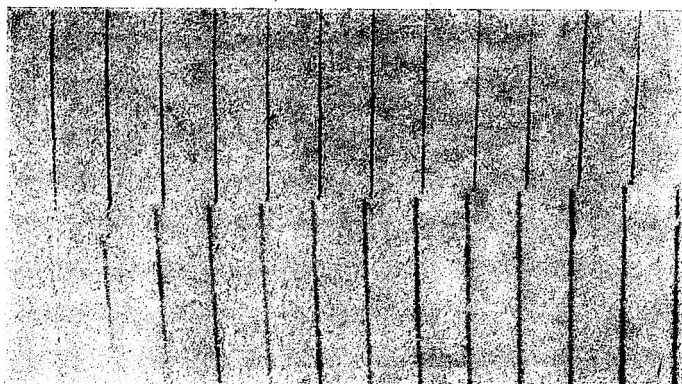


Rys. 13b. Rozkład grubości warstwy wzdłuż linii A-A z rys. 13a.

również wpływom chemicznym atmosfery. Starzenie warstwy i działanie chemiczne powodują zmiany własności optycznych, co utrudnia pomiar grubości metodą interferencyjną. Na przykład stwierdzenie stopniowego rozmycia prążków interferencyjnych przy pomiarze warstw srebra pokrytych chromem tłumaczy Heavens [5] zmianami optycznymi war-

stwy srebra wskutek jej szybkiego utleniania pod wpływem zetknięcia z warstwą chromu.

Dla przykładu podajemy obraz prążków powstałych przy pomiarze warstwy srebra napyłonej w temperaturze 300°C . Miała ona matowo-mleczny odcień i nieznaczny połysk metaliczny. Prążki po stronie warstwy są wyraźnie rozmyte (rys. 14).



Rys. 14. Wpływ zmian właściwości optycznych mierzonej warstwy na obraz prążków.

Prążki po stronie warstwy wyraźnie rozmyte.

Ze względu na zmiany własności optycznych warstw w czasie, powinno się przeznaczoną do pomiaru warstwę natychmiast po jej otrzymaniu pokryć warstwą odbijającą i niezwłocznie potem przeprowadzić pomiar grubości.

Wobec nieciągłej budowy warstw cienkich i bardzo dużych różnic w stopniu ich ziarnistości, grubość warstwy jest trudna do zdefiniowania. Jeżeli stopień wypełniania nierównomierności warstwy mierzonej zależy od rodzaju materiału warstwy pokrywającej, to pomierzone metodą interferencyjną grubości tej samej warstwy powinny być różne przy użyciu różnych warstw pokrywających. W przypadku pokrycia warstwy srebra również warstwą srebra można przypuszczać, że przestrzenie wolne między ziarnami zostają wypełnione. Z porównania pomiarów interferencyjnych z pomiarami wagowymi wynika rzeczywiście, że gęstość warstw srebra pokrywanych srebrem jest taka sama jak gęstość litego metalu [9; 10]. Jeżeli warstwa odbijająca jest z innego materiału, to wypełnienie może nie mieć miejsca lub zachodzić w znacznie słabszym stopniu. Dla rozstrzygnięcia tego zagadnienia wykonano próby; uzyskane wyniki nie były jednak zgodne. W jednym przypadku otrzymano przy pokryciu warstwy srebra warstwą chromu znacznie większe grubości niż przy pokryciu warstwą srebra [9]. W drugim przypadku otrzymane wyniki nie potwierdziły istnienia poważnych różnic [5]. Próby

zastosowania warstw pośrednich, nie wypełniających luk w warstwie mierzonej, nie dały zadowalających wyników [10].

Powyższe fakty świadczą o tym, że w przypadku warstw ziarnistych wprowadzenie samego pojęcia grubości nie pozwala uzyskać jednoznacznych wyników. Bardziej jednoznaczne jest określenie „masa na jednostkę powierzchni”; nie daje ono jednak wglądu w układ geometryczny warstwy. Jedynie przy jednoczesnym podaniu struktury warstwy możliwe jest jednoznaczne określenie jej grubości.

LITERATURA

- [1] Z. Godziński, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I, (1954), str. 61.
- [2] S. Tolansky, *Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Chalmers, Jackson, Fröhlich, Mott, Oxford (1948).
- [3] Sennet, Scott, J. Opt. Soc. Am., v. 40 (1950), str. 203.
- [4] Z. Godziński i S. Dembicka-Jellonkowa, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III, (1954).
- [5] O. S. Heavens, Proc. Phys. Soc., v. 64 (1951), str. 419.
- [6] S. Tolansky, J. Opt. Soc. Am., v. 41 (1951), str. 425.
- [7] S. Dembicka-Jellonkowa, Z. Godziński i J. Kosendiak, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III, (1954).
- [8] G. Rozenberg, U. F. N. T. XLVII (1952), 1, str. 3 ÷ 50.
- [9] D. G. Avery, Nature, v., 163 (1949), str. 916.
- [10] S. Tolansky, J. Phys. Rad., v. 11 (1950), str. 373.

Katedra Radiotechniki

Katedra Fizyki

Wpłynęło 25 stycznia 1954 r.

ОБСУЖДЕНИЕ ТОЧНОСТИ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Измерение толщины тонких плёнок микроскопическим методом многолучевой интерференции может быть произведено без употребления специальных оптических поверхностей, которые можно заменить обыкновенными микроскопическими стёклами: покровным и предметным [1].

В статье произведено обстоятельное обсуждение погрешностей в изложенном методе, а также определены оптимальные условия и точность измерения.

При обсуждении оптимальных условий принято во внимание влияние оптических свойств отражающих плёнок, степень параллельности пучка, освещающего стёклышка и влияние угла раствора интерференционного клина, заключённого между поверхностями пластинок.

Ввиду весьма значительной зависимости оптических свойств плёнок от условий их получения следует в каждом единичном случае определять оптимальные значения коэффициентов оптических плёнок, напр. их коэффициента отражения или проницаемости. Для серебряных плёнок, изготовленных путём термического испарения на стекле при комнатной температуре и давлении $\approx 10^{-5}$ тор и в течение ≈ 2 мин., оптимальные результаты получено при значении коэффи-

циента проницаемости равно $6,5 \div 7,0\%$. Интерференционные полосы при этом имели ширину равную приблизительно $1/30$ их взаимного расстояния (рис. 3b).

При разработанном способе измерения, кроме погрешностей, встречаемых в классическом методе, выступают незначительные дополнительные погрешности, являющиеся следствием нерегулярной формы интерференционного клина. Наклон клина не является постоянным и вследствие этого изменяется расстояние между интерференционными полосами. Толщину плёнок рассчитано из формул, выведенных при предположении параболической формы клина. Погрешности, вызванные отклонениями от этой формы прохождения не превышали нескольких десятых процента, и поэтому, в связи с значительно большими погрешностями, выступающими от местных неровностей поверхности стёклышек, этими погрешностями можно пренебречь.

Величина неровностей стёклышек определена на основании отклонений толщины клина в местах интерференционных полос от значений, являющихся результатом регулярного прохождения кривой. Неровности большинства расположений стёклышек равны приблизительно $\frac{1}{100}\lambda$ ($\lambda = 5461 \text{ Å}$).

Влияние нерегулярности поверхности на величину случайных погрешностей зависит от величины угла интерференционного клина. Одновременно изменение этого угла обуславливает изменение взаимного расстояния интерференционных полос и их ширины, а также количества интерференционных полос в поле зрения, что в свою очередь влияет на точность измерений. Для данных стёклышек и использованных измерительных приборов можно всегда найти оптимальное значение угла клина, зависящее между прочим также от толщины измеряемого слоя.

Исследованный способ позволяет измерять плёнки толщиной от около 50 Å до нескольких тысяч Å . Точность измерения при толщине, достигающей сотен Å составляет $\pm 15 \text{ Å}$; при измерении более толстых плёнок погрешность может быть больше.

С целью проверки равномерности исследуемых плёнок произведено измерение размещения толщины плёнки, полученной путём термического испарения. Пользуясь фотоэлектрическим денситометром произведено исследование зависимости коэффициента проницаемости от толщины плёнки и на основании полученных кривых обозначено размещение толщины полученного путём термического испарения слоя для употреблённой спирали. Полученные результаты указывают на то, что это размещение имеет более направленный характер, чем теоретическое размещение в случае точечного источника.

В заключение сообщения излагаются вопросы, связанные с измерением тонких плёнок, имеющих гранулированную структуру.

A DISCUSSION OF THE ACCURACY OF THE INTERFERENCE METHOD OF MEASUREMENT OF THIN FILM THICKNESS WITHOUT USING OPTICAL FLATS

Measurement of thickness of thin films by the microscope multiplebeam interference method can be done without using special optical flats, which are being replaced by the ordinary microscope window and slide [1]. The paper contains a detailed discussion of the errors of the developed method and determines the optimal conditions and the accuracy of measurement.

While discussing the optimal conditions, the following points have been taken into consideration: the influence of optical properties of reflecting films; the amount of divergence of the beam illuminating the glass system; and the influence of the interference wedge angle, comprised between the surfaces of the plates.

The optical properties of the films depending to a large extent on the condition the glass of the evaporation process, it is necessary to determine in each particular case the optimal values of the optical coefficients of the film, e.g. the coefficient of reflection or transmission. For silver films evaporated on glass at room temperature, under the pressure of 10^{-5} Tr and with evaporation time 2 min., optimal results were obtained for the coefficient of transmission of 6,5 to 7,0 per cent.; the width of the fringes was then approximately 1/30 their distance from each other (fig. 3b).

With the developed method of measurement there appear, apart from the errors encountered with the classical method, small additional errors, resulting from the irregular form of the interference wedge. As a result of the wedge angle not being constant, the distance between the fringes changes. Film thicknesses have been computed from the formulae deduced on the assumption of a parabolic variation of the wedge thickness with distance. Errors caused by deviations from such dependence did not exceed a few tenths of one per cent and could be neglected in view of much bigger errors, resulting from the local unevenness of the glass surfaces.

The amount of the unevenness of the glasses was determined on the basis of the deviations of wedge thickness in fringe places from values obtained on the assumption of a regular variation. Unevennesses of most glass systems were estimated at about

$$\frac{1}{100} \lambda (\lambda = 5461 \text{Å}).$$

The bearing of surface unevenness on the magnitude of casual errors depends on the magnitude of the interference wedge angle. At the same time, a change of this angle involves a change in the mutual distance and width of the fringes, and their number in the field of view, which, in its turn, influences the accuracy of measurement. For given glasses and measuring instruments an optimal value of the wedge angle can always be found, depending, besides, on the thickness of the measured film.

The developed method allows to carry out measurements of films from about 50 Å to a few thousand Å thick. The exactness of measurement of films up to a few hundred Å thick is $\pm 15\text{Å}$; while measuring thicker films the error might be bigger.

In order to test the uniformity of examined films, the measurement of thickness distribution of the evaporated film was carried out. Using a photoelectric densitometer the variation of the coefficient of transmission with film thickness was examined and, on the ground of the obtained curves, the distribution pattern for the used heater was determined. The results obtained point out that this distribution pattern is of a more directional character than that of the theoretical point source.

In conclusion of the paper are discussed problems connected with the measurement of thickness of thin films of agglomerate structure.

PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNA CIENKICH WARSTW SREBRA

S. DEMBIOKA-JELLONKOWA, mgr, adiunkt Kat. Fizyki

Z. GODZIŃSKI, mgr inż., z-ca prof. Radiotechniki

J. KOSENDIAK, mgr inż., asystent Kat. Radiotechniki

Warstwy kondensowane przy temperaturach podłoża powyżej 120°C wykazują złą stabilność; opór ich po osiągnięciu minimalnej wartości wzrasta z biegiem czasu. Wykonano pomiar zmian czasowych oporu warstw srebra napyłanego termicznie w próżni na podłożu szklanym o temperaturze regulowanej od pokojowej do 300°C; zmierzono również grubości warstw, przy których stają się one przewodzące; w miarę wzrostu temperatury kondensacji warstwa staje się przewodząca przy coraz większych grubościach. Otrzymane wyniki przedyskutowano w świetle poglądów o agregatowej budowie warstw srebra.

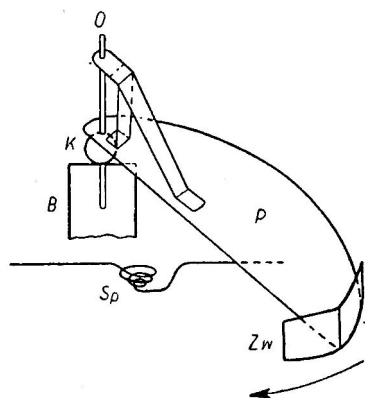
Użycie cienkich warstw metali jako warstw oporowych jest jednym z ważniejszych ich zastosowań; niezbędnym warunkiem dla takich zastosowań jest bardzo dobra stabilność własności elektrycznych użytych warstw. Problem stabilności wiąże się ściśle z zagadnieniami struktury warstw cienkich; nie jest on do chwili obecnej rozwiązany i wymaga dalszych badań. Zwięzły przegląd bibliograficzny omawianej dziedziny podaje artykuł [1].

W celu uzyskania danych doświadczalnych o stabilności cienkich warstw srebra w nawiązaniu do prac dotychczas wykonanych pomierzono opory cienkich warstw srebra podczas napyłania termicznego oraz w ciągu paru godzin po napyleniu, przy czym próbka pozostawała przez cały czas w próżni. W ciągu cyklu pomiarowego utrzymywano stałą temperaturę podłoża, po czym następował okres ostygnięcia i wpuszczania powietrza; poszczególne cykle pomiarów prowadzono dla różnych temperatur kondensacji, od pokojowej do 300°C. Grubości badanych próbek były rzędu kilkuset Å.

Omówione warunki doświadczalne wybrano z uwagi na zastosowania techniczne, możliwość częściowego porównania otrzymanych wyników z wynikami podanymi w literaturze oraz potrzebę zarówno rozszerzania, jak i pogłębiania istniejących wiadomości doświadczalnych z badanej dziedziny. Jako metal badany wybrano srebro, ponieważ należy ono do grupy metali szlachetnych, odpornych na działania

chemiczne i jest często stosowane w technice. Wykonanie pomiarów w temperaturze wyższej od pokojowej wynikało z braku dostatecznych opracowań doświadczalnych zachowania się warstw kondensowanych w wyższych temperaturach; poza tym wskutek zjawiska aktywacji termicznej spodziewano się uzyskać lepszą stabilność napyłanych warstw. Zakres grubości warstw badanych wynikał z przebiegu zależności oporności właściwej od grubości warstwy ([1] rys. 11); poniżej pewnej, charakterystycznej dla każdego metalu, grubości oporność właściwa wzrasta bardzo szybko ze zmianami grubości, zaznaczyć jednak należy, że powtarzalności wyników w tych warunkach jest niewielka. Ponieważ w założeniu pracy szło o uzyskanie warstw stabilnych, wybrano zakres grubości, w którym zmiany oporności właściwej są nieduże. W praktycznym wykonaniu doświadczeń nie utrzymywano stałej grubości warstw, lecz napyłano warstwy o mniej więcej tym samym oporze, rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu omów.

Ze względu na zasadniczy wpływ warunków doświadczalnych na właściwości strukturalne, a więc i przewodnościowe cienkich warstw metali, niezbędne jest podanie szczegółów techniki stosowanej przy otrzymywaniu badanych warstw oraz w czasie pomiaru ich oporności.



Rys. 1. Wzajemny układ grzejnika do napyłania i przesłonki uruchamianej magnetycznie (schematycznie) — Sp — spirala grzejnika; P — przesłonka; Zw — zwora żelazna; O — oś obrotu; K — koralik; B — blaszka podstawki.

W górze klosza, w odległości około 10 cm od spirali grzejnej, znajdowała się ogrzewana elektrycznie płytka aluminiowa z wbudowanymi termoparami. Do płytki przymocowywano od dołu za pomocą uchwytów sprężynujących szklaną szybkę, na którą napyłano badany metal. Przed założeniem grzejnika do aparatury czyszczono go chemicznie,

Warstwy badane napyłano termicznie pod kloszem szklanym w dynamicznej aparaturze próżniowej z rtęciową pompą dyfuzyjną, zaopatrzoną w pułapkę na pary rtęci z lustrem potasu. Próżnia przed napyłaniem była rzędu $1 \cdot 10^{-5}$ Tr, a po napyłaniu nawet nieco się poprawiała; w czasie samego napyłania następowało pogorszenie stanu próżni o około jeden rząd wielkości; pomiar próżni wykonywano za pomocą próżniomierza Mc Leoda.

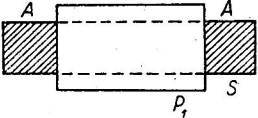
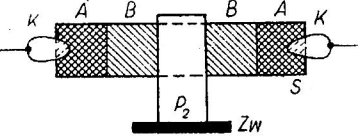
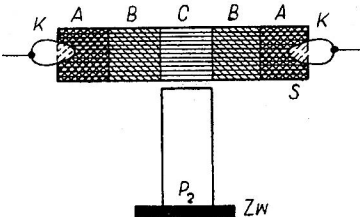
Pod kloszem na dole znajdował się grzejnik z drutu molibdenowego o średnicy 0,8 mm, zwiniętego w kształcie košyczka (rys. 1). Nad spiralą umieszczono zasłonkę metalową, uruchamianą z zew-

a następnie wygrzewano przez pewien czas w próżni. Srebro chemicznie czyste, w postaci drutu, zwijano w kulkę i wkładano do koszyeczka grzejnika. W celu oczyszczenia powierzchni parującego srebra pierwszą partię rozpylano na skrzydełko zamkniętej zasłonki. Prądy grzejne stosowano w granicach od 17 do 20 A, czasy napyłań wynosiły od 2 do 4 minut.

Jako podłoża do napyłania używano prostokątnych płytek szklanych o wymiarach 12×75 mm, wyciętych z podstawowych szkiełek mikroskopowych. Przed założeniem do aparatury myto płytki wodą z mydłem, a następnie czyszczono je przez kilka minut w gorącej (80°C) mieszaninie chromowej. Po wyjęciu z mieszaniny i wielokrotnym opłukaniu w wodzie wodociągowej i destylowanej suszono szkiełka w specjalnie do tego celu wykonanej suszarce próżniowej, po czym umieszczano je wewnątrz klosza do napyłania.

Dużo uwagi poświęcono zagadnieniu zapewnienia dobrego styku między badaną warstwą a elektrodami układu pomiarowego. Próbowano stosować elektrody ze srebra wpalonego w podłoże (powlekając w tym celu podłoże warstwą odpowiedniej pasty i wypalając ją następnie w sposób zasadniczo identyczny jak przy metalizacji porcelany) oraz elektrody grubo napyłane; elektrody takie zakładano pod sprężyny dociskowe i napyłano na nie badaną warstwę. Otrzymane wyniki okazały się jednak niezadowalające, a przy próbach w wyższych temperaturach pomiary były niejednoznaczne i niepowtarzalne. Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie przebieg postępowania przyjęty ostatecznie przy napyłaniu elektrod i mierzonej próbki. Na działanie powietrza atmosferycznego wystawiona jest przez pewien czas jedynie powierzchnia pierwszych elektrod, napyłonych na przestrzeni A; drugie elektrody (na przestrzeni A i B), bezpośrednio stykające się z badaną warstwą, nie stykają się w czasie całego pomiaru z atmosferą zewnętrzną. Od chwili zastosowania omówionej techniki postępowania znikły trudności związane z rozrzutami wyników pomiaru.

Jednocześnie z próbką napyłano kontrolne szkiełko przeznaczone do pomiaru grubości. Szkiełko znajdowało się możliwie blisko badanej warstwy i przyciśnięte było do podłoża ostrzem żyłki, co zapewniało otrzymanie ostrej krawędzi napyłanej warstwy. Grubość warstwy napyłanej na kontrolnym szkiełku mierzono mikroskopową metodą wielokrotnej interferencji [2; 3]. Z powodu nierównomiernego pokrycia napyłanej płaszczyzny grubość warstwy badanej różniła się od grubości zmierzonej na szkiełku kontrolnym. Poprawne przeliczenie grubości badanej warstwy oraz oszacowanie równomierności pokrycia wykonano za pomocą densytometru optycznego [3]. Przy wymiarach próbki $\approx 12 \times 12$ mm różnice grubości na całym obszarze były mniejsze niż 1%.

	Czynność	Próżnia	Temperatura
	napylenie I elektrod	$\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$	pokojowa
	manipulacje przy szkiełku	760 Tr	pokojowa
	odgazowy- wanie	$\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$	ogrzewanie do $\approx +300^\circ\text{C}$
	studzenie		studzenie do żą- danej temp.
	napylenie II elektrod		żądana temperatura
	napylenie mierzonej warstwy	$\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$	studzenie do żądanej temp.
	ostygnięcie		
	wyjęcie próbki	760 Tr	pokojowa

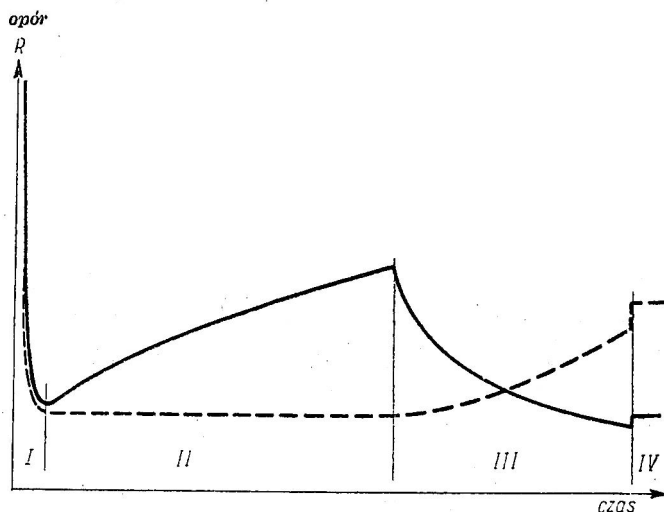
Rys. 2. Bieg czynności przy napyłaniu i pomiarze oporu warstw cienkich (schematycznie). Oznaczenia:  I elektrody;  II elektrody;  warstwa mierzona; S — nośnik warstwy (szkiełko); P_1, P_2 — przesłany; Zw — zwora uruchamia magnetycznie; K — sprężyny stykowe; A, B, C — różnie napyłone części powierzchni.

Pomiar oporu wykonywano metodą techniczną, używając dzielnika napięcia i stosując prądy rzędu 10^{-5} A. Użycie tak małych prądów pozwalało na pomijanie zjawiska grzania próbki.

Otrzymane wyniki pomiarów oporu warstw srebra w zależności od czasu upływającego od ich napylenia podaje schematycznie rys. 3. Dwie krzywe obrazują typowe przebiegi zmian oporu dla warstw kondensowanych w temperaturach znacznie niższych lub wyższych od 100°C ; przebiegi czasowe oporu można podzielić na charakterystyczne okresy, które zostaną obecnie kolejno omówione.

W pierwszym okresie, bezpośrednio po napyleniu, następuje szybkie zmniejszanie się oporu. Spadek oporu z czasem miał prawie w całym

tym okresie charakter hiperboliczny, przy czym szybkość malenia oporu wzrastała wraz ze wzrostem temperatury kondensacji warstwy. Odchylenia od hiperbolicznego przebiegu występują na samym początku zmian oraz pod koniec okresu (rys. 4); podobne odchylenia od przebiegu hiper-



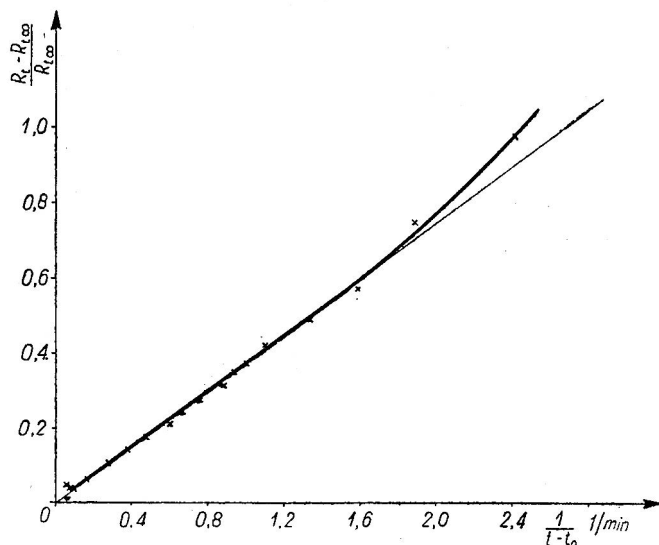
Rys. 3. Schematyczny wykres $R=f(\text{czasu})$ dla warstw srebra na szkle.

I — okres hiperbolicznego malenia; *II* — starzenie pod próżnią przy stałej temperaturze; *III* — ostygnięcie pod próżnią; *IV* — wpust powietrza; — temperatura kondensacji około 300°C; — temperatura kondensacji około 100°C.

bolicznego bezpośrednio po napyleniu zaobserwował swego czasu również Vand (oor. 1, rys. 12).

Przewodzenie elektryczne w przypadku wyższych temperatur podłoża występuje w warstwach stosunkowo grubych. Opierając się na wynikach własnych pomiarów oraz na danych z obcych prac wykreślono zależność grubości, przy której pojawia się przewodzenie elektryczne, od temperatury kondensacji (rys. 5). Po przekroczeniu temperatury 400 do 500°K grubość warstwy, przy której występuje przewodzenie, zaczyna szybko rosnać; w wyniku tego przy wyższych temperaturach kondensacji nie jest możliwe uzyskanie cieńszych warstw przewodzących, które by odpowiednio wykazywały średnie lub duże wartości oporu, można jedynie otrzymać albo warstwy cienkie całkiem nieprzewodzące, albo grube warstwy przewodzące o stosunkowo małym oporze. Graniczna temperatura, powyżej której występowały trudności z uzyskaniem warstw o większych oporach, wynosiła około 120°C.

W drugim okresie daje się zaobserwować wzrost oporu dla warstw kondensowanych w wyższych temperaturach oraz ustalanie się oporu dla warstw o niższych temperaturach kondensacji (rys 6). Dokładniejsze określenie temperatury, przy której następuje przejście od jednego typu do drugiego, otrzymano na podstawie wykresu zależności szybkości zmian oporu od temperatury kondensacji (rys. 7). Z przebiegu krzywej



Rys. 4. Zmiany oporu w okresie bezpośrednio po napyleniu $\frac{R_t - R_{t_0}}{R_{t_0}} = f\left(\frac{1}{t - t_0}\right)$.
 R_t — opór w chwili t ; R_{t_0} i t_0 — parametry obliczone z przebiegu krzywej. W pewnym zakresie czasowym $\frac{R_t - R_{t_0}}{R_{t_0}} = \frac{\tau}{t - t_0}$, gdzie τ jest stałą, tj. opór maleje hiperbolicznie.
 Warstwa Ag cz., Nr 123; podłoże: szkło; temperatura kondensacji $+170^\circ\text{C}$; próżnia $\approx 1.10^{-5}$ Tr; grubość warstwy $302 \text{ \AA}$.

można w przybliżeniu ustalić, że graniczna temperatura kondensacji warstwy, powyżej której występują rosnące zmiany oporu, wynosi około 120°C .

Trzeci okres zmian czasowych jest to okres ostygnięcia badanych próbek w próżni. Warstwy kondensowane w wyższych temperaturach wykazywały przy ostygnięciu spadek oporu, natomiast warstwy o niższych temperaturach kondensacji wykazywały jego wzrost. W obu przypadkach zmiany oporu były nieodwracalne.

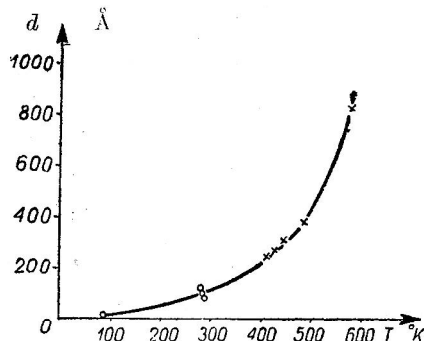
Czwarty okres jest okresem wpuszczenia powietrza do aparatury po wystygnięciu próbki. Wpuszczenie powietrza powodowało nieduży

skokowy wzrost oporu zarówno dla warstw o niższej, jak i o wyższej temperaturze kondensacji.

Problem interpretacji otrzymanych wyników wiąże się ściśle ze znajomością zmian strukturalnych, jakim ulega badana warstwa. Badania za pomocą mikroskopu elektronowego i dyfrakcji elektronowej wykazały (por. np. [1]), iż w przypadku warstw srebra, kondensowanych w temperaturze pokojowej lub w temperaturach wyższych, warstwa powstająca początkowo jest nieciągła i składa się z oddzielnych skupisk (agregatów) rosnących w miarę zwiększania się grubości warstwy. Powstawanie agregatów uwarunkowane jest migracją skondensowanych atomów po powierzchni podłoża. Im wyższa jest temperatura kondensacji, tym większa jest ruchliwość atomów i tym większe są w rezultacie tworzące się agregaty; wielkość i rozmieszczenie agregatów zależy zatem zarówno od grubości warstwy jak i od temperatury kondensacji. W trakcie napyłania warstwy poszczególne agregaty zaczynają w pewnym momencie łączyć się i pojawia się przewodzenie elektryczne warstwy; grubość, przy której występuje przewodzenie, zależy od temperatury kondensacji i rośnie z jej wzrostem. Przy dalszym napyłaniu luki między poszczególnymi agregatami zapełniają się i warstwa staje się stopniowo ciągła. Omówione zjawiska są charakterystyczne dla procesu napyłania warstwy; zmiany budowy warstwy nie są jednak ograniczone tylko do okresu napyłania, ale wskutek zjawisk migracji mogą zachodzić również i po przerwaniu napyłania.

Nieciągła struktura powoduje, że wielkość oporu elektrycznego warstwy może być uwarunkowana nie tylko opornością właściwą metalu zawartego w agregatach, ale i oporami stykowymi między poszczególnymi agregatami; z tych punktów widzenia należy też analizować zmiany oporu zarówno w okresie napyłania, jak i po jego zakończeniu.

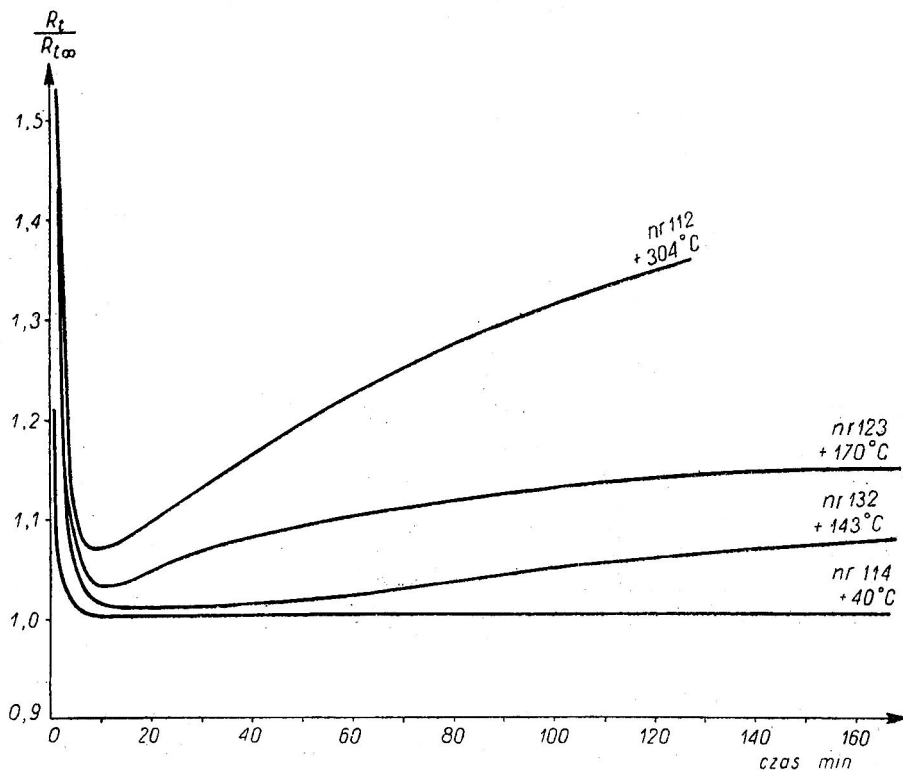
Hiperboliczne malenie oporu warstw w okresie następującym bezpośrednio po napyleniu próbowano już dawniej tłumaczyć teoretycznie [6; 7], przy czym uważano, że przyczyną zmian oporu jest zanikanie defektów strukturalnych, a warstwy traktowano jako ciągłe. Z punktu



Rys. 5. Zależność grubości, przy której pojawia się przewodność elektryczna, od temperatury kondensacji dla warstw srebra.

× Pomiar autorów; po wystąpieniu przewodności warstwa dopylała się jeszcze przez chwilę na skutek bezwładności mechanicznej przesłony i bezwładności cieplnej spirali. o Według Reindersa i Hamburgera [4]. Δ Według Mosetovetcha [5].

widzenia współczesnych wiadomości tłumaczenie takie nie jest zadowalające; najważniejszą przyczyną malenia oporu jest raczej proces tworzenia się styków między poszczególnymi agregatami; teoretyczne ujęcie tego zjawiska nie będzie jednak możliwe do czasu, dopóki nie uzyska się



Rys. 6. $\frac{R_t}{R_{t\infty}} = f(t-t_0)$ przy stałej temperaturze.

Oznaczenia jak na rys. 4; temperatury podane przy krzywych są to temperatury kondensacji warstw. Warstwa Agcz.; podłoże: szkło; próżnia $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ Tr.

bardziej szczegółowego wglądu w kinetykę zmian strukturalnych w warstwach agregatowych. Wydaje się, że zaobserwowane przez autorów szybsze malenie oporów warstw kondensowanych w wyższych temperaturach jest w pełnej zgodności z przedstawionym uprzednio obrazem zmian strukturalnych. Podobnie też trudności z dozowaniem wartości oporu przy wyższych temperaturach kondensacji można tłumaczyć tworzeniem się w tych warunkach dużych agregatów; z chwilą gdy agregaty zaczynają łączyć się, opór — wskutek stosunkowo dużych wymiarów agregatów i stosunkowo małej liczby styków — spada szybko od nie-

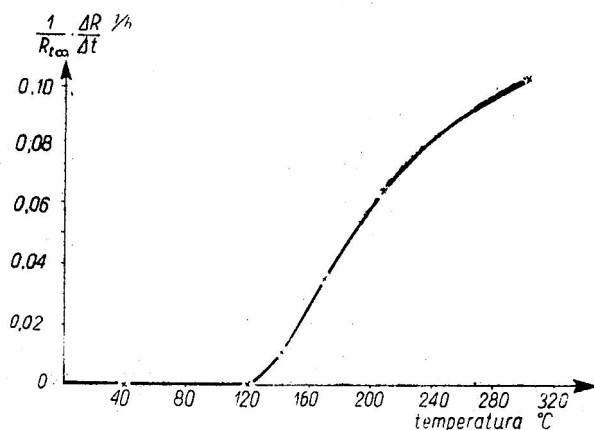
skończoności do niewielkiej wartości i napylenie warstwy o dużej lub średniej wartości oporu jest niemożliwe.

W drugim okresie zmian oporu zaobserwowano stabilizację wartości oporu dla warstw kondensowanych w niższych temperaturach i wzrost oporu dla warstw kondensowanych w wyższych temperaturach. Ustalenie się wartości oporu próbuje się tłumaczyć zakończeniem procesu migracji atomów i stabilnością utworzonej budowy agregatowej, a wzrost oporu w wyższych temperaturach można by konsekwentnie tłumaczyć przerywaniem się słabszych styków między agregatami i rozpadem mniejszych agregatów na korzyść większych wskutek zwiększonej ruchliwości atomów warstw; taką próbę tłumaczenia podali już dość dawno Hamburger i Reinders ([4] II). Wzrost oporu może być wywołany również przez oddziaływanie resztek gazu na warstwę. Rozważenie zależności ciśnienia dysocjacji tlenku srebra od temperatury [8] prowadzi do wniosku, że w badanych warunkach tlenki nie mogą powstawać, wzrost oporu z czasem nie mógł być więc wynikiem utleniania. Zmiany oporu mogły wystąpić wreszcie wskutek zjawiska sorpcji gazów przez warstwę; zagadnienie to jest jednak w obecnej chwili zbyt skąpo opracowane, ażeby można było wyciągnąć jakieś określone wnioski (por. np. [5]).

Zjawiska, zachodzące w warstwach cienkich przy zmianach temperatury, mają na ogół skomplikowany charakter [1] i w obecnej chwili nie są jeszcze w pełni rozumiane. Pewną próbą interpretacji mogłoby być w tych warunkach założenie, że zmiany oporu przy ostygnięciu warstwy są wynikiem nakładania się dwu czynników: zmniejszania się opor-

Rys. 7. Szybkość zmian oporu przy stałej temperaturze podłoża w okresie po ustaniu zmienności hiperbolicznej. $\frac{1}{R_{t\infty}} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t} = f(\text{temperatury kondensacji})$.

ΔR liczone dla Δt zawartego między $1/2h$ a $1h$ po napyleniu; $R_{t\infty}$ — jak na rys. 4. Warstwa Ag_{cz} ; podłoże: szkło; próżnia $\approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Tr}$.



ności właściwej w obrębie poszczególnych agregatów i wzrostu oporu przy rozsuwaniu się agregatów, które jest wynikiem różnie w rozszerzalności liniowej srebra i szkła. W temperaturach wyższych przeważałby czynnik pierwszy, w temperaturach niższych — drugi.

Jak wynika z powyższych rozważań, podane próby interpretacji mają na ogół charakter orientacyjny, najwyżej jakościowy, a dla uzyskania bardziej pewnych poglądów należałoby przeprowadzić obszerne studia strukturalne za pomocą mikroskopu elektronowego i dyfrakcji elektronowej. Pewne kwestie udałooby się prawdopodobnie wyjaśnić na znacznie prostszej drodze, przez zwiększenie materiału doświadczalnego z zakresu pomiaru zmian oporu; w ten sposób, przez obszerniejsze badania nad warstwami o różnych grubościach, udałooby się może np. wytłumaczyć zachowanie się warstw w drugim okresie oraz ustalić, jakie znaczenie ma zbieżność charakterystycznych temperatur (120°C) w okresie pierwszym i drugim.

LITERATURA

- [1] Z. Godziński i S. Dembicka — Jellonkova, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III, (1954).
- [2] Z. Godziński, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka I, (1954).
- [3] Z. Godziński i W. Szczerski, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Elektryka III, (1954).
- [4] L. Hamburger, W. Reinders, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (4), v. 50 (1931) str. 351, 441.
- [5] N. Mostovetch, Ann. Physique, v. 8 (1953), str. 61 ÷ 125.
- [6] V. Vand, Zs. f. Phys., Bd. 104. (1937), str. 48.
- [7] R. Suhrmann, H. Schnackenberg, Zs. f. Phys., Bd. 119 (1942), str. 287.
- [8] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, J. Wiley & Sons, New York (1949).

Katedra Radiotechniki
Katedra Fizyki

Wpłynęło 1 lutego 1954 r.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКИХ ПЛЁНОК СЕРЕБРА

В сообщении представлено результаты измерения временных изменений сопротивления плёнок серебра, полученных путём термического испарения в динамической вакуумной аппаратуре; вакуум был приблизительно ряда $1 \cdot 10^{-5}$ Тор. В качестве подкладок употреблялись предметные микроскопические стёкла, укреплённые на электронагревательном приборе; температура электронагревательного прибора измерялась и регулировалась в границах от комнатной до 300°C . Размеры подвергаемых испытаниям образцов равнялись 12×12 мм, что обеспечивало хорошую равномерность плёнок. Сопротивление измерялось во время процесса термического испарения и в течение нескольких часов после его окончания, причём образец всё время оставался в вакууме. В течение измерительного цикла поддерживалась постоянная температура подкладки, после чего наступало охлаждение и впускание воздуха. В сообщении подаётся подробное описание техники, применяемой при изготовлении подкладки под плёнку, а также при наложении измерительных электродов и во время термической

возгонки. Результаты измерений поданы схематически на рис. 3, на котором изображены две кривые характеризующие поведение плёнок, конденсированных при низших и при высших температурах. Процесс изменений сопротивления можно разделить на периоды: в первом периоде наступает гиперболическое уменьшение сопротивления (рис. 4); во втором периоде наблюдается установление сопротивления плёнок, сконденсированных при низких температурах и увеличение сопротивления для плёнок, сконденсированных при высших температурах; в третьем периоде наступает охлаждение плёнки, причём сопротивление плёнок, конденсированных при высших температурах уменьшается, а сопротивление плёнок конденсированных при низших температурах растёт; период четвёртый охватывает время впуска воздуха. Измерено толщину, при которой появляется проводимость (рис. 5). В заключение обсуждаются полученные результаты на основании мнений о агрегатном строении тонких плёнок серебра.

ELECTRICAL CONDUCTANCE OF THIN SILVER FILMS

The paper presents the results of measurements of resistance time changes of silver films, evaporated in dynamic vacuum apparatus, the vacuum being of the order of $1 \cdot 10^{-5}$ Tr. As supporting base microscope slides were used which were attached to an electric heater: the temperature of the heater was measured and controlled in the range from room temperature up to 300°C . The test samples were 12 by 12 mm in size, thus securing a good film uniformity. The resistance was measured during evaporation and for a few hours after it was finished, the sample remaining in vacuo all the time. The temperature of the supporting base was kept constant during the measurement cycle; after that followed the period of cooling down and letting the air in. The paper gives a detailed description of the techniques employed in the preparation of the supporting base for evaporation, the methods used to secure good electrical contact with the film, and the technique of evaporation. The results of measurements are shown schematically in fig. 3, the two curves shown there being typical of the behaviour of films condensed at lower and higher temperatures respectively. The variations of resistance may be divided into four phases: In the first phase there is a hyperbolic decrease of the resistance (fig. 4); in the second phase we observe a stabilization of the resistance for films condensed at lower temperatures, and an increase of resistance for films condensed at higher temperatures; in the third phase, i. e. during cooling down of the film, the resistance of films condensed at higher temperatures decreases, while that of films condensed at lower temperatures increases; during the fourth phase air is let in. Thicknesses at which conductance appears have also been measured (fig. 5). In conclusion, the results obtained are discussed from the point of view of the aggregate structure of thin silver films.

POTENCJAŁ POWROTNY DIELEKTRYKÓW
CERAMICZNYCH WIELKIEJ CZĘSTOTLIWOŚCI

W. KAVKA, mgr inż., adiunkt Katedry Radiotechniki

Stwierdzono, posługując się elektrometrem, że wśród materiałów ceramicznych występują oba rodzaje dielektryków: neutralne i anomalne, a także zdjęto charakterystyki napięciowe rozładowania materiału znanego pod nazwą Kerafar U , który okazał się anomalnym, przy czym przebieg charakterystyk nie odbywa się ani według zależności $V/e^{t/RC}$, ani według zależności B/t^n . Stwierdzono, że u dielektryków ceramicznych występuje w związku z ich anomalnością zjawisko potencjału powrotnego, przy czym u materiału Kerafar U stwierdzono istnienie zależności między kątem stratności $\operatorname{tg} \delta$ a czasem narastania potencjału powrotnego do wartości szczytowej. Dla tego samego materiału stwierdzono poza tym przydatność pomiaru narastania potencjału powrotnego do określenia czasu ładowania próbki aż do chwili przejścia przez nią pełnego ładunku absorpcyjnego. Z poczynionych obserwacji wynika, że przy elektrometrycznym wyznaczaniu oporności izolacji dielektryków na podstawie prawa rozładowania $V/e^{t/RC}$ prawo to w przypadku dielektryków anomalnych traci swą ważność i powinno być zastąpione zależnością uwzględniającą anomalność dielektryków.

WSTĘP

Praca niniejsza powstała w związku z podjęciem elektrometrycznych pomiarów bardzo dużych oporności izolacji materiałów dielektrycznych, stosowanych w urządzeniach wielkiej częstotliwości. Pomiary te obejmowały także dielektryki ceramiczne. W niektórych próbkach wykonanych z tego rodzaju dielektryków stwierdzono niezgodność między rzeczywistym uzyskanym pomiarowo przebiegiem elektrometrycznym rozładowania a przebiegiem rozładowania obliczonym. Podstawą do obliczenia oporności izolacji danego materiału przy stosowaniu elektrometrycznej metody pomiaru jest, jak wiadomo, równanie rozładowania wynikające z teorii obwodu elektrycznego w stanie nieustalonym, zbudowanego z idealnej pojemności i idealnej oporności czynnej. W przypadku, gdy obwód rzeczywisty zawiera próbkę zachowującą w danych warunkach fizyko-elektrycznych stałą wartość pojemności i oporności, równanie rozładowania, wyprowadzone dla obwodu idealnego, jest ważne także dla obwodu rzeczywistego. Krzywa teoretyczna rozładowania, wyznaczona dla obwodu rzeczywistego przy założeniu tej wartości oporności izolacji próbki, jaka wynika z obliczenia przeprowadzonego na podsta-

wie wspomnianego równania rozładowania, powinna w całej swej rozciągłości pokrywać się z pomiarową krzywą rozładowania. Taka zgodność przebiegów zachodzi istotnie dla dielektryków neutralnych, czyli normalnych. Do tego rodzaju dielektryków zaliczają się dielektryki wykazujące pod działaniem pola elektrycznego polaryzację wyłącznie elektronową lub atomową, których przewodność elektryczna uwarunkowana jest przewodnością jonową, związaną z własną strukturą dielektryku lub przewodnością występującą wskutek obecności w dielektryku nieznacznych zanieczyszczeń metalicznych. Brak omawianej zgodności przebiegów świadczy o niezgodności przebiegu rozładowania dielektryku z równaniem rozładowania. Dla tego rodzaju dielektryków równanie rozładowania nie może być bez żadnych ograniczeń podstawą do obliczania oporności izolacji. Ten rodzaj dielektryków zalicza się do dielektryków anomalnych.

W piśmiennictwie z dziedziny miernictwa elektrycznego oporność izolacji dielektryków uważana jest za wielkość umowną, a przepisy dla jej liczebnego określenia przewidują wyłącznie metodę galwanometryczną pomiaru, który powinien być dokonany w warunkach określonych tymi przepisami. Przy tej metodzie rozróżnianie między dielektrykiem neutralnym a anomalnym jest praktycznie zbędne, bowiem w przypadku dielektryku anomalnego istnieje możliwość przedłużenia czasu pomiaru aż do ustalenia się natężenia mierzonego prądu na wartości odpowiadającej przy zastosowanym napięciu wyłącznie zdolności przewodzenia próbki. Metoda galwanometryczna ma jednak ograniczony zakres pomiaru oporności izolacji, jeżeli chce się poprzestać na mierniku o przeciętnej czułości. Zakres ten sięga $10^{12} \Omega$ i może być przekroczony kosztem wysokiej ceny miernika i aparatury pomocniczej oraz trudniejszej obsługi urządzenia pomiarowego. W piśmiennictwie z omawianej dziedziny podawane są także elektrometryczne metody pomiaru oporności izolacji dielektryków neutralnych. Głównym celem tych metod jest rozszerzenie zakresu pomiaru oporności izolacji w górę, poza podany zakres metody galwanometrycznej. Objęcie metodami elektrometrycznymi pomiarów oporności izolacji także dielektryków anomalnych byłoby więc korzystne. Dla każdej elektrometrycznej metody pomiaru oporności istnieje odpowiednie równanie do obliczenia szukanej wartości, a dla użytej w pracy metody rozładowania [28; 29] podane jest równanie rozładowania, z którego wyprowadza się zależność przydatną do obliczenia oporności izolacji:

$$R_x = \frac{t}{C \ln \frac{U_p}{U_k}}, \quad (1)$$

gdzie

R_x — szukana oporność izolacji;

C — pojemność w obwodzie pomiarowym;

t — czas rozładowania;

U_p i u_k — początkowa i końcowa różnica potencjałów między okładkami próbki.

Równanie (1), jak już wspomniano, ważne jest dla obwodu rzeczywistego zawierającego próbkę z dielektrykiem neutralnym. To samo zastrzeżenie dotyczy nie wyszczególnionych tu zależności matematycznych dla pozostałych metod elektrometrycznych pomiaru oporności izolacji.

W piśmiennictwie z dziedziny miernictwa elektrycznego są wzmianki o istnieniu dielektryków anomalnych, brak natomiast danych co do sposobów uwzględniania ich anomalności w elektrometrycznych metodach pomiaru oporności izolacji [1 ÷ 9]. Poczynione obserwacje (za pomocą sprawdzających przebiegów teoretycznych dla metody elektrometrycznej rozładowania) dowiodły, że zagadnienie rodzaju dielektryku w pomiarach elektrometrycznych wielkich oporności izolacji jest bardzo istotne. Wobec skąpych danych, zwłaszcza co do dielektryków ceramicznych, podjęto pracę w kierunku:

1) wyjaśnienia zagadnienia neutralności lub anomalności dielektryków ceramicznych metodą elektrometryczną w miejsce stosowanej z reguły metody galwanometrycznej;

2) ustalenia wpływu anomalności dielektryków ceramicznych na przebieg wskazań elektrometru, jako dodatkowego elementu obwodu o własnej pojemności i oporności;

3) ustalenia związku między budową dielektryków ceramicznych a zjawiskiem potencjału powrotnego, charakterystycznym dla dielektryków anomalnych;

4) oceny możliwości wykorzystania wyników spostrzeżeń dla zagadnienia pomiaru wielkiej oporności dielektryków anomalnych metodą elektrometryczną.

2. WYBÓR METODY POMIAROWEJ

Dielektryki ceramiczne wykazują na ogół bardzo wielką oporność izolacji, wskutek której proces ładowania lub rozładowania przebiega w czasie wolno, i odczytywanie wskazań elektrometru w przewidzianym momencie jest stosunkowo łatwe. Otrzymany wykres przebiegu napięciowego może być następnie wyzyskany do sprawdzenia rodzaju dielektryku, a w przypadku gdy dany dielektryk okaże się neutralny — do obliczenia jego oporności. Poza metodami opartymi o proces ładowania lub roz-

ładowania są jeszcze metody mostkowe i metody kompensacyjne, w których elektrometr spełnia rolę wskaźnika równowagi różnic potencjałów. Metodę rozładowania wybrano głównie ze względu na osiągalną w niej zupełną zgodność budowy obwodu rzeczywistego i obwodu zastępczego przewidzianego przez teorię i ze względu na możliwość obserwacji przebiegów napięciowych. Płynąca stąd korzyść polega na łatwym wykrywaniu odstępstw od teoretycznego przebiegu napięcia rozładowania w zakresie dielektryków nienutralnych. Drugą cenną korzyścią jest możliwość osiągnięcia zupełnej czystości elektrycznych warunków pomiaru. Liczba elementów obwodu nieodzownych dla przeprowadzenia pomiaru redukuje się do badanej próbki i elektrometru, przez co unika się wszelkich niepożądanych i nie kontrolowanych dróg upływu ładunku elektrycznego z próbki, jakie wprowadzają do obwodu elementy pomocnicze (kondensatory dodatkowe, przepusty, wsporniki itp.). Sam elektrometr powinien oczywiście odznaczać się wysoką jakością izolacji swego przepustu dla nici. Dalszą korzyść wybranej metody stanowi uniezależnienie się od wpływu na pomiar wahań napięcia źródła zasilającego, jako źródła uchybów.

3. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

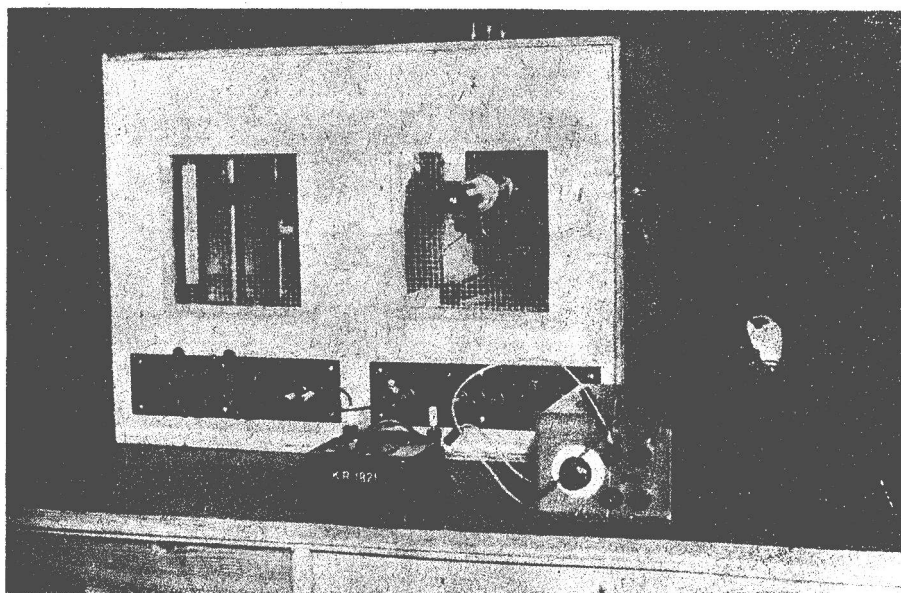
Kształt geometryczny i wymiary próbki elektrod oraz sposób ich umocowania ujmują przepisy danego kraju. Przepisy, jak dotychczas, mają na celu wyłącznie pomiary galwanometryczne [9; 10; 11]. W myśl tych przepisów próbka powinna mieć kształt płaskiego, równoległościennego krążka lub rury. Dla własnych pomiarów posługiwano się próbkami kształtu krążka, przy czym elektrody wykonywano z folii aluminiowej, nalepiając je na krążek za pomocą bardzo cienkiej warstewki oleju parafinowego. Tak przygotowana próbka stawała się kondensatorem, tj. głównym elementem obwodu pomiarowego. Niektóre próbki miały metalowe elektrody utrwalane przez nagrzanie w wysokiej temperaturze¹⁾.

4. APARATURA POMIAROWA

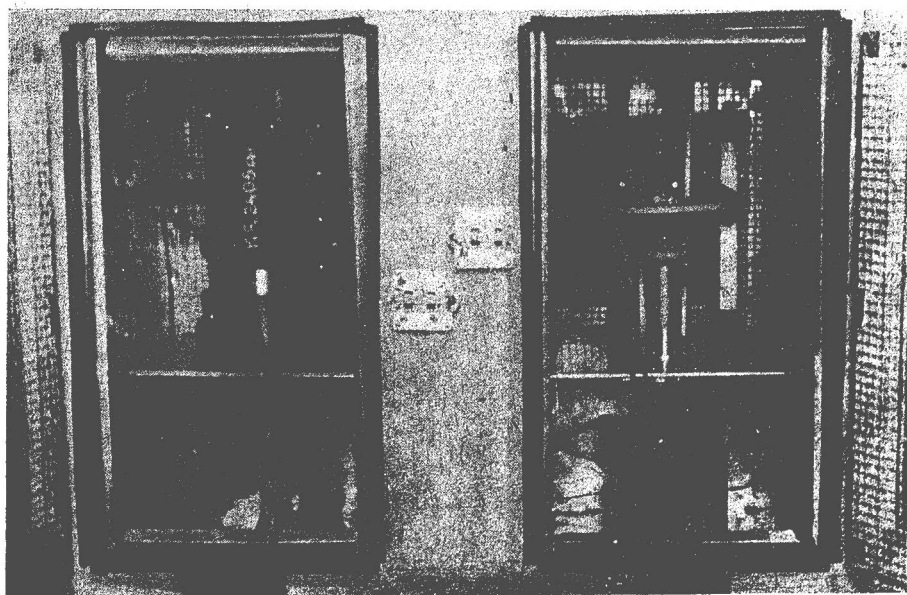
Układ pomiarowy, zestawiony bez odosobnienia go od otoczenia, nie daje możliwości utrzymania stałych warunków temperatury i wilgotności, jest wystawiony na działanie przypadkowych pól elektrostatycznych i w razie potrzeby zastosowania innego układu pomiarowego musi ulec rozbiórce. W celu uniknięcia powyższych niedogodności zaprojektowano i wykonano komorę elektrostatyczną izolującą układ pomiarowy

¹⁾ Ten typ próbek otrzymano z Wrocławskiego Oddziału Przemysłowego Instytutu Telekomunikacyjnego w ramach współpracy.

od otoczenia elektrycznie, cieplnie i wilgotnościowo. Połączenia w komorze są takie, że umożliwiają łatwe przechodzenie z obwodu metody rozładowania na obwód metody ładowania bez jakichkolwiek przeróbek. Widok

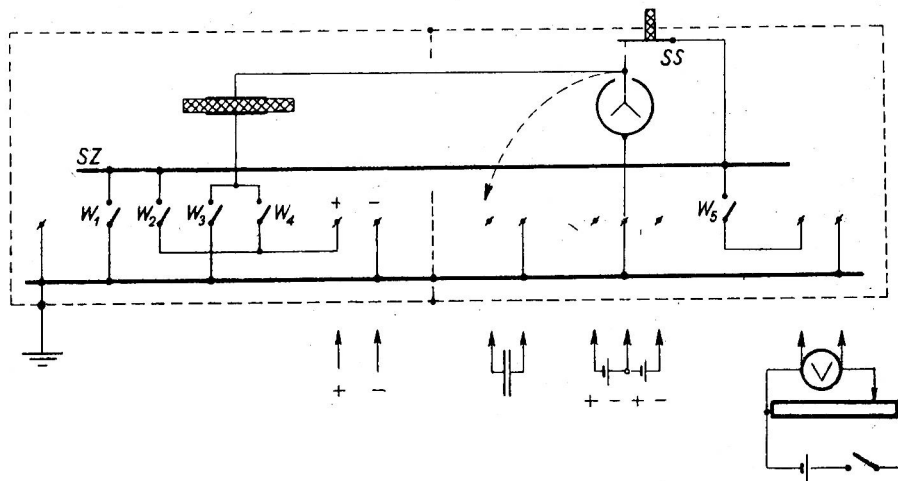


Rys. 1. Pomiarowa komora elektrostatyczna — widok z przodu.



Rys. 2. Pomiarowa komora elektrostatyczna — widok wnętrza od tyłu.

komory od przodu pokazany jest na rys. 1, od tyłu zaś na rys. 2; układ jej połączeń podano na rys. 3. W przypadku metody rozładowania, napięcie ładujące jest doprowadzane za pośrednictwem wyłącznika W_2 do szyny SZ połączonej ze stykiem sprężynującym SS . Przez naciśnięcie tego styku włącza się napięcie ładujące na próbkę a zarazem i na elektro-



Rys. 3. Układ połączeń komory elektrostatycznej.

metr. Po złuźnieniu nacisku styk wraca do pozycji spoczynkowej. Z tą chwilą obwód pomiarowy ulega zupełnemu odizolowaniu od wszelkich postronnych wpływów.

5. WŁASNOŚCI ELEKTROMETRU

Właściwe pomiary poprzedzono sprawdzeniem oporności i neutralności izolacji przepustu nici elektrometru¹⁾. Oporność izolacji przepustu powinna wielokrotnie przewyższać oporność próbek, które chce się badać, a dielektryk, z którego wykonany jest przepust, powinien być neutralny. Oporność izolacji sprawdzono korzystając z równania rozładowania (1). Znalezione, że w danych warunkach temperatury i wilgotności wartość oporności izolacji wynosiła około $10^{16} \Omega$. Wartość ta była wyższa o jeden, a nawet o dwa rzędy od wartości oporności izolacji badanych następnie próbek, a więc odpowiednio duża. Z kolei sprawdzono neutralność dielektryku przepustu nici. Podstawą do stwierdzenia neutralności było założenie, że jeżeli dielektryk jest neutralny, to zarówno pojemność elektrometru jak i oporność jego izolacji powinny pozostać niezienne

¹⁾ Posiadano jednonitkowy elektrometr Wulfa o bursztynowym przepuście izolacyjnym nici.

niezależnie od czasu ładowania, a następnie rozładowania. Jako sprawdzian tej niezmienności służył przebieg napięciowy rozładowania elektrometru. Przebieg ten wyraża się równaniem (1), które po przekształceniu przybiera postać

$$\lg u_k = \lg U_p - \frac{t}{R_e C_e}, \quad (2)$$

gdzie

R_e — oporność izolacji elektrometru;

C_e — pojemność elektrometru;

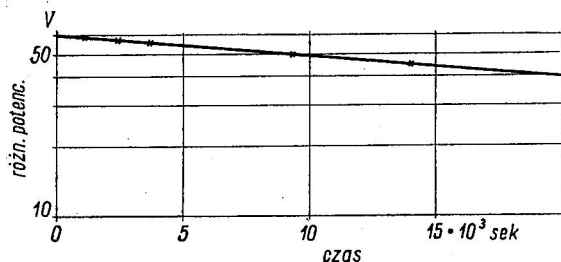
t — czas rozładowania elektrometru.

Jeżeli R_e i C_e są wartościami stałymi w czasie, to

$$\lg u_k = k_1 - k_2 t, \quad (3)$$

gdzie k_1 i k_2 są wielkościami stałymi. Równanie (3) w jednolodarytmicznym układzie osi współrzędnych u i t jest więc linią prostą, nachyloną ku osi czasu.

Okazało się, że uzyskany napięciowy przebieg samorzutnego rozładowania się elektrometru na całym zakresie czasu trwania ($2 \cdot 10^4$ sek) jest linią prostą. Przebieg napięcia rozładowania elektrometru podany jest na rys. 4. Ściśle biorąc, jego prostoliniowość może być zachowana także



Rys. 4. Charakterystyka napięciowa rozładowania elektrometru z izolacją bursztynową.

wtedy, gdy wartości R_e i C_e zmieniają się w taki sposób, że $R_e C_e = \text{const.}$ Ponieważ przypadek taki, teoretycznie możliwy, praktycznie jest bardzo mało prawdopodobny, więc przyjęto, że uzyskany charakter przebiegu dowodzi neutralności dielektryku przepustu nici.

Ważne jest, by przed podjęciem pomiarów, gdy elektrometr przez dłuższy czas nie był w użyciu, przetrzeć delikatnie lecz starannie miękką, suchą i czystą szmatką górną powierzchnię przepustu nici.

Pojemność własną elektrometru wyznaczono metodą przyłączania dodatkowej pojemności w czasie jego rozładowania. Powinno się zwrócić uwagę na to, by kondensator tworzący dodatkową pojemność posiadał dielektryk neutralny. Jest to potrzebne ze względu na powtarzalność wyników pomiarów, których powinno się dokonać kolejno przynajmniej kilka.

6. POMIARY ELEKTROMETRYCZNE NA PRÓBKACH CERAMICZNYCH

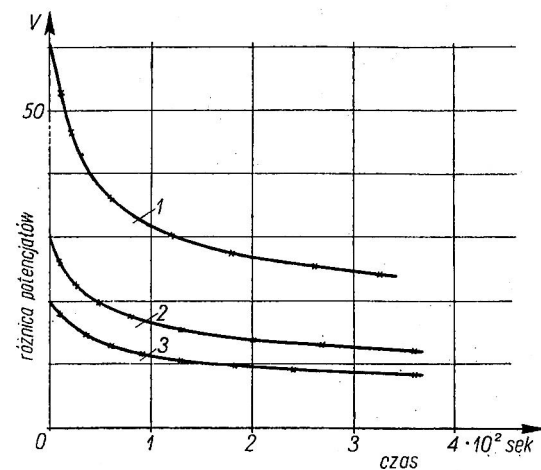
6.1. ELEKTROMETRYCZNE POTWIERDZENIE ZASADY SUPERPOZYCJI

Wcześniejsze badania dielektryków anomalnych [12 ÷ 21] opierały się na pomiarach galwanometrycznych prądów ładowania bądź rozładowania. W tych badaniach próbki dielektryku poddawano oddziaływaniu pola elektrycznego zmieniając kilkakrotnie kierunek i czas trwania tego oddziaływania. W ten sposób uzyskiwano odwrócenie kierunku przepływu prądu przy zachowaniu tego samego kierunku działania zewnętrznego pola. Dla wyjaśnienia tej anomalii J. Hopkinson [13] i J. Curie [17] podali zasadę, którą nazwali zasadą superpozycji. Zasada ta głosi, że chwilowy stan dielektryku anomalnego jest wynikiem nie tylko tych warunków elektrycznych, jakim jest on bieżąco poddany, lecz wszystkich poprzednich, które działają nań pozornie nadal bez wzajemnego wpływania na siebie. Na próbce ładowanej w jednym, a następnie w drugim kierunku, chwilową wartość prądu ładowania w kierunku drugim określa się nie tylko wartością funkcji prądu przynależną do obserwowanego czasu ładowania t , ale i wartością funkcji prądu w kierunku

pierwszym, jaką przybrałaby ona po czasie $t + \delta$. Ogólnie natężenie tego wypadkowego prądu wyniesie

$$i_a = -f(t) + f(t + \delta).$$

Prąd i_a jest oczywiście anomalnym prądem ładowania. Nosi on również nazwę prądu doładowania w odróżnieniu od tzw. normalnego prądu ładowania, którego natężenie jest zupełnie niezależne od przeszłości elektrycznej dielektryku. Prąd doładowania jest więc tylko jednym z rodzajów prądu ładowania, bowiem całkowity prąd płynący przez dielektryk jest sumą prądów normalnego i_n ,



Rys. 5. Charakterystyki napięciowe rozładowania kondensatora próbki z materiału ceramicznego Kerafar U dla początkowych napięć rozładowania: 1 — 60 V; 2 — 30 V i 3 — 20 V.

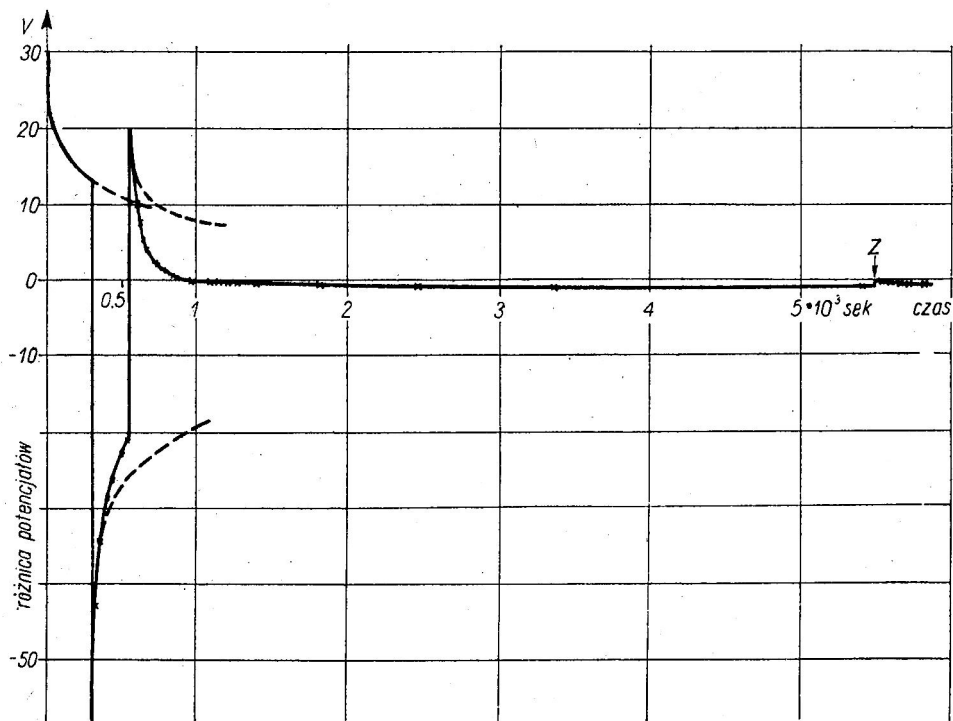
anomalnego i_a i przewodzenia I_p . Jego chwilowa wartość wynosi

$$i = i_n + i_a + I_p.$$

Cechą prądu normalnego jest jego krótkotrwałość, jest to bowiem prąd przesunięciowy związany z polaryzacją elektronową lub atomową. Nato-

miast prąd anomalny jest długotrwały i związany z polaryzacją typu dipolowego lub grupowego, dającą absorpcję ładunku elektrycznego [30; 31].

W przypadku elektrometrycznych pomiarów prowadzonych dla dielektryków ceramicznych, spróbowano uzyskać także potwierdzenie zasady superpozycji w drodze elektrometrycznej. W ten sposób dodatni wynik takiego doświadczenia byłby stwierdzeniem, że anomalność dielektryków ceramicznych ma ten sam charakter, co anomalność dielektryków nieceramicznych i że wobec tego wyniki teorii obwodu z dielektrykiem anomalnym [18] mają zastosowanie także do dielektryków ceramicznych. Doświadczenie wykonano w dwóch etapach na próbce ceramicznej. W pierwszym etapie zdjęto dla trzech wartości napięcia ładującego (20, 30, 60 V) przebiegi rozładowania próbki ceramicznej rutyłowej. Kerafar U [34; 35]. Zachowano zawsze ten sam czas ładowania, a po skoń-



Rys. 6. Superpozycyjne elektrometryczne przebiegi rozładowania kondensatora — próbki z materiału ceramicznego Kerafar U.

czonym pomiarze zwierano okładki próbki metalicznie na dłuższy czas, by uwolnić ją od wszelkiej pozostałości dielektrycznej. Przebiegi przedstawione są na rys. 5. Następnie operując tymi wykresami dobrano wykreślić porządek kolejnego stosowania wysokości, kierunku i odstępów

czasowych dla napięć ładujących, tak aby uzyskać przebieg rozładowania próbki z odwróceniem znaku różnicy potencjału. W drugim etapie, zachowując ustalony w opisany sposób porządek postępowania, wykonano pomiar rozładowania. Uzyskany przebieg podany jest na rys. 6. Pod koniec rozładowania zwarto na moment okładki próbki i po usunięciu zwarcia zaobserwowano ponownie wychylenie elektrometru w tym samym co poprzednio kierunku, co łączy się ze zjawiskiem tzw. potencjału powrotnego, o którym będzie jeszcze mowa. Linie kreskowane wskazują, jak przebiegałoby rozładowanie bez wpływu poprzedzających warunków. Odwracanie kierunku ładowania próbki odbywało się przez szybkie odwrotne ułożenie jej na elektrodzie wsporczej.

Uzyskany przebieg odpowiada dokładnie spodziewanemu przebiegowi ustalonymu z góry graficznie, co potwierdza istnienie anomalności dielektryków ceramicznych w dotychczasowym zrozumieniu tego określenia przyjętego dla innych materiałów dielektrycznych.

6.2. CHARAKTERYSTYKI NAPIĘCIOWE ROZŁADOWANIA MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH

W pracach badawczych nad dielektrykami anomalnymi podstawą do rozważań jest równanie prądu anomального ładowania lub rozładowania, podane przez J. Hopkinsona oraz J. Curie

$$i_a = At^{-n},$$

gdzie A jest wielkością stałą.

W szeregu późniejszych prac, głównie nad szkłem, miką i papierem nasycanym [23; 24], rozwinięto powyższe równanie do postaci

$$i_a = \beta EC_0 t^{-n}, \quad (4)$$

gdzie

C_0 — pojemność geometryczna próbki;

E — siła elektromotoryczna przyłożona do okładek próbki;

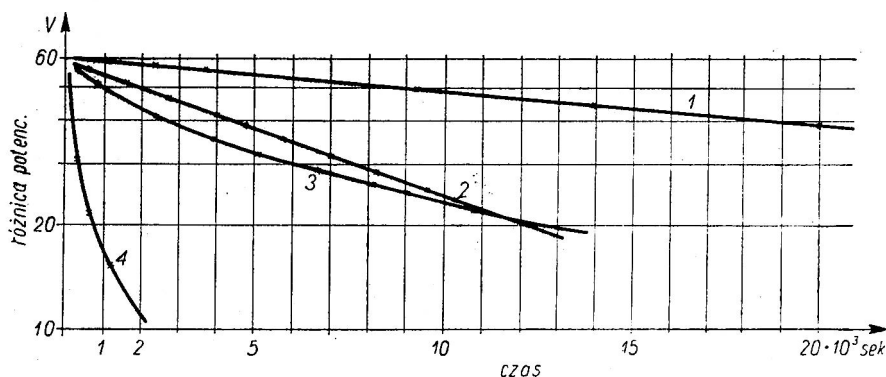
β, n — stałe doświadczalne charakteryzujące dany materiał, lecz bez określonej interpretacji fizycznej;

t — czas ładowania (rozładowania).

Zakres ważności równania (4), jak zwraca uwagę Schweidler jest ograniczony, bowiem w warunkach skrajnych ($t=0$ i $t=\infty$) prąd anomalny lub ładunek absorpcyjny osiągałyby nieprawdopodobnie wielkie wartości ($i_a = \infty$ i $Q_a = \infty$). Dla obszaru ważności w dwulogarytmicznym układzie osi współrzędnych równanie (4) przedstawia linię prostą. Doświadczenia wykazują [24; 25; 26], że u wielu dielektryków anomalnych prostoliniowość przebiegu prądowego w omawianym układzie osi za-

chowana jest tylko w pewnym obszarze. Zwłaszcza w okresie bezpośrednim po przyłożeniu na próbkę napięcia przebieg jest krzywoliniowy.

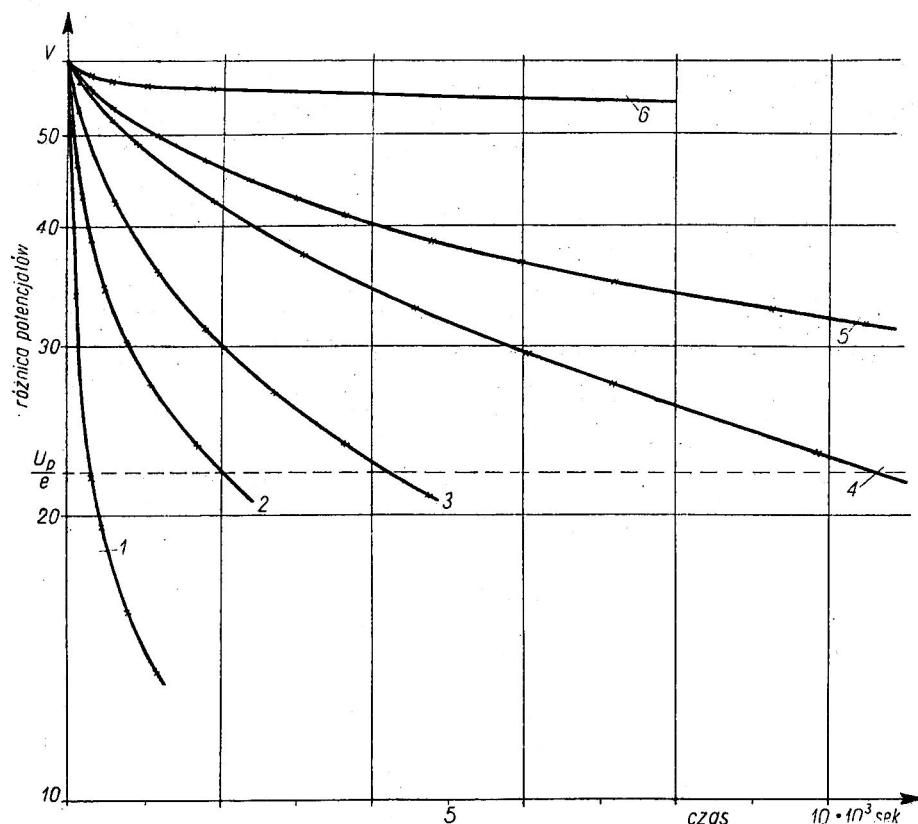
W celu porównania charakteru przebiegów prądowych z elektrometrycznymi zdjęto szereg charakterystyk napięciowych dla materiałów ceramicznych, między innymi charakterystyki napięciowe próbek rutytowych o dużej przenikalności dielektrycznej: próbki Kerafar U ($\epsilon_{50C/S}=54$) i próbki oznaczonej symbolem 73-FC ($\epsilon_{50C/S}=88$) oraz próbki steatytowej oznaczonej symbolem 29-3A ($\epsilon_{50C/S}=6$). Obrano długi czas ładowania wynoszący 60 min, by dać próbkom duży ładunek absorpcyjny. Uzyskane charakterystyki rozładowania sporządzone w jednologarytmicznym układzie osi u i t podane są na rys. 7. Charakterystyki próbek rutytowych odznaczają się krzywoliniowością, podczas gdy charakterystyka próbki steatytowej zachowuje przebieg prostoliniowy w całym zakresie długiego czasu rozładowania (ok. $2 \cdot 10^4$ sek.). Z braku odpowiedniej aparatury nie zdejmowano charakterystyk dla czasów krótszych od kilku sekund. Charakterystyki rozładowania różnią się między sobą nie tylko prostoliniowością lub krzywoliniowością przebiegu, ale także stromością w początkowym okresie rozładowania. Różna stromość przebiegu łączy się nie tylko z wzajemnym stosunkiem oporności i pojemności próbek, ale i z anomalnością dielektryku. Charakterystyka próbki steatytowej 29-3A (rys. 7, krzywa 2) jest bardziej stroma od bursztynowej (rys. 7, krzywa 1), którą stanowił sam elektrometr, choć pojem-



Rys. 7. Charakterystyki napięciowe rozładowania materiałów dielektrycznych.
1 — bursztyn, $\epsilon=2,9$ (elektrometr); 2 — steatyt 29-3A, $\epsilon=6$; 3 — rutil Kerafar U , $\epsilon=54$; 4 — rutil 73-FC, $\epsilon=88$.

ność próbki 29-3A była ok. 10 razy większa od pojemności elektrometru. Jest to więc związane z mniejszą opornością izolacji próbki 29-3A, bo przy równych wartościach oporności obu próbek większy ładunek nagromadzony na próbce 29-3A rozładowywałby się dłużej. Porównując ze sobą charakterystyki próbki steatytowej 29-3A i rutyłowej

Kerafar U (rys. 7, krzywa 3) obserwuje się, że stromość tej ostatniej, początkowo większa od stromości próbki steatytowej; z biegiem czasu maleje i staje się od pewnego momentu mniejsza. Porównując zaś charakterystyki próbki Kerafar U i 73-FC (rys. 7, krzywa 4) obserwuje się znacznie większą stromość tej ostatniej względem dwu pierwszych. O stromościach nie decyduje tu sama tylko pojemność, bo pojemności próbek wynosiły: 29-3A — 40 pF, Kerafar U — 600 pF, 73-FC — 251 pF, ani też oporność izolacji, o czym świadczy przecinanie się charakterystyk próbek 29-3A i Kerafar U . Zwraca natomiast uwagę wzajemny stosunek przenikalności dielektrycznej, który w podanej wyżej kolej-



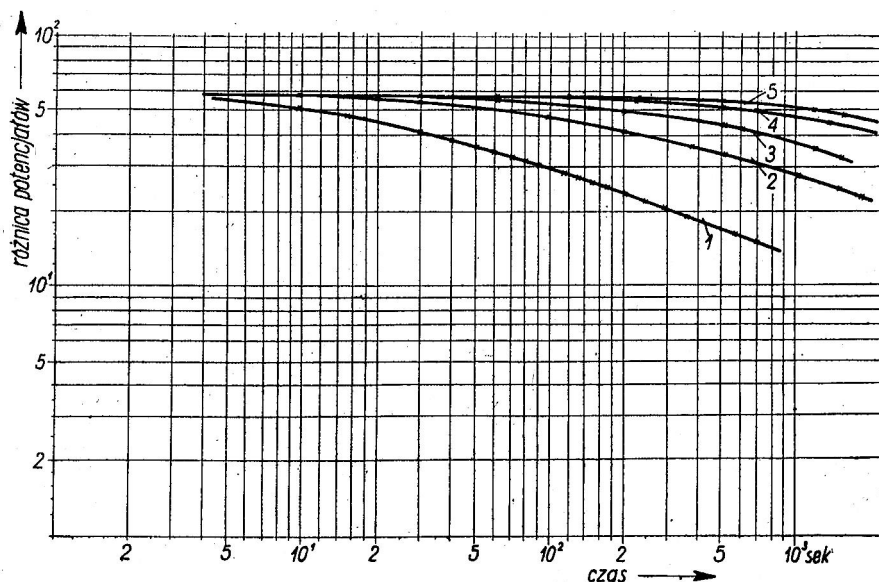
Rys. 8. Charakterystyki napięciowe rozładowania kondensatora-próbki z materiału Kerafar U ; w jednologicarytmicznym układzie osi u i t . Czas ładowania: 1 — ok. 0,01 sek; 2 — 2 min; 3 — 5 min; 4 — 30 min; 5 — 1 godz.; 6 — 5 godz.

ności próbek wynosił 1:9:14,7. Interpretacja charakterystyk ogranicza się tu z konieczności tylko do stwierdzenia faktu istnienia wyraźnego powiązania między rosnącą stromością krzywoliniowych charakterystyk w początkowym okresie rozładowania a przenikalnością dielektryczną

w obrębie pewnego typu materiału ceramicznego. Im większa przenikalność dielektryczna w obrębie pewnego typu materiału ceramicznego, tym większa jest anomalność takiego dielektryka.

6.3. WPŁYW CZASU ŁADOWANIA NA PRZEBIEG CHARAKTERYSTYK NAPIĘCIOWYCH

W celu przekonania się o istnieniu wpływu czasu ładowania u anomalnych dielektryków ceramicznych zdjęto napięciowe charakterystyki rozładowania próbki Kerafar U, przy czasach począwszy od około 0,01 sekundy do kilku godzin. Charakterystyki te przedstawiono w układzie jednologarytmicznym osi u i t na rys. 8. Rozładowując próbkę stale do tej samej różnicy potencjałów ($\frac{60}{e} = 22,3 \text{ V}$) przekonano się, że dla czasu ładowania rzędu ułamka sekundy wartość tę osiągano po 300 sekundach rozładowania, a dla jednogodzinnego ładowania do osiągnięcia tej war-



Rys. 9. Charakterystyki napięciowe rozładowania kondensatora — próbki z materiału Kerafar U w dwulogarytmicznym układzie osi u i t . Czas ładowania: 1 — ok. 0,01 sek; 2 — 2 min; 3 — 5 min; 4 — 30 min; 5 — 1 godz.

tości potrzebny był czas 41100 sek. Krzywizna charakterystyk, jak widać, skierowana jest wklęsłością ku górze. Powyższe charakterystyki wykreślono także w dwulogarytmicznym układzie osi u i t (rys. 9). W tym układzie krzywizna charakterystyk jest skierowana odwrotnie.

Anomalne dielektryki ceramiczne, jak wynika ze zdjętych charakterystyk, cechuje wybitny wpływ czasu ładowania. Zwraca uwagę krzywoliniowość charakterystyk, zarówno w układzie jednologarytmicznym jak i dwulogarytmicznym; charakterystyki te zatem nie odpowiadają żadnemu ze znanych praw określających charakterystykę prądową ładowania lub rozładowania. Wytlumaczenie przebiegu charakterystyk podaje dalsza część pracy.

6.4. CHARAKTERYSTYKI POTENCJAŁU POWROTNEGO MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH ANOMALNYCH

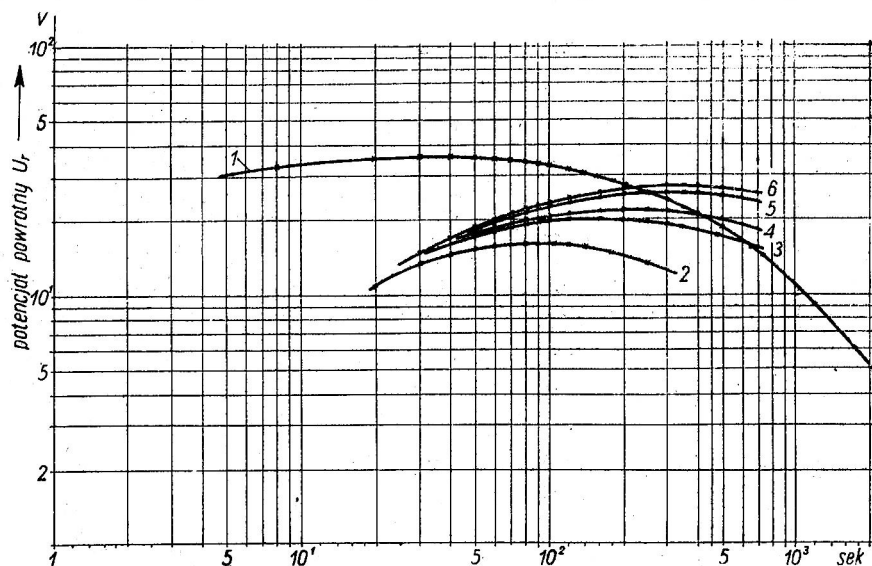
Zjawisko potencjału powrotnego, znane od dawna, związane jest bezpośrednio z anomalnością dielektryku. Stwierdzono, że kondensator o dielektryku anomalnym, uprzednio naładowany, a następnie zwarty na niezbyt długi okres czasu, zachowuje pomimo zwarcia pewien ładunek. Warunkiem zachowania tego ładunku, zwanego pozostałościowym lub resztkowym, jest by czas zwarcia był krótszy od czasu potrzebnego do zupełnego zaniku stanu spolaryzowania dielektryku. Czas zwarcia aż do zaniku polaryzacji, zależnie od rodzaju materiału, jest dość długi, rzędu dziesiątków sekund i dłuższy. Elektrometr połączony na stałe z naładowanym kondensatorem o dielektryku anomalnym wskaże w czasie zwarcia zero, po usunięciu zaś zwarcia wykaże narastającą z powrotem od zera różnicę potencjałów, która po pewnym czasie osiąga wartość szczytową, by następnie maleć do zera. Opisane zjawisko nazwano zjawiskiem potencjału powrotnego. Należy podkreślić, że nazwa dostosowana jest do wskazań elektrometru, a nie do stanu elektrycznego w kondensatorze. Dlatego nazwy tej nie można łączyć ze stanem spolaryzowania dielektryku i nie należy sądzić, że podczas zwarcia kondensatora zanika do zera nie tylko różnica potencjałów na zaciskach elektrometru i kondensatora, lecz i wewnętrzne pole dielektryku. Przeciwnie, podczas zwarcia pole wewnętrzne utrzymuje się dotąd, dopóki istnieje ładunek resztkowy, od którego to pole pochodzi. Natomiast elektrometr wskazuje w czasie zwarcia zero, ponieważ w tym czasie zwarcie prowadzi do zubożnienia wszelkich swobodnych ładunków układu kondensator-elektrometr. Po usunięciu zwarcia, gdyby z jakichkolwiek przyczyn dielektryk mógł utrzymać bez zmiany swój istniejący w danym momencie ładunek resztkowy, elektrometr wskazywałby nadal zero, a to dlatego, że w omawianym układzie istniałyby wtedy tylko ładunki związane. W rzeczywistości, z chwilą usunięcia zwarcia następuje samorzutna depolaryzacja ładunku resztkowego przez powrót do stanu chaosu coraz to nowych elementów polarnych składających się na ten ładunek. Następuje wskutek tego oswoadzanie coraz to nowych ładunków konden-

satora związanych dotychczas przez ładunek resztkowy, które jako jawne, wykazywane są przez elektrometr. Stąd pochodzi narastanie wskazań tego miernika aż do momentu, w którym nastąpi równowaga między liczbą oswobodzanych ładunków a liczbą ładunków zobojetnianych wskutek prądu przewodzenia towarzyszącego samorzutnemu rozładowaniu próbki. Po osiągnięciu tej równowagi wskazanie elektrometru będzie maleć, jednak wolniej, niżby to odpowiadało rozładowaniu wyłącznie przez przewodzenie, ponieważ istniejący jeszcze proces depolaryzacji ładunku resztkowego będzie podwyższał wskazanie miernika. Jeżeli czas zaniknięcia ładunku resztkowego będzie krótszy od czasu potrzebnego do rozładowania kondensatora przez przewodzenie, to od chwili zaniknięcia tego ładunku charakterystyka anormalnego rozładowania zamienia się na charakterystykę rozładowania neutralnego. Próba na potencjał powrotny dokonana dla tej części charakterystyki powinna wypaść negatywnie. Uzyskanie takiego stanu będzie uwarunkowane istnieniem granicznej różnicy potencjałów, poniżej której polaryzacja anormalna już nie może być wywołana.

Wartość potencjału powrotnego dla materiałów ceramicznych, jak wykazują przytoczone poniżej wyniki pomiarów, jest zależna od materiału oraz od warunków fizyko-elektrycznych towarzyszących pomiarowi. Przy pomiarach dobrano takie warunki, by na razie osiągnąć jak najbardziej wyraźny wynik. Każdą próbkę poddawano jednogodzinnemu ładowaniu przy napięciu 60 V, po czym, zachowując zawsze kilkusekundowy odstęp czasu od chwili odłączenia napięcia ładującego, zwierano na moment okładki i notowano wskazywaną przez elektrometr różnicę potencjałów oraz czas, jaki upłynął od momentu usunięcia zwarcia. Dla próbki 73-FC szczytowa wartość potencjału powrotnego wynosiła 63%, a dla próbki Kerafar U około 43% napięcia ładującego. Dla Kerafar U powtórzone te same badania także przy innych czasach ładowania, skracając je aż do ułamka sekundy. Przy najkrótszym czasie ładowania i zachowaniu nadal kilkusekundowego odstępu między wyłączeniem napięcia ładunkowego a zwarciem okładki próbki, szczyt wynosił jeszcze 22% napięcia ładującego. Wyniki pomiaru podano na rys. 10. Skrócenie do ułamka sekundy odstępu czasu między wyłączeniem napięcia ładującego a zwarciem na moment okładek (przy ograniczeniu czasu ładowania próbki do ułamka sekundy) dawało potencjał powrotny niewykrywalny przy zachowaniu dotychczasowej czułości elektrometru. Wynika z tego przede wszystkim, że dla materiału ceramicznego Kerafar U czas ładowania rzędu 0,01 sek jest nie wystarczający na przyjęcie tak dużego ładunku anormalnego, który dawałby zauważalny potencjał powrotny ($U_r < 0,1$ V). Poza tym pomiary potencjału powrotnego wskazują, że odłączenie próbki od źródła siły elektromotorycznej ($E = 60$ V) nie prze-

rywa procesu dalszego anomального polaryzowania się tego dielektryku. Dalsza polaryzacja anomalna trwa wskutek działania własnego pola próbki.

Dotychczasowe wyniki wskazują na to, że zjawisko potencjału powrotnego może być przyjęte jako umowna cecha materiałów ceramicznych o anomalnych własnościach dielektrycznych, przy czym określenie to powinno być oparte na ścisłych warunkach pomiaru potencjału wyni-



Rys. 10. Charakterystyki potencjału powrotnego (U_r).

Czas ładowania kondensatora-próbki rutowej 73-FC: 1 — 60 min; czas ładowania kondensatora-próbki rutowej Kerafar U: 2 — 2 min; 3 — 11 min; 4 — 30 min; 5 — 1 godz; 6 — 3 godz.

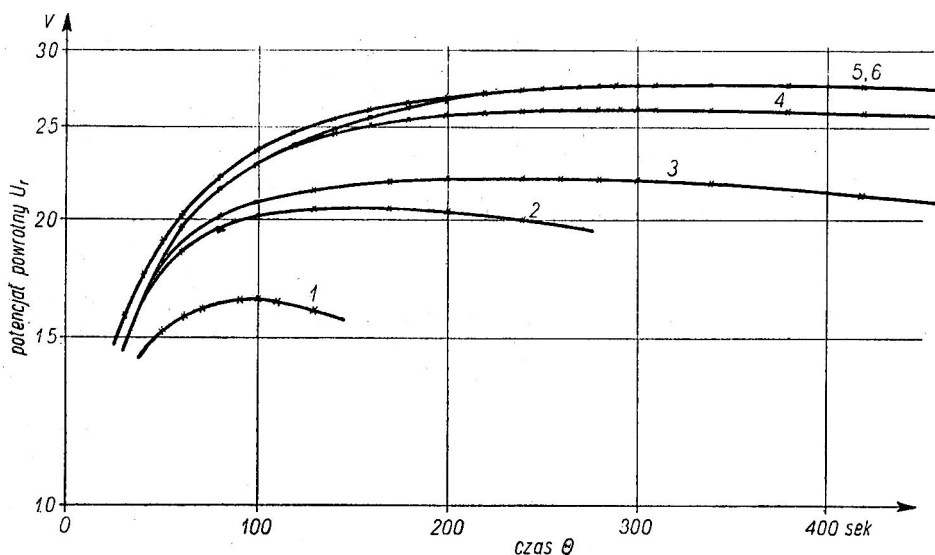
kających z typu polaryzacji dielektryku. Warunki te powinny eliminować wpływ własnego pola próbki na początkowy stan jej spolaryzowania. Mając powyższe na uwadze, określenie potencjału powrotnego sformułowano, jak następuje: Potencjał powrotny danego dielektryku anomального jest to szczytowa różnica potencjałów mierzona elektrometrycznie na okładkach utworzonej zeń wzorcowej próbki-kondensatora poddanego działaniu zewnętrznego napięcia równego jednostce, przez czas równy jednostce, występująca na skutek samorzutnego zdepolaryzowywania się ładunku resztkowego, jaki pozostał po zwarciu okładek próbki na czas równy jednostce, jeżeli czas między momentem zaprzestania ładowania a momentem przyłożenia zwarcia nie przekraczał wartości potrzebnej do wywołania dodatkowej polaryzacji anomальной przez pole własne. Próbka powinna znajdować się przy tym w pomieszczeniu o określonej temperaturze i wilgotności.

Zjawisko dodatkowej polaryzacji początkowej przez własne pole próbki można oczywiście tym bardziej pominąć, im dłuższy będzie czas ładowania i im krótszy będzie odstęp czasowy między ładowaniem a zwarcie.

W pomiarach porównawczych, których wyniki podane są na rys. 10, czas ładowania wynosił jedną godzinę, czas rozładowania zaś ok. 0,01 sek; odstęp czasowy wynosił około 2 sek, co ułatwiało pomiar i było dopuszczalne ze względu na bardzo długi czas ładowania.

6.5. SZYBKOŚĆ NARASTANIA POTENCJAŁU POWROTNEGO MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH ANOMALNYCH

Z charakterystyk na rys. 10 wynika, że dane dielektryki ceramiczne różnią się nie tylko szczytową wartością potencjału powrotnego przy danym czasie ładowania, ale i szybkością, z jaką ten potencjał osiąga wartość szczytową. Próbka 73-FC (rutil) osiągnęła szczyt potencjału powrotnego po czasie wynoszącym około 40 sekund, próbka zaś Kerafar U (również rutil) dopiero po 300 sek. Różnice wartości wymiarów



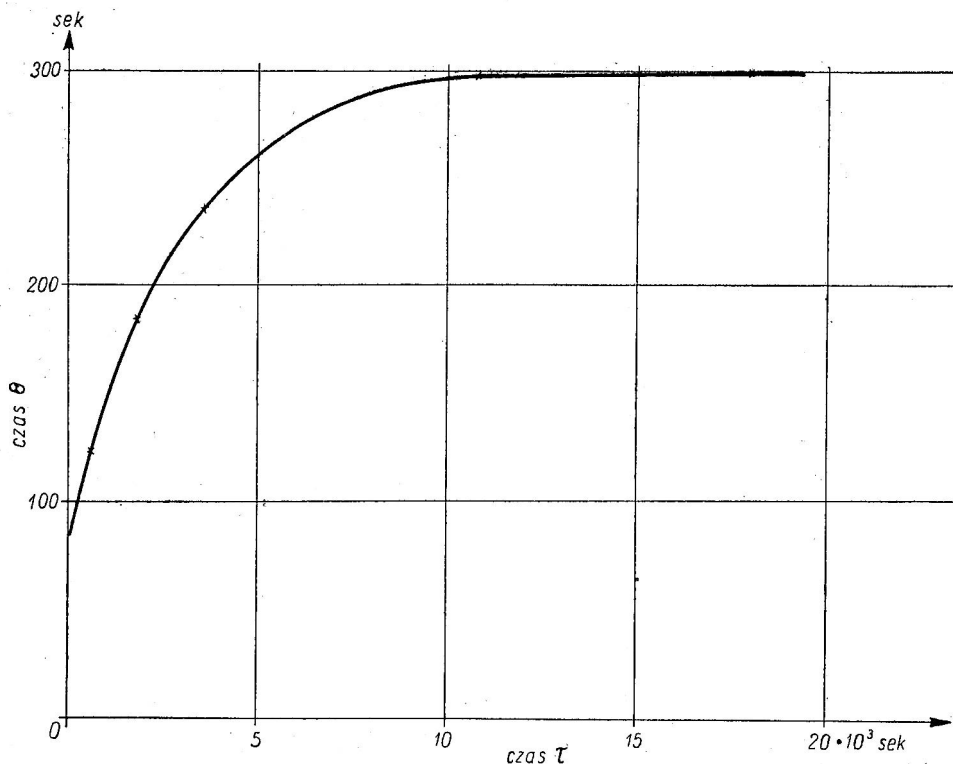
Rys. 11. Charakterystyki narastania potencjału powrotnego (U_r) w czasie (θ) dla kondensatora-próbki z materiału Kerafar U.

geometrycznych, pojemności i zapewne oporności izolacji obu rodzajów próbek nie pozwalają na ścisłe porównanie ich ze sobą. Pojemność próbki 73-FC przy stosunku średnicy do grubości $D/d=11,9$ była np. około 2,5 razy mniejsza niż próbki Kerafar U, dla której $D/d=15,8$.

Na uwagę zasługuje jednak fakt że różnice szybkości narastania potencjału powrotnego były o wiele większe niż różnice stosunku D/d lub po-

jemności, co wskazuje na to, że wymiary geometryczne próbek nie wpływają decydująco na omawianą szybkość.

Jeżeli uwzględnić, że potencjał powrotny związany jest z postępującą depolaryzacją ładunku resztkowego, to w odniesieniu do dielektryków ceramicznych szybsze narastanie potencjału powrotnego świadczy o bardziej ruchliwej strukturze polarnej danego materiału ceramicznego [22; 32; 33]. Elementy polarne mogą łatwiej nadążać za zmianami kierunku pola zewnętrznego w przypadku pola okresowo zmiennego; właściwość ta sprzyja zwiększeniu strat na ciepło Joula [21; 22; 27] tak długo, jak długo wielkość częstotliwości tego pola jest na tyle umiarkowana, by nadążanie elementów było możliwe.



Rys. 12. Czas narastania (Θ) potencjału powrotnego (U_r) w funkcji czasu ładowania (τ) dla kondensatora-próbki z materiału Kerafar U.

Szybkość narastania potencjału powrotnego w badanych materiałach ceramicznych daje na drodze elektrometrycznej potwierdzenie istnienia związku między tą szybkością a stratnością dielektryczną materiału. Z rysunku 10 wynika, że czas odzyskania szczytu potencjału powrotnego u próbki Kerafar U był siedmiokrotnie większy niż przy próbce 73-FC. Po wyznaczeniu kąta stratności prądem 50-okresowym okazało się, że

zmierzone wartości tego kąta mają się wprost proporcjonalnie do szybkości, a zatem odwrotnie proporcjonalnie do czasu narastania potencjału powrotnego. Liczbowe wyniki:

$$\operatorname{tg} \delta_{73-\text{FC}} : \operatorname{tg} \delta_{\text{Ker.U}} = \frac{537}{73} \approx 7,4$$

$$\frac{1}{t_{73-\text{FC}}} : \frac{1}{t_{\text{Ker.U}}} = \frac{1}{40} : \frac{1}{300} \approx 7,5.$$

W przybliżeniu istnieje więc proporcja

$$\operatorname{tg} \delta_{73-\text{FC}} : \operatorname{tg} \delta_{\text{Ker.U}} \approx \frac{1}{t_{73-\text{FC}}} : \frac{1}{t_{\text{Ker.U}}}$$

6.6. WPŁYW CZASU ŁADOWANIA NA PRZEBIEG CHARAKTERYSTYK POTENCJAŁU POWROTNEGO

Obserwując charakterystyki rozładowania próbki Kerafar U na rys. 6, stwierdza się coraz mniejszą ich stromość w związku z przedłużeniem czasu ładowania próbki przy stałym napięciu. Podobnie jak przy zjawisku potencjału powrotnego, ma się tu do czynienia z uwalnianiem ładunku związanego z ładunkiem absorpcyjnym, który w miarę przedłużania czasu ładowania rośnie do pewnej granicy. Stopniowy powrót do stanu chaosu uporządkowanych przez zewnętrzne pole elementów polarnych dielektryku jest powodem, że ładunek związany przechodzi do stanu swobodnego, przez co następuje ujawnienie tego ładunku przez elektrometr. Wskazanie elektrometru maleje więc wolniej, niżby to miało miejsce przy rozładowaniu normalnym, wywołanym prądem przewodzenia, i to tym wolniej, im większy jest ładunek zwalniany, a tym samym im większy był czas ładowania.

W zastosowaniu do potencjału powrotnego powyższe rozumowanie prowadzi do wniosku, że dłuższemu czasowi ładowania powinna odpowiadać większa wartość potencjału powrotnego. Dla przekonania się o wielkości przewidywanego wpływu zdjęto szereg charakterystyk potencjału powrotnego U_r w funkcji czasu θ , po jakim potencjał powrotny osiąga wartość szczytową O przy różnych czasach ładowania τ . Wyniki doświadczeń z próbką ceramiczną Kerafar U podane są na rys. 11 w jednologarytmicznym układzie osi u i t . Widać z nich, że przedłużenie czasu ładowania omawianej próbki ceramicznej powoduje nie tylko wzrost potencjału powrotnego, ale również wzrost czasu potrzebnego do osiągnięcia przez ten potencjał wartości szczytowej. Potwierdza się więc, że u materiałów ceramicznych anomalnych następuje wzrost ładunku resztkowego przy przedłużaniu czasu ładowania i to jest przyczyną osiągania przez potencjał powrotny wyższych wartości po dłuższym czasie.

Wzrost wartości potencjału jest ograniczony. Świadczy o tym pokrywanie się charakterystyk przy długich czasach ładowania (krzywe 5 i 6 na rys. 11). Dla materiału ceramicznego Kerafar U podwyższenie czasu ładowania z trzech do pięciu godzin pozostaje bez wpływu na wartość szczytową potencjału powrotnego i na czas jej osiągnięcia. W celu lepszego uwydatnienia tego faktu wykreślono dla tego materiału charakterystykę podaną na rys. 12, przedstawiającą czas osiągnięcia szczytu potencjału powrotnego w funkcji czasu rozładowania próbki. Charakterystyka staje się linią poziomą po trzech godzinach ładowania, to znaczy że w tym czasie materiał Kerafar U przy stosowanym napięciu ładującym i przy posiadanym kształcie geometrycznym próbki przyjmuje pełny ładunek absorpcyjny, co jest równoznaczne z naładowaniem próbki do pełnej pojemności [19; 20].

WNIOSKI

Wykazane pomiary potwierdzają istnienie zarówno neutralnych, jak i anomalnych dielektryków ceramicznych, tzn. że anomalność ta wpływa na przebiegi wskazań elektrometru w procesie rozładowania próbki. Przebiegi wskazań odbywają się według praw nie ujętych dotychczas matematycznie. Stosowanie do dielektryków anomalnych równań ważnych dla dielektryków neutralnych (np. stosowanie równania rozładowania będącego podstawą do obliczenia oporności izolacji dielektryku neutralnego) prowadziłoby do błędnych wyników. Przed przystąpieniem do elektrometrycznych pomiarów oporności izolacji dielektryku należy stwierdzić neutralność jako warunek prawidłowości pomiarów. W przypadku dielektryków anomalnych pomiary wielkich oporności izolacji metodą elektrometryczną rozładowania powinny być oparte o zależność matematyczną odpowiadającą układowi zastępującemu obwód rzeczywisty z próbką o dielektryku anomalnym.

LITERATURA

- [1] F. Kohlrausch, *Praktische Physik. Dielektryka*, (1935), str. 792.
- [2] R. Nietsche und G. Pfestorff, *Prüfung u. Bewertung elektrotechnischer Isolierstoffe*, (1940), str. 71.
- [3] F. Weidmann, *Kunststoffe*, Bd. 28, (1938), H. 6, str. 141.
- [4] W. Hetzel, *Arch. Techn. Mess.*, 201, p. T 131, Octob. (1941).
- [5] K. Winterling, *Arch. Techn. Mess.*, Bd. 201 (1952), str. 169.
- [6] R. Jaeger, W. Hinze, *Veröff. Siemens Konz.*, Bd. 3, H. 2, (1924), str. 177.
- [7] N. W. Ramsey, *Proc. Phys. Soc. V.* 63, 8, N 368 B, (1950), str. 590.
- [8] A. Jellonek, J. Kuryłowicz, M. Łapiński i Z. Siciński, *Miernictwo elektryczne ogólne dla potrzeb telekomunikacji*, (1951), str. 187.
- [9] *Vorschriftenbuch d. Verbandes Deutsch. Elektrotechniker*, 0302 (1942) str. 437.

- [10] *Электротехнические материалы, сборник общесоюзных стандартов*, (1952), стр. 345.
- [11] *Book of Americ. Soc. for. Testing Materials*, D 257—49 T (1949), стр. 396.
- [12] R. Kohlrausch, *Pogg. Ann.*, v. 91 (1854), стр. 56.
- [13] J. Hopkinson, *Phil. Trans.*, v. 166 (1876), стр. 489.
- [14] J. Hopkinson, *Phil. Mag.*, (5), 2 (1876), стр. 314.
- [15] J. Hopkinson, *Proc. Roy. Soc.*, v. 25 (1876/77), стр. 496.
- [16] J. Hopkinson, *Phil. Trans.*, v. 167 (1876/77), стр. 599.
- [17] J. Curie, *Ann. Chim. Phys.* (6), v. 18 (1889), стр. 203.
- [18] E. R. Schweidler, *Ann. Phys.*, v. 24 (1907), стр. 711.
- [19] J. J. Thomson, *Proc. Roy. Soc.*, v. 46 (1889), стр. 292.
- [20] E. Northrup, *Phil. Mag.*, v. 39 (1895), стр. 78.
- [21] A. Kleiner, *Wied. Ann.*, v. 50 (1893), стр. 138.
- [22] R. J. Murphy, S. O. Morgen, *Bell. Syst. Techn. Journ.*, v. 16 (1937), стр. 493.
- [23] F. Tank, *Ann. Phys.*, v. 48 (1915), стр. 307.
- [24] J. B. Whitehead, *Journ. Franklin Inst.*, 208, 4, (1929), стр. 453.
- [25] J. B. Whitehead, A. Banos, *Trans. Am. Inst. El. Eng.*, v. 51 (1932), стр. 392.
- [26] G. M. Voglis, *Z. f. Phys.*, v. 109 (1938), стр. 52.
- [27] B. V. Hamon, *Proc. Inst. El. Eng., Monogr.* 27, 99, P. IV (1952), стр. 151.
- [28] K. A. Круг. *Основы электротехники*, (1946), стр. 259.
- [29] R. Rośiński, *Podstawy elektrotechniki*, (1946), стр. 179.
- [30] П. Калантаров и Л. Нейман, *Теоретические основы электротехники*, (1951), стр. 67.
- [31] J. Granier, *Les Dielectriques*, (1948), стр. 136.
- [32] A. Jellonek i St. Jellonkova, *Przegl. Telekomun.* 15, 7/8 (1948), стр. 175.
- [33] В. А. Говорков, *Электрические и магнитные поля*, (1951), стр. 293.
- [34] Н. П. Богородицкий и другие, *Электротехнические материалы*, (1951), стр. 77.
- [35] E. Albers Schönberg, *Hochfrequenzkeramik* (1939), стр. 159.

Катедра Радиотехники

Впłynęło 1 lutego 1954 r.

ВОЗВРАТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КЕРАМИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ БОЛЬШОЙ ЧАСТОТЫ

Пользуясь электрометром сделано вывод, что в керамических материалах выступают оба вида диэлектриков — нейтральные и аномальные. Снято характеристики напряжения при разряде также и для материала „Керафар У”, который оказался аномальным, причём развитие характеристик не происходит ни согласно с зависимостью $V/e^{1/RC}$, ни согласно с зависимостью B/t^2 . Сделано вывод, что в керамических диэлектриках выступает в связи с их аномальностью явление возвратного потенциала, причём в материале „Керафар У” сконстатировано существование зависимости между углом потерь ($\text{tg} \delta$) и временем нарастания возвратного потенциала вплоть до предельного значения. Для этого же материала сконстатировано кроме того пригодность измерения нарастания возвратного потенциала до определения времени зарядки образца при постоянном

напряжений, вплоть до момента принятия им полного абсорбционного заряда. Из произведённых наблюдений следует, что при электрометрическом определении сопротивления изоляции диэлектриков на основании закона разряда $V/e^{t/RC}$, закон этот для аномальных диэлектриков теряет своё значение и должен быть заменён зависимостью, учитывающей аномальность диэлектриков.

VOLTAGE RECOVERY HIGH FREQUENCY CERAMIC DIELECTRICS

It was found using electrometer that with ceramic materials both kinds of dielectrics are encountered — neutral and anomalous. Voltage characteristics of the discharge were also taken on the material known as the „Kerafar U “, which appeared to be anomalous, the development of the characteristics following neither $V/e^{t/RC}$ nor B/t_n dependence. It was found that with ceramic dielectrics there appears, in connection with their anomaly, the phenomenon of voltage recovery; for the Kerafar U a relation was proved to exist between the loss angle ($\text{tg } \delta$) and the time of the voltage recovery growth to its top value. For the same material it was found useful to measure the voltage recovery growth for determination of the charging time required for the sample to acquire its full absorption charge. It results from the gathered observations that while determining isolation resistance of dielectrics electrometrically on the ground of the discharge law $V/e^{t/RC}$, in the case of anomalous dielectrics this law no longer holds and ought to be replaced by some relation taking into account the anomaly of the dielectrics.

Cena zł 14—

BEZPŁATNY