

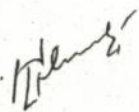
На правах рукопису

Клименко Віктор Миколайович

ГОМОГЕНІЗАЦІЯ, ПОВ'ЯЗАНА З МІГРАЦІЄЮ ГРАНИЦЬ У
ТОНКОПЛІВКОВІЙ ПАРИ ПАЛАДІЙ/СРІБЛЮ

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук



Робота виконана на кафедрі теоретичної та експериментальної фізики Харківського політехнічного Інституту

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук,
професор Косевич В.М.

Офіційні опоненти – доктор фізико-математичних наук,
професор Пугачов А.Т.
доктор фізико-математичних наук,
професор Кагановський Ю.С.

Провідна організація – державне підприємство "Ультрам"
Міністерства атомної енергетики Росії,
м. Москва

Захист відбудеться "20" травня 1993 р.
о 14.30 на засіданні спеціалізованої ради К 068.39.02
у Харківському політехнічному Інституті (ЗІ0002, м. Харків,
ІСП, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотечі
Харківського політехнічного Інституту

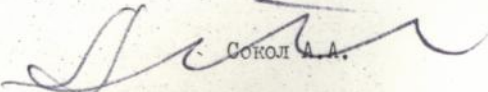
Автореферат розіслано "15" квітня 1993 р.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00803103 (F)

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради


Сокол А.А.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з важливих проблем тонкоплівкової технології є проблема стійкості структури та властивостей. Що до багат шарових плівкових систем, то в них головну роль у цьому плані відіграє дифузійна стійкість. Конденсовані плівки відрізняються наявністю великої кількості поверхнь розподілу - зовнішніх, внутрішніх, міжкристалітних, міжфазних. Ці поверхні можуть утворювати шляхи полегшаної дифузії, що особливо важливо при низьких температурах, коли об'ємна дифузія загальмована. Зерногранична дифузія по рухливим поверхням розподілу призводить до об'ємної гомогенізації складу без суттєвої участі об'ємної дифузії. Явища такого типу було названо "холодною" гомогенізацією /1/.

В останні роки, дифузія, що пов'язана з рухливими поверхнями розподілу, вивчається особливо активно. Встановлені головні закономірності таких процесів, як дифузійно-ініційована міграція границь (ДІМ), рекристалізаційно-ініційована дифузія (РІД), гомогенізація в ультрадисперсних порошках /2/. Разом з тим, більшість досліджень "холодної" гомогенізації виконано на масивних бікристалах. Що до робіт по плівковим системам, то їх дуже недостатньо. Відсутні роботи, в яких на прикладі однієї дифузійної пари були б розглянуті особливості гомогенізації у широкому колі розмірів зерен. Не розглянуто в достатньому обсязі роль міжфазних границь у проходженні таких явищ як ДІМ та РІД. Залишається спірним питання про атомний механізм ДІМ та РІД і про його зв'язок з зернограничною структурою.

У зв'язку з викладеним, метою цієї роботи з'явилось слідує:

1. Встановити залежність засобу гомогенізації (ДІМ, РІД та ін.) від розміру зерна та температури випробування для тонкоплівкової пари паладій/срібло, що відрізняється широким спектром розмірів зерен.
2. Прояснити роль міжфазних границь з різною структурою у процесах "холодної" гомогенізації.
3. Оцінити вплив структурних факторів на дифузійну стабільність шарових тонкоплівкових систем.

Основні положення, висунуті до захисту.

1. Показано, що специфікою плівок паладій/срібло з широким спектром зерен за розміром є те, що в них можуть розвиватися водночас або послідовно декілька процесів дифузійної гомогенізації, пов'язаних з рухливими границями: ДПМ, РІД та Іп.

2. Визначені температури переважного протікання в плівках паладій/срібло гомогенізації за механізмом ДПМ (300°C) та РІД (500°C).

3. В полікристалічних плівках потрібні зернограничні вузли гальмують ДПМ, тому при температурі реалізації ДПМ надвисоку стабільність мають дрібнозернисті плівки. При температурі реалізації РІД більш стабільними стають крупнозернисті плівки.

4. При температурі конденсації паладію на срібло вищою за 400°C виникає повна гомогенізація дрібнодисперсної складової ($d \sim 200$ нм) безпосередньо в ході конденсації.

5. Дислокаційні міжфазні границі, які контактують з високотемпературними, прискорюють процес ДПМ.

Прикладні значення результатів роботи

Встановлені закономірності "холодної" гомогенізації показують, що регулюючи розмір зерна та температуру відпалу можна керувати процесом "холодної" гомогенізації у плівкових композиціях. Це дозволяє підібрати оптимальні умови як до швидкої та повної гомогенізації, так і для її пригнічення з метою підвищення дифузійної стабільності.

Апробація роботи

Матеріали доповідались на:

1. Всесоюзная конференция по формированию металлических конденсатов. Харьков, 1990 г.
2. *International Conference on Diffusion and Defects in Solids. USSR, 1991*
3. УШ Всесоюзная конференция по росту кристаллов. Харьков, 1992 г.
4. У Українська конференція "Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників". Ужгород, 1992 р.

Публікації

Основні матеріали роботи відображено у 6 роботах, вказаних у переліку літератури до автореферату.

Об'єм роботи

Дисертація складається з введення, п'яти глав, висновків, списку літератури із 126 найменувань. Викладена на 140 сторінках машинописного тексту, містить 46 рисунків.

Зміст роботи

У введенні обґрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, її актуальність, сформульовані мета та задачі дослідження, а також основні положення, які висунуто до захисту.

Перша глава містить огляд літературних даних. В ній розглянуто сучасне уявлення про до процесу масообігу у різноманітних системах, зв'язок дифузійних процесів з структурою об'єктів. Надано огляд робіт, що присвячені процесам ДІПМ та РІД.

У другій главі розглянуто методичні питання. Двошарові плівки було виготовлено послідовною конденсацією срібла та паладію в вакуумі $\sim 10^{-3}$ Па. Срібло випарювалося термічно зі швидкістю ~ 20 нм/с і його було сконденсовано на слюду для виготовлення монокристалічних плівок та на ситал - для полікристалічних. Товщина плівок срібла знаходилася у межах 70 - 170 нм. Паладій випарювався електронопроміневим засобом, швидкість його конденсації становила $\sim 0,1$ нм/с, а товщина плівок змінювалася від 1 до 12 нм. Срібло та паладій повністю взаєморозчинні, мають ПЦК - ґратки з періодами $a_{Ag} = 0,407$ нм, $a_{Pd} = 0,389$ нм, невідповідність ґраток дорівнює 0,049.

Для реєстрації кінетики гетеродифузії було застосовано прецизійний засіб вимірювання електроопору. Концентраційні зміни в плівках було оцінено по зміщенню рефлексів срібла та паладію на електронogramах.

Розміри зерен в плівках, форма границь, зміщення границь під час дифузії визначалося методами електронної мікроскопії. З методичної точки зору важливою обставиною є те, що при епітаксійному контактуванні зерен срібла та паладію на електронномікроскопічному зображенні можуть спостерігатися муарові картини. По періоду муарових смуг вдається однозначно ідентифікувати області, в яких повністю або частково пройшла гомогенізація. При частковій гомогенізації період муарових смуг збільшується, при повній - смуги усуваються повністю.

Іншим якісним показником проходження дифузійних процесів

е розподіл дислокацій невідповідності на міжфазних границях срібло/паладій. Повна гомогенізація повинна призводити до вилучення дислокацій невідповідності, що також чітко фіксується в електронному мікроскопі.

У третій главі розглянуто дифузійні процеси у двошарових монокристалних плівках паладій/срібло. Головна увага приділена залежності кінетики гетеродифузії від структури міжфазних границь, яка залежала від температури конденсації паладій (T_K^{Pd}) на срібло.

При $T_K^{Pd} = 20^\circ\text{C}$ плівка паладій росте на монокристалній плівці срібла в орієнтації (111) епітаксію, а міжфазна границя має ноніусну структуру. Невідповідність ґраток становить 0,044, що близько до розрахованої (0,049).

При $T_K^{Pd} = 300^\circ\text{C}$ спочатку має місце псевдоморфне спрядження, потім з'являються дислокації невідповідності. При товщині плівки паладій ≈ 1 нм на мікроскопічних знімках чітко видно сітки дислокацій невідповідності, а невідповідність ґраток наближується до 0,037. Аналіз періодів ґраток та вимірювання електроопору показали, що при $T_K^{Pd} = 20$ та 300°C значної дифузійної взаємодії між паладієм та сріблом за час експерименту не існує.

Відпал зразків з ноніусною структурою міжфазної границі при $T_B = 400^\circ\text{C}$ на протязі однієї години призвів до наближення періодів ґраток паладій та срібла за рахунок гетеродифузії до 0,016. Під час відпалу на міжфазну границю вводилися дислокації невідповідності. Відпал зразків з дислокаційними міжфазними границями у тих самих умовах призвів до наближення періодів тільки до 0,028. З описаних експериментів виходить, що дифузійне переміщення в плівках з вихідною ноніусною структурою міжфазних границь проходить швидше, ніж при наявності дислокацій невідповідності.

При $T_K^{Pd} = 500^\circ\text{C}$ гетеродифузія розвивається вже в ході конденсації паладій на срібло. На початковій стадії конденсації на сріблі росте шар сплаву паладій-срібло, що виходить з електронографічних даних. Дифузія у цьому разі була ініційована за рахунок напружень псевдоморфізму. Подалі на границі срібло-сплав з'являється сітка дислокацій невідповідності, що призводить до гальмування дифузії та припинення сплавоутворення. При подальшій конденсації на шарі сплаву росте шар чистого паладій, внаслідок

чого зразок стає тришаровим і утвореним з шару срібла, сплаву паладій-срібло та паладій, причому ці шари розподілені двома сітками дислокацій невідповідності. Постконденсаційний відпал таких зразків при $T_B = 500^\circ\text{C}$ на протязі однієї години не призвів до усунення тришарової структури. На тришарових ділянках невідповідності ґраток паладій та срібла зберемася як і до відпалу на рівні 0,044. Цей експеримент свідочує про підвищену дифузійну стабільність тришарової структури внаслідок гальмування дифузії сітками дислокацій невідповідності.

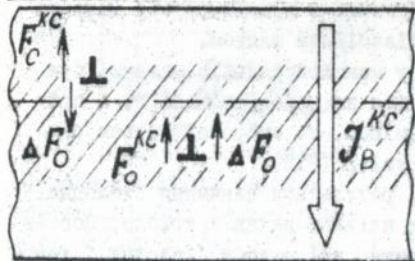


Рис. 1. Схема вакансійних потоків та сил, діючих на межі між дислокаціями в дифузійній зоні.

невідповідності в дифузійній зоні діють дві сили: F_C - обумовлена внутрішніми напруженнями та F_0 - осмотична сила, пов'язана з градієнтом концентрації кіркендалівських вакансій. Напрямок цих сил показано на рис. 1. Якщо осмотичні сили F_0 перевернуть, тоді розповсюдження дислокацій по усій дифузійній зоні затримується, компенсація внутрішніх напружень не відбувається, що і гальмуватиме дифузію. У тому випадку, коли до потоку кіркендалівських вакансій додається потік конденсаційних вакансій, спрямований від поверхні на глибину зразка, осмотичні сили F_0 збільшуються, що й призводить до додаткового гальмування дифузії при конденсації /4/.

В ході відпалу бікристалльних зразків паладій/срібло при 400°C спостерігається неоднорідність протікання гетеродифузії по площині зразка. А саме, були виявлені локальні області, в яких пройшла повна гомогенізація, що видно з електроніграм та по відсутності у цих областях дислокацій невідповідності. Вия-

Гальмування дифузії дислокаціями невідповідності може бути пояснено впливом на дислокації потоків кіркендалівських вакансій, як це було запропоновано Хіртом /3/. Для дифузійної пари паладій/срібло вакансійний потік J_B спрямовано з паладій до срібла (рис. 1.), що експериментально підтверджується тим, що у півці срібла з'являється пористість. На дислокації

вилося, що області повної гомогенізації межують з висококутовими границями, які пересувалися у зразку під час відпалу, і таким чином тут мала місце дифузійно-інціпована міграція границь (ДІМ). В результаті початкова майже монокристална структура зразків руйнується за рахунок росту зерен сплаву з новою орієнтацією. Зародки нових зерен присутні у початковій структурі у вигляді дрібнодисперсних включень, які утворюють з матричною орієнтацією (III) границі вузлів збіжності Σ 13. При підвищенні температури відпалу до 500°C зразки зберігають монокристалну структуру, тому що дрібні зерна з відмінною від матриці орієнтацією усуваються рекристалізаційним шляхом.

Таким чином, дрібні зерна у монокристалній матриці при знижених температурах розростаються за механізмом ДІМ, а при підвищених - зменшуються за розміром, що супроводжується рекристалізаційно-інціпованою дифузією (РІД).

У четвертій главі доведені результати вивчення "холодної" гомогенізації у полікристалічних плівках паладій/срібло. Поставлено наступні задачі: 1) встановити, які подоби "холодної" гомогенізації будуть реалізуватися в полікристалічних плівках паладій/срібло з різноманітною зеренною структурою; 2) виявити температурні та структурні умови протікання якого-небудь одного виду гомогенізації; 3) встановити залежність дифузійної стійкості шарових плівкових систем від їх зеренної структури.

Полікристалічні плівки срібла були одержані конденсацією на сталі при $T_{\text{к}}^{\text{Аq}} = 300^{\circ}\text{C}$. Спектр зерен за розміром у таких плівках показано на рис. 2 (крива I) у вигляді полігонів розподілення відносно площини, яку займають зерна певної величі. Усі зерна можна умовно розподілити на три фракції: дрібні, площиною до $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$, середні - від $4,2$ до $16,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ та великі - більш $16,8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$, що відповідає поперекам зерен до $0,23$, від $0,23$ до $0,43$ та більш $0,43$ мкм співвідносно. Конденсація паладія на срібло запроваджувалася при температурах 20 , 300 та 500°C .

При $T_{\text{к}}^{\text{Pd}} = 20^{\circ}\text{C}$ дифузійна взаємодія паладію зі сріблом не відчувається, а розподілення зерен за розміром у двохшаровій плівці залишається таким самим, як і у початковій плівці срібла.

При $T_{\text{к}}^{\text{Pd}} = 300^{\circ}\text{C}$ на протязі конденсації відбувається розвиток дифузійних процесів, що виявляється понад усе по зміні

електроопору (рис.3). Зростання електроопору проходить активно тільки в ході конденсації, при її припиненні - згасає (ділянка А - В). Це є свідомством конденсаційно-стимульованого характеру дифузії /4/. У парі монокристалних плівок паладій/срібло при

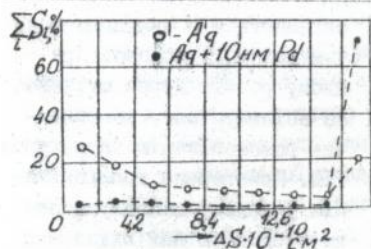


Рис.2. Полігони розподілення відносної площини зерен в конденсаційному режимі в полікристалах срібла ($T_K^{Ag} = 300^\circ\text{C}$) та паладій/срібло ($T_K^{Pd} = 500^\circ\text{C}$, $h_{Ag} = 90 \text{ nm}$).

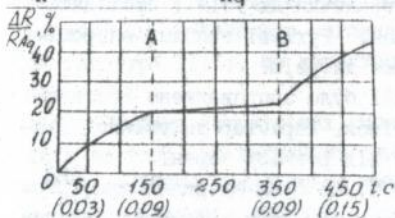


Рис.3. Залежність зміни відносного електроопору полікристала паладій/срібло від часу конденсації паладію при $T_K^{Pd} = 300^\circ\text{C}$, $h_{Ag} = 85 \text{ nm}$. Цифри у скобках - співвідношення товщин плівок паладію та срібла.

двошарові (на мікроскопічних знімках тут видно дислокації невідповідності та муар); світлі ділянки - гомогенізовані (мікродифракція від них дає поодинокі рефлекси твердого розчину).

$T_K^{Pd} = 300^\circ\text{C}$ гетеродифузія не виявляється, отже спостережена в полікристалічних плівках дифузія є зернограничною. Аналіз розподілення зерен за розміром у двошарових плівках після конденсації виявляє наступні зміни: доля дрібних зерен значно зменшується, середніх - змінюється незначно, великих - збільшується. При $T_K^{Pd} = 500^\circ\text{C}$ гомогенізація в ході конденсації проходить ще активніше, ніж при 300°C і відповідно до цього більш значною є зміна розподілення зерен за розміром (крива 2 на рис.2). Звідки виходить, що гомогенізація, спостережена в ході конденсації, пов'язана з зернограничною дифузією по рухливим границям. Головним засобом гомогенізації у цьому випадку є рекристалізаційно-ініційована дифузія (РІД).

Висновок про механізм гомогенізації може бути зроблено виходячи з аналізу форми мігруючих границь. На рис.4. пунктиром вказано початкове положення границь, стрілками - напрям міграції; заштриховані області -

Механізм ДІГМ та РІД забезпечують гомогенізацію у межах тільки тих областей, через котрі пересувалися границі.

При $T_K^{Pd} = 500^\circ C$ для фракції дрібних зерен (з поперечком біля 0,2 мкм) виявлено ефект повної гомогенізації у ході конденсації. Згідно дифракційним даним, такі зерна по усій товщині

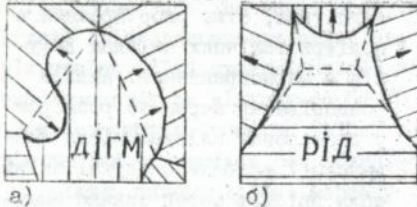


Рис.4. Схеми проходження процесів ДІГМ (а) та РІД (б).

складаються з твердого розчину паладій-срібло. При цьому розмір зерен суттєво не збільшується, що виключає гомогенізацію за рахунок РІД. Прискорена гомогенізація у даному випадку пояснюється дією декількох структурних та субструктурних факторів. По-перше, у дрібних зернах не встигають сформуватися сітки дислокацій несполучення, які гальмують об'ємну дифузію. По-друге, якщо відсутні дислокації несполучення, дифузія прискорюється за рахунок напружень псевдоморфізму. Нарешті, проходить інтенсивна конденсаційно-стимульована зерногранична дифузія і проходить часткове пересування границь зерен. Рухливі границі випромінюють вакансії, що також прискорює дифузію.

Після завершення конденсації було запроваджено постконденсаційний відпал двошарових плівок. Характер дифузійної взаємодії при цьому суттєво залежав від розміру зерен.

Відпал плівок при $T_B = 500^\circ C$, що були одержані при $T_K^{Pd} = 20^\circ C$, коли міжфазні границі мають ноніусну структуру, виявив наступні результати. У скупченнях дрібних зерен проходила повна гомогенізація за вище обговореним механізмом. В середніх за розміром зернах гомогенізація проходила головним чином за механізмом РІД. У прикордонних областях великих зерен діяв переважно механізм ДІГМ. У середній частині великих зерен проходила об'ємна дифузія через міжфазні границі з ноніусною структурою, що фіксувалося по наближенню рефлексів паладій та срібла на мікроспектрограмах. В ході відпалу на міжфазні границі вводилися дислокації невідповідності, що призводило до гальмування дифузії.

В двошарових плівках, що були одержані при $T_K^{Pd} = 500^\circ C$,

головні рекристалізаційні процеси встигали відбутися в ході конденсації. Через те постконденсаційний відпал таких плівок при 500°C призводив до згасання механізму РІД та подальшої гомогенізації за механізмом ДПМ. При цьому виникала велика кількість границь S - подібної форми (рис.4 а). Зі збільшенням часу відпалу механізм ДПМ ставав переважним.

Співвідношення між механізмами РІД та ДПМ визначається мірою нерівноваги зеренної структури та температурою відпалу. Регулюючи структуру можливо утворювати сприятливі умови для проходження якого-небудь одного механізму гомогенізації. Так, якщо поперед конденсацією паладію вихідну плівку срібла відпалити при 500°C на протязі п'яти годин, то стабільність зеренної структури буде підвищена за рахунок рекристалізаційного усування дрібних та нерівноважних зерен. Саме так буде мінімізовано структурні стимули для проходження РІД. Дійсно, відпал такого двошарового зразка при 300°C призводить до гомогенізації переважно за механізмом ДПМ. Якщо сконденсувати паладій на невідпалену плівку срібла при $T_{\text{K}}^{\text{Pd}} = 20^{\circ}\text{C}$ та запроваджувати далі постконденсаційний відпал при 500°C , то головним механізмом гомогенізації стане РІД. Структурні дослідження показують, що у даному випадку йде інтенсивне поглинання дрібних зерен: вдосконалюється текстура (III), що характерно для рекристалізаційних процесів.

Різниця структурних умов проходження РІД та ДПМ призводить до того, що дифузійна стабільність плівок паладій/срібло при $T_{\text{B}} = 300^{\circ}\text{C}$ виявляється вищою у дрібнозернистих плівках, так як у них заважено вигібання границь, що гальмує ДПМ. При $T_{\text{B}} = 500^{\circ}\text{C}$ більш стабільними стають великозернисті плівки, так як у них менш активно проходять рекристалізаційні процеси I, співвідносно, послабується механізм РІД.

Цікаві результати було одержано при порівнянні швидкостей росту зерен в плівках чистого срібла та в двошарових плівках паладій/срібло ($T_{\text{K}}^{\text{Pd}} = 20^{\circ}\text{C}$). При температурі відпалу 300°C зростання зерен у двошаровому зразку йде швидше, ніж у чистому сріблі, що є свідомством ініціювання міграції границь срібла за рахунок дифузії паладію, то-б-то про механізм ДПМ. При $T_{\text{B}} = 500^{\circ}\text{C}$ становище змінюється - у чистому сріблі рост зерен йде більш інтенсивно, ніж у двошаровому зразку. Пояснюється це

тим, що основні процеси у даному випадку - рекристалізаційні, а насичення границь домішками, як відомо, може гальмувати рекристалізацію.

Слід помітити, що дифузійні експерименти виконувалися як на плівках, що знаходилися на підкладках, так і на вільних, відділених від підкладки зразках. Природно, що на вільних плівках дифузія, пов'язана з міграцією границь, йде значно швидше.

Описані експериментальні дані показують, що в двошарових полікристалічних плівках паладій/срібло можуть діяти декілька розрізнених механізмів гомогенізації, пов'язаних з дифузією по рухливим границям. Ці механізми можуть з'являтися водночас або ж змінювати один одного на протязі експерименту. При цьому рішучими факторами є розміри зерен та температура.

У п'ятій главі розглянуто структурні особливості ДПМ у полікристалічних плівках паладій/срібло. За вихідні були використані відділені від підкладки плівки срібла, котрі потім були відпалені при 500°C для стабілізації зернограничної структури та утворення сприятливих умов для переважного протікання ДПМ. Конденсація паладію запроваджувалася при $T_{\text{к}}^{\text{Pd}} = 300^{\circ}\text{C}$. Розмір зерен у двошарових плівках складав $200 + 2000$ нм. Постконденсаційний відпал запроваджувався при 300°C на протязі 30 хвилин.

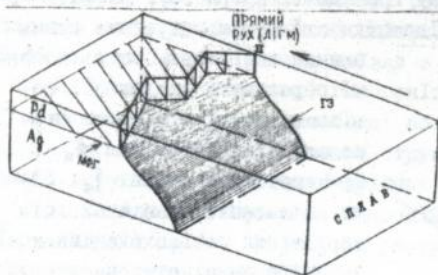
Велика кількість закономірностей ДПМ у тонких плівках співпадає з тими, котрі були встановлені на масивних зразках. Це міграція границь проти каплярних сил, міграція сусідніх ділянок границі у протилежних напрямках, переривчастий рух, фасетування границь вузлів збіжності, відсутність міграції границь вузлів збіжності з $\Sigma = 3$. Особливості ДПМ, специфічні що до тонкошарової пари паладій/срібло, обумовлені наявністю доволі щільної сітки висококутових границь та потрібних зернограничних вузлів, а також наявністю дислокацій невідповідності на міжфазній границі.

Пересування границь за механізмом ДПМ призводить до структурних змін, що показані на рис.5. Формування зони сльва за міжзеренною границею, що мігрує, веде до з'явлення нових міжзеренних границь, орієнтованих перпендикулярно до площини плівки. Вони розташовані з двох сторін сльва: там, де міжфазна границя почала мігрувати та там, де рух скінчився. Кінці дислокацій

невідповідності вихідної міжфазної границі утворюють на нових міжзеренних границях паладій/сплав вертикальні стінки. Міжзеренна границя срібло/сплав ϵ , як за правило, бездислокаційною і компенсація невідповідності ґраток проходить тут пружним засобом.



а)



б)

Рис.5. Схематичне зображення дефектної структури зразка поблизу мігруючої границі (а) та нахилу і фасетування границі при ДІПМ в зразку з дислокаційною міжфазною границею (б).

Ряд особливостей ДІПМ у вільних плівках паладій/срібло обумовлено наявністю сітки дислокацій невідповідності на міжфазних границях. Понад усе, в ході дифузійного руху висококутової границі скорочується площина міжфазних границь, тому міжфазні границі утворюють додаткову силу рекристалізаційного типу, яка прискорює ДІПМ. З цього приводу ДІПМ у двошарових плівках неминуче супроводжується деякою долею РЦД.

Дифузійно-інціпована міграція границь руйнує рівноважну зеренну структуру, яка формувалася при відшлії вихідної плівки срібла і для якої характерна мінімальна довжина границь та рівноважна конфігурація потрійних вузлів. В ході ДІПМ протяжність границь та їх довжина збільшуються, а потрійні вузли набувають нерівноважної конфігурації (рис.4 а). Це призводить до припинення ДІПМ. Після виснаження ДІПМ при 300°C в плівках вступають до дії процеси, котрі обумовлені капілярними силами і призводять до зворотнього руху границь. Зворотний рух йде так, що довжина границь зменшується, а потрійні вузли перебудовуються до більш рівноважних конфігурацій.

Характерною деталлю ДПМ у вільних плівках паладію/срібло є перебудова поверхні міжзеренної границі з вертикального положення (рис.5 а) до нахиленого (рис.5 б). Нахил виникає тому, що верхній край висококутової границі, суміжний з плівкою паладію, пересувається швидше за нижній, який виходить на вільну поверхню срібла. Особливість верхнього краю складається в тому, що тут розташовані зернограничні дислокації невідповідності. Вони орієнтовані вертикально, то-б-то паралельно дифузійним потокам, тому можуть призводити до прискорення зернограничної дифузії за рахунок ефекта дислокаційної трубкової дифузії, що призведе до прискорення ДПМ.

Ефект трубкової дифузії по зернограничним дислокаціям невідповідності може призвести до появи додаткових сил, що діють на висококутову міжфазну границю (1 на рис.6). Дифузія срібла вздовж дислокацій невідповідності супроводжується виник-

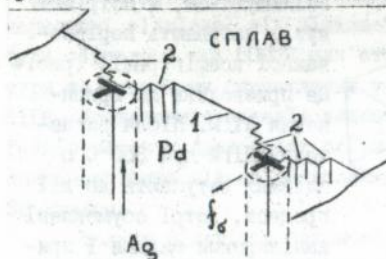


Рис.6. Схема зміщення дислокаційної границі при зернограничній дифузії.

ненням напружень, котрі повинні пересувати дислокації невідповідності в бік чистого паладію під дією сил f_{σ} . При достатній величині f_{σ} біля дислокацій може проходити зародження бездислокаційних зернограничних ступеньок (2 на рис.6), котрі забезпечують прискорену міграцію границі. На користь пересування границі за допомогою бездислокаційних ступеньок говорять

вимірювання швидкості міграції границь, яка при 300°C складала ~ 10 нм/с. Механізм дифузійного пересування дислокаційних ступеньок такої швидкості не забезпечує. Електронномікроскопічні спостереження показують, що гетеродифузія призводить до міграції не тільки висококутових границь, а й границь з дислокацій невідповідності, які не вміщують висококутової складової і орієнтовані паралельно дифузійним потокам. Для дислокаційних границь, що мігрують, характерним є ламаний профіль, то-б-то фасетування за низькоіндексними площинами. Підсумовуючи, можна ввести уявлення про дифузійно-ініційовану міграцію границь з дислокацій невідповідності.

Загальні висновки по роботі

1. Показано, що в плівках паладій/срібло з широким спектром зерен за розміром (200 + 2000 нм) та різними за структурою міжфазними границями можуть проходити водночас або послідовно декілька видів гомогенізації, пов'язаної з рухливими границями: часткова (по площині зерен) гомогенізація за механізмом ДПМ та РІД, повна гомогенізація у межах дрібнодисперсної складової.

2. Визначені температури переважного протікання в плівках паладій/срібло гомогенізації за механізмом ДПМ (300°C) та РІД (500°C). Після виснаження ДПМ при 300°C в плівках поширюються процеси рекристалізаційного типу, котрі призводять до зворотнього руху границь.

3. В полікристалічних плівках потрібні зернограничні вузли гальмують ДПМ, тому при температурі реалізації ДПМ підвищену стабільність мають дрібнозернисті плівки. При температурі реалізації РІД більш стабільними стають плівки з великим зерном.

4. Повна (за площиною) гомогенізація дрібнодисперсної складової може проходити двома засобами: по механізму РІД з поглинанням дрібних зерен великими та шляхом структурної та субструктурної активації дифузії з збереженням дрібних зерен.

5. Знайдено руйнування одноорієнтаційної структури (III) плівок паладій/срібло за рахунок росту дрібних зерен інорідної орієнтировки за механізмом ДПМ.

6. В монокристалічних плівках з вихідною ноніусною структурою дифузійно змішування проходить швидше при наявності дислокацій невідповідності. В ході конденсації паладію на срібло при 500°C проходить формування тришарових структур (з прошарком твердого розчину, обмеженого сітками дислокацій невідповідності), які відрізняються підвищеною дифузійною стабільністю.

7. Дифузійно-ініційована міграція багатокутових границь, які вміщують дислокації невідповідності, проходить з більшою швидкістю, ніж бездислокаційних. міжфазні границі утворюють додаткову силу рекристалізаційного типу, яка прискорює ДПМ. Зроблено припущення, що найбільш можливий структурний механізм ДПМ складається з руху бездислокаційних зернограничних ступеньок, генерація яких проходить у місці контакту міжфазної та висококутової границь, а також біля зернограничних дислокацій невідповідності.

8. В плівковій системі паладій/срібло виявляються конденсаційно-стимульовані ефекти, які раніше спостерігали у плівках золото/срібло.

Основні результати дисертації викладені в роботах:

1. Гладких А.Н., Карповский М.В., Клименко В.Н. Эволюция дислокационной структуры при гетеродиффузии в двухслойных плёнках палладий/серебро // Тезисы докл. Всесоюзной конф. по формированию металлических конденсатов. Харьков, 1990 - с. II2.
2. Гладких А.Н., Карповский М.В., Клименко В.Н. Диффузионные процессы в поликристаллической пленочной системе палладий/серебро // Там же - с. II3.
3. Kosevich V.M., Klimenko V.N. et al. Correlation of the diffusion and migration of grain boundaries in thin Pd-Ag films. // International Conference on diffusion and defects in solids. USSR-1991 - p.46.
4. Косевич В.М., Клименко В.Н. и др. Поверхность роста как генератор вакансий в условиях вакуумной конденсации // В сб. "Рост кристаллов" т. I9 - 1991 - с. 22 - 39.
5. Косевич В.М., Клименко В.Н. Рост зёрен, сопровождаемый гомогенизацией в монокристаллических плёнках палладий/серебро // Тезисы докл. VIII Всесоюзной конф. по росту кристаллов. Харьков - 1992 - с. 6I - 62.
6. Косевич В.М., Клименко В.Н. Эффекты "холодной" гомогенизации в плёнках // Матеріали доповідей У Української конференції "Фізика і технологія плівок складних напівпровідників" Ужгород - 1992 - с. 23 - 25.

Список цитованої літератури

1. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С., Парицкая Л.И. "Холодная" гомогенизация при взаимной диффузии в дисперсных средах // ФММ - 1982. - т. 51, № I - с. 137 - 143.
2. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких плёнках. - М.: Металлургия, 1988 - 326 с.
3. Hirt J.P. On the movement of interface dislocations during diffusion - In "Single Crystal Films" /ed by Francombe M.H. and Sato H. - Oxford etc.: Pergamon Press. - 1964 - p.173-176
4. Косевич В.М., Космачев С.М., Карповский М.В., Клименко В.Н., Дудкин В.А. Диффузия в двухслойных плёнках золото-серебро, развивающаяся в ходе конденсации. - Поверхность (физика, химия, механика) - 1987. - № I, - с. III - III6.

Підп. до друку 31.03.93. Формат 60×84¹/₁₆. Папір. друк. Друк офсетний.
Умовн.-друк. арк. 40 Умовн. фарбо-відб. 139 Облік.-вид. арк. 40.
Тираж 100 прим. Зам. № 1070. Безплатно.

Харківське орендне поліграфічне підприємство.
310093, Харків, вул. Свердлова, 115.

465066

AB 27.149