

на правах рукопису

Панарина Ірина Кріївна

РОЛЬ ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ В ФОРМУВАННІ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
РЕЗИСТИВНИХ ТОВСТОПЛІВКОВИХ КОМПЮЗИЦІЯ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ  $BaV_6-LaV_6$ .

спеціальність 01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00739720 (S)

AB 35.946

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства НАН України

Науковий керівник: доктор технічних наук  
Рудь В. М.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,  
Попов В. І.

кандидат фізико-математичних наук  
Онопрієнко А. А.

Провідна організація: Інститут фізики НАН України,  
м. Київ

Захист відбудеться " 11 " грудня 1996 р. о 14.00 год  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.88.03 в Інституті  
проблем матеріалознавства НАН України (Київ, вул. Крижанівського 3)

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Інституту  
проблем матеріалознавства НАН України.

Автореферат розіслано " 1 " листопада 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

К. В. Падерно

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Реактивні товстоплівкові композиції являють собою скляну матрицю з розподіленими в ній частинками струмопровідної фази. Для такої структури резистивної плівки характерним є досить складний, нетривіальний механізм електропровідності, оскільки лінії струму проходять по ділянках, електричні властивості яких різко відрізняються. Особливий науковий інтерес представляє вивчення взаємозв'язку електрофізичних властивостей композицій подібних структур із термічними коефіцієнтами лінійного розширення (ТКЛР) компонентів. Раніше вплив цього фактору на електричний опір і температурний коефіцієнт опору (ТКО) пов'язували, як правило, із аміною площі контакту між частинками струмопровідної фази, що дотикаються. Однак, більшість композицій на основі неблагородних металів мають матричну структуру, коли частинки струмопровідної фази розділені прошарками скла різної товщини. Вплив розузгодження термічних коефіцієнтів лінійного розширення фаз на властивості і механізм електропровідності реактивних товстоплівкових композицій з матричною структурою практично не вивчався.

Вибір теми дослідження обумовлений необхідністю розробки реактивних товстоплівкових композицій на основі дешевих та доступних матеріалів, а також пошуком шляхів керування властивостями композицій, зменшення їх ТКО і підвищення стабільності параметрів в умовах довготривалої експлуатації.

Об'єктами досліджень стали перспективні резистивні композиції на основі гексаборидів системи  $BaB_6 - LaB_6$ , для яких притаманне необхідне поєднання фізичних, хімічних і експлуатаційних властивостей. Сплави  $BaB_6 - LaB_6$  викликають особливий інтерес, оскільки містять в собі гексабориди різної валентності, що дозволяє в рамках однієї системи плавно змінювати концентрацію валентних електронів, керуючи таким чином електричними властивостями струмопровідної фази, а, отже, і композицій.

Гексабориди системи  $BaB_6 - LaB_6$ , що використовувались в якості струмопровідної фази, добре зарекомендували себе у поєднанні із свинцевоборосилікатним склом. ТКЛР сплавляючого вар'ювався шляхом введення в склад вихідного скла домішок оксиду бору. Варто відзначити, що вибір складу нового скла із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей ускладнений відсутністю фундаментальних

досліджень залежності властивостей безлужного свинцевоборосилікатного скла від його хімічного складу. Тому доцільно було виконати комплексне дослідження властивостей отриманих склоз'ягуючих, що також зробить внесок в розробку основ проектування складу скла для паст товстоплівкової технології.

Актуальність даної науково-дослідницької роботи обумовлена необхідністю наближення до розв'язання загальної задачі про пошук шляхів керування електрофізичними властивостями товстоплівкових композицій.

Мета та задачі дослідження: з допомогою комплексного вивчення структури, електрофізичних, термічних, пружних властивостей встановити характер залежності електрофізичних характеристик резистивних товстоплівкових композицій від співвідношення термічних коефіцієнтів лінійного розширення компонентів півки, розробити модель механізму електропровідності, що враховує вплив залишкових напруг, в композиціях з матричною структурою, прикладом чого є товсті півки на основі системи  $BaV_6$ - $LaV_6$ .

До основних задач дослідження відносяться:

- отримання і комплексне дослідження склоз'ягуючих з різними термічними коефіцієнтами лінійного розширення, але близьких за хімічним складом і електричними, механічними, реологічними властивостями;

- а'ясування закономірностей впливу термічного розширення і інших фізичних властивостей компонентів композицій, режимів термообробки, складу на структуроутворення і електрофізичні властивості півок;

- визначення природи і характеру розподілу напруг в діелектричній матриці і струмопровідних частинках з врахуванням впливу підкладки;

- визначення температурної залежності середньої товщини діелектричного прошарку між сусідніми частинками, який є потенціальним бар'єром для носіїв струму і визначає механізм електропровідності в композиціях;

- аналіз причин зміни електрофізичних властивостей товстоплівкових композицій під дією термічних напруг і впливу цих напруг на механізм електропровідності композицій.

Наукова новизна. Вперше вивчено вплив співвідношення ТКЛР компонентів товстоплівкових композицій на основі  $BaV_6$ - $LaV_6$  на їх

електрофізичні властивості; визначено пріоритетність факторів, що впливають на електропровідність та ТКО композиції.

Отримані нові експериментальні дані про властивості маловивченого безлужного свинцевоборосилікатного скла, що містить від 6 до 32 % мол.  $B_2O_3$ .

Вперше розглянуто загальний вплив фізичних властивостей струмопровідної фази і склоз'яуючого, температури термообробки і внутрішніх напруг на характер розподілу частинок в діелектричній матриці і товщину діелектричного прошарку, який є одним із основних структурних елементів з точки зору електропровідності.

Запропоновано метод оцінки зміни середньої товщини діелектричного прошарку між частинками в залежності від температури з врахуванням впливу підкладки.

На основі комплексного вивчення широкого кола об'єктів побудована фізично обґрунтована модель взаємозв'язку ТКЛР компонентів з електрофізичними властивостями композицій, що враховує структурні особливості товстих плівок і рівень інжекції носіїв із струмопровідної фази в діелектричний прошарок під дією контактної різниці потенціалів на міжфазних границях. Показано, що при розузгодженні ТКЛР компонентів вирішальну роль у визначенні електропровідності композиції відіграють густина міжфазного контактування і властивості склоз'яуючого під тиском.

#### Основні наукові положення, що виносяться на захист.

1. Фізичні механізми впливу залишкових напруг, що виникають у процесі термообробки, на електрофізичні властивості резистивних товстоплівкових композицій на основі системи  $BaB_6$ - $LaB_6$ .
2. Модель формування напруженого стану, який виникає внаслідок розузгодження коефіцієнтів термічного розширення компонентів, в структурних фрагментах резистивних товстоплівкових композицій з матричною структурою.
3. В резистивних товстоплівкових композиціях на основі системи  $BaB_6$ - $LaB_6$  залишкові напруги, що обумовлені розузгодженням температурних коефіцієнтів лінійного розширення і модулів пружності компонентів, призводять до зменшення електроопору композицій і збільшення їх температурного коефіцієнта опору в порівнянні з ненапруженим станом, що пояснюється змінами як характеру міжфазного контакту, так і властивостей діелектричної матриці в прошарках між провідними частинками.

Наукова і практична цінність роботи. Встановлені залежності зміни електрофізичних властивостей композицій на основі  $BaB_6$ - $LaB_6$  важливі для розуміння фізичної природи впливу залишкових напруг на процес електропровідності в композиціях з матричною структурою.

Методика розрахунку температурної зміни середньої товщини діелектричного прошарку між струмопровідними частинками під дією внутрішніх напруг дозволяє прогнозувати зміну структурних параметрів композиції і визначальний механізм електропровідності.

Розроблена модель механізму електропровідності резистивних товстоплівкових композицій з матричною структурою на основі системи  $BaB_6$ - $LaB_6$  дозволяє визначити основні напрямки розробки нового складу паст для товстоплівкових технологій на основі дешевих та доступних матеріалів і прогнозувати їх властивості.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: I Російсько-Китайському симпозіумі "Актуальные проблемы современного материаловедения" (Томськ, 1992), XIII науковотехнічній нараді "Новые материалы для микроэлектроники на основе тугоплавких соединений" (Юрмала, 1992), VI науковому семінарі "Методы получения, физико-химические свойства и применение боридов и сплавов на их основе" (Черкаси, 1993), XII науковому семінарі "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов" (Херсон, 1993), XIII науковому семінарі "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и сплавов" (Донецьк, 1994), XV науково-технічній нараді "Новые материалы для микроэлектроники на основе тугоплавких соединений" (Туапсе, 1994),

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 7 робіт, перелік яких подано у кінці автореферату.

Особистий внесок автора:

- отримане свинцевоборосилікатне скло з різним вмістом оксиду бора і досліджені його фізичні властивості як скла зав'язуючого для товстоплівкових композицій;

- виготовлені резистивні товсті плівки на основі  $BaB_6$ - $LaB_6$  і свинцевоборосилікатного скла;

- досліджені електрофізичні властивості і мікроструктура резистивних композицій;

- встановлено взаємозв'язок між термічним розширенням провідної і діелектричної фаз і електрофізичними властивостями товстоплівкових композицій на основі  $BaB_6$ - $LaB_6$ ;

- запропонована модель формування залишкових напруг в композиції з матричною структурою;

- розроблено метод, який дозволяє розрахувати температурні зміни середньої товщини діелектричного прошарку під дією внутрішніх напруг, що виникають у плівці;

- запропоновано механізм електропровідності в резистивних товстоплівкових композиціях на основі  $BaV_6$ - $LaV_6$ .

В колективних публікаціях автору належать матеріали, які відповідають тезам та висновкам, викладеним у даному авторефераті та винесеним на захист. Основні результати дисертації є новими.

Об'єктами досліджень були товсті резистивні плівки на основі системи  $BaV_6$ - $LaV_6$  і 40-60 % мас. свинцевоборосилікатного скла, отримані методом трафаретного друку, які пройшли термообробку на повітрі в інтервалі температур 1093-1143 К.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Роботу викладено на 154 сторінках, вона має 32 рисунки, 20 таблиць та список літератури із 143 найменувань.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтовані актуальність теми та вибір об'єктів дослідження, сформульовані мета і задачі роботи, визначені основні положення, що виносяться на захист.

У першому розділі виконано огляд основних теоретичних і експериментальних робіт, присвячених дослідженню властивостей найбільш перспективних, з практичної точки зору, резистивних товстоплівкових композицій. Вказані головні відмінності в структурі та властивостях існуючих в даний час товстих плівок. Наведені в літературі результати досліджень свідчать про складність інтерпретації властивостей резистивних товстих плівок (РТП), котрі визначаються, головним чином, структурою і фазовим складом отримуваних композицій. Дані про дослідження взаємозв'язку між електрофізичними властивостями РТП з матричною структурою (коли частинки струмопровідної фази розмежовані товстими діелектричними прошарками) і термічним розширенням компонентів в літературі практично відсутні. Подано аналіз запропонованого в літературі інжекційного механізму електропровідності перспективних РТП на основі сплавів  $BaV_6$ - $LaV_6$ , в рамках якого знаходить

просте якісне пояснення поведінка електрофізичних параметрів цих композицій.

В розділі висвітлені особливості фізико-хімічних властивостей гексаборидів лужно- і рідкоземельних металів, розглянута перспективність їх використання в якості струмопровідної фази резистивних товстоплівкових композицій. Наведені основні результати досліджень РТП на основі твердих розчинів гексаборидів  $BaB_6$ - $LaB_6$  і свинцево-боросилікатного скла.

У другому розділі викладені методики експерименту, подано опис методів отримання і атестації об'єктів досліджень.

Гексабориди системи  $BaB_6$ - $LaB_6$  були отримані методом високотемпературного відновлення у вакуумі суміші вуглекислого барію і оксиду лантану бором. Наявність домішок в синтезованих матеріалах і співвідношення Ba, La і B визначали рентгенофазовим, хімічним і спектральним аналізом. Розмір частинок і усереднена питома поверхня гексаборидів контролювались з допомогою лазерного аналізатора PRO-7000 японської фірми CEICIN. Об'ємні зразки гексаборидів отримані методом гарячого пресування.

Температурні коефіцієнти лінійного розширення (ТКЛР) гексаборидів та використововуваного скла виміряні на кварцевому дилатометрі Стрелкова в температурному інтервалі від 293 К до точки початку розм'якшення скла. Модуль пружності скла визначали за оригінальною методикою - на основі діаграми входження алмазного індентора. Температурна залежність електроопору виміряна трьохелектродним методом в температурному інтервалі 393-573 К. Показник заломлення скла досліджували імерсійним методом. Спектри поглинання і відбиття в діалізонах 400-1600  $cm^{-1}$  отримані на спектрофотометрі UR-20. Виготовлення резистивних товстих плівок здійснювалось методом трафаретного друку з наступною термообробкою на повітрі в діалізонах 1073-1143К.

Вимірювання електроопору, температурного коефіцієнта опору (ТКО) товстоплівкових композицій, крайового кута змочування скла провідної фази виконувались за стандартними методиками. Фазовий склад продуктів окислення порошків гексаборидів і зміна складу склозв'язуючого в процесі термообробки визначались за допомогою кристалографічного методу в прохідному поляризованому світлі на мікроскопі ММ-8 із застосуванням набору імерсійних рідин. Металографічні дослідження композицій виконані з допомогою оптичного мікроскопа "Neofot-2". Межа розділу фаз вивчалась за допомогою елек-

тронного мікроскопу.

Третій розділ присвячений аналізу результатів дослідження властивостей отриманих свинцевоборосилікатних зв'язуючих і резистивних товстоплівкових композицій на основі  $BaV_6$ - $LaV_6$  в залежності від співвідношення термічних коефіцієнтів лінійного розширення компонентів.

Дослідження властивостей склозв'язуючих.

Для розв'язання поставленого завдання необхідно було отримати склозв'язуючі з різними ТКЛР, але котрі близькі за хімічним складом та електричними, механічними, реологічними властивостями. Тому в роботі був вивчений вплив домішок різних оксидів на властивості традиційно використовуваного свинцевоборосилікатного скла. Найбільш вдалим виявилось скло з домішками оксиду бора: помітно змінювався ТКЛР скла і в незначній мірі, що дуже важливо для товстих плівок, його опір. Вплив домішок оксиду бора на властивості вихідного свинцевоборосилікатного скла подано в таблиці.

Таблиця. Властивості свинцевоборосилікатного скла.

Вміст $B_2O_3$ у склі, % мол.	ТКЛР <sup>*</sup> $\times 10^7$ , °C <sup>-1</sup>	Густи- на $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Темпе- ратура склу- вання, °C	Показ- ник залом- лення	Модуль пруж- ності, ГПа	*Енер- гія акти- вації, $E_a$ , eV	*Енер- гія акти- вації, $E_a'$ , eV
6,60	73	3,82	605	1,671	86,49	1,07	1,64
9,46	70	3,76	596	1,670	91,00	1,07	1,65
12,20	68	3,66	584	1,669	104,92	1,06	1,67
15,62	63	3,61	580	1,656	119,53	1,07	1,68
20,13	62	3,53	578	1,650	127,08	1,07	1,69
23,55	60	3,36	570	1,636	131,10	1,07	1,69
28,50	57	3,30	564	1,623	135,62	1,06	1,69
30,25	60	3,42	568	1,635	129,63	1,06	1,67
32,50	65	3,55	580	1,645	98,45	1,07	1,64

\*  $E_a$  - енергія активації електропровідності що розраховувалась за ре- сультатами температурної зміни електроопору;  $E_a'$  - енергія активації електропровідності, що розраховувалась із спектрів поглинання скла.

Із збільшенням вмісту  $B_2O_3$  до 28,5 % мол. ТКЛР, густина скла, показник заломлення, температура склування зменшуються, а модуль пружності збільшується. За результатами вимірювань температурної залежності електроопору і краю поглинання в ІЧ-області спектру збільшення вмісту оксиду бора практично не змінює енергію активації електропровідності скла. При досягненні вмісту оксиду бора 28,5 % мол. спостерігається екстремум на концентраційних залежностях "власивість - кількість  $B_2O_3$ ": ТКЛР, густина, показник заломлення, температура склування починають зростати, а мікротвердість і модуль пружності - зменшуватись. Спостережуваний ефект обумовлений відомою в літературі "борною аномалією" - зміною структурного стану бора у склі.

Дослідження скла в ІЧ-області показало наявність боратів барія, висококремнеземистих силікатів свинцю і високосвинцевих сполук. Борний ангідрид і борати свинцю відсутні.

Таким чином, на основі традиційно використовуваного свинцевоборосилікатного скла були отримані склозв'язуючі, близькі за хімічним складом і електропровідністю до вихідного скла, але з різними ТКЛР. Використання їх в якості діелектричної фази дозволило вивчити вплив розузгодження ТКЛР компонентів на електрофізичні властивості товстоплівкових композицій на основі  $BaB_6$ - $LaB_6$ .

#### Мікроструктурні дослідження товстоплівкових композицій.

Металографічні дослідження РТП показали, що досліджені композиції являють собою скляну матрицю з розподіленими в ній частинками провідної фази  $BaB_6$ - $LaB_6$ . Встановлено, що оптимальний вміст склозв'язуючого в композиції складає 40-60 % мас. для досліджуваного скла і всіх складів гексаборидів. Отримана при цьому структура РТП відноситься до структур з товстими (понад 30 нм) діелектричними прошарками між провідними частинками. Композиції з вмістом склозв'язуючого понад 60 % мас. не проводять електричний струм.

У випадку незначного (менше 40 % мас.) вмісту склозв'язуючого в композиції скла недостатнє для повного змочування частинок провідної фази, півки отримуються пористими і нестабільними.

Сприяє кращому змочуванню власне окислення гексаборидів, оскільки продуктом окислення є аморфне скло із вмістом барію. Найбільше окислення притаманне складам  $Ba_{0,76}La_{0,24}B_6$ ,  $BaB_6$ , найменше -  $LaB_6$  (плівкам на основі  $LaB_6$  притаманна висока

пористість).

Підвищення температури термообробки композицій від 1093 до 1143 К призводить також до кращого змочування провідної фази і утворення мікроструктури з більш рівномірним розподілом частинок гексаборидів, меншим опором РТП і їх більшою стабільністю. Подальше підвищення температури термообробки веде до розчинення провідної фази у склі.

Більш легкоплавкому склу (з вмістом  $B_2O_3$  28,5 мол. %) притаманна найкраща здатність до змочування. Металографічні дослідження показали, що для композицій, в приготуванні яких використовується скло із вмістом оксиду бора 28,5 % мол., характерним є найбільш рівномірний розподіл частинок провідної фази в діелектричній матриці і найкращий контакт між частинками гексабориду і склом.

#### Властивості композицій на основі $BaB_6$ - $LaB_6$ .

З точки зору електричного контактування, сусідні частинки провідної фази розділені одна від одної потенціальним бар'єром навіть у випадку їх дотику, оскільки температура термообробки плівок значно нижча за температури спікання боридних фаз. В процесі термообробки поверхня гексаборидів окислюється, і, навіть у випадку відсутності склазв'язуючого і безпосереднього дотику частинок провідної фази, проходження струму пов'язане з подоланням потенціальних бар'єрів між сусідніми частинками. Висота потенціальних бар'єрів для носіїв струму безпосередньо пов'язана з товщиною скляних прошарків між частинками провідної фази, тобто із вмістом скла, режимами термообробки композицій і характером міжфазного контактування.

Встановлено, що збільшення вмісту склазв'язуючого від 40 до 60 % мас. призводить до зростання електричного опору композицій. Збільшення температури термообробки від 1093 до 1143 К веде до зменшення електроопору, що обумовлено покращенням контакту на міжфазній границі.

Використання легкоплавкого скла приводить до більш рівномірного розподілу частинок провідної фази. Композиції отримуються консолідованими, з хорошим контактом між частинками і матрицею, що повинно сприяти зменшенню електроопору РТП. Однак, аналіз результатів дослідження електроопору товстих плівок вказує на протиріччя: для композицій будь-якого складу заміна вихідного скла на більш легкоплавке склазв'язуюче (з більшим вмістом  $B_2O_3$ ) приводить не до зменшення опору, а до його зростання, із максимумом, що відповідає

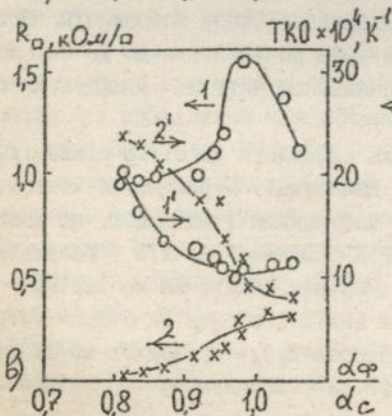
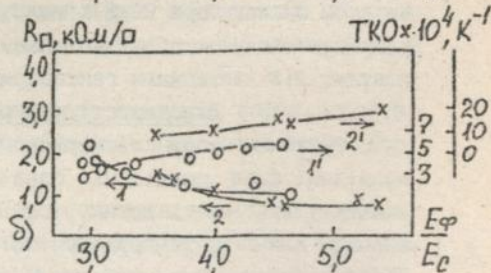
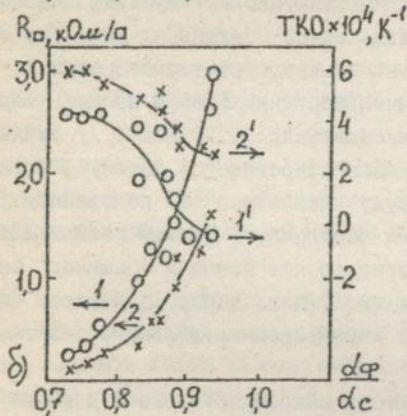
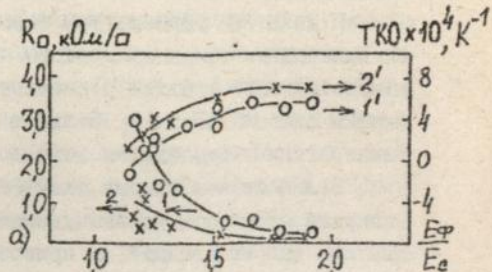
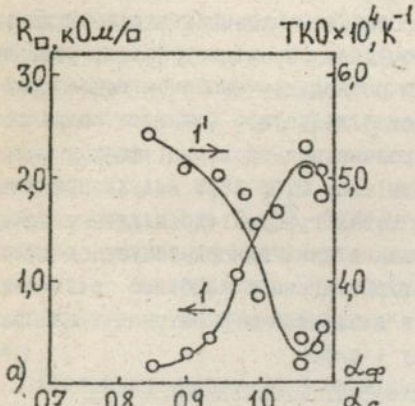


Рис. 2. Залежність електроопору  $R_{\square}$  (1,2) і температурного коефіцієнта опору ( $1', 2'$ ) композицій від співвідношення модулів пружності провідної  $E_{\phi}$  і діелектричної  $E_{\epsilon}$  фази. Термообробка при 1123К (1,1') і 1143К (2,2').

а)  $Ba_{0.76}La_{0.24}B_6 + 50\%$  скла;  
 б) ( $1, 1'$ ) -  $BaB_6 + 50\%$  скла; ( $2, 2'$ ) -  $LaB_6 + 50\%$  скла.

← Рис. 1. Залежність електроопору  $R_{\square}$  (1,2) і температурного коефіцієнта опору ( $1', 2'$ ) композицій від співвідношення ТКЛР провідної  $\Delta\phi$  і діелектричної  $\Delta\epsilon$  фази. Термообробка при 1123К (1,1') і 1143К (2,2').

а)  $BaB_6 + 40\%$  скла;  
 б)  $Ba_{0.76}La_{0.24}B_6 + 50\%$  скла;  
 в)  $LaB_6 + 50\%$  скла.

вмісту  $V_2O_5$  23,6-30,3 % мол. Встановлено, що розузгодження ТКЛР провідної і діелектричної фаз, котре веде до виникнення залишкових напруг, в більшій мірі визначає електрофізичні властивості композицій, ніж фактор змочування гексабориду рідким склом.

Залежність електричного опору  $R_{\square}$  і ТКО від величини розузгодження ТКЛР компонентів показано на рис. 1. Для кожного складу РТП та різних температурах їх термообробки чітко прослідковується закономірність до зменшення ТКО і зростання електроопору  $R_{\square}$  при прямуванні  $d_f/d_c$  до одиниці, причому з обох боків розузгодження ТКЛР.

Величина залишкових напруг, що виникають у плівці в процесі термообробки, залежить не тільки від розузгодження ТКЛР, але й і від співвідношення модулів пружності компонентів. Залежності  $R_{\square} \left( \frac{E_f}{E_c} \right)$  і  $TКО \left( \frac{E_f}{E_c} \right)$  (рис. 2) аналогічні до  $R_{\square} \left( \frac{d_{sp}}{d_c} \right)$  і  $TКО \left( \frac{d_{sp}}{d_c} \right)$ .

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) РТП являють собою лінійні залежності. Незалежність питомого електроопору  $\rho$  плівок від напруженості електричного поля свідчить про відсутність польової інжекції носіїв струму із частинок провідної фази в скляні прошарки. ВАХ, виміряні під тиском  $10^6 \div 10^9$  Па, також лінійні, що свідчить про відсутність польової інжекції.

В четвертому розділі розглянуто механізм виникнення залишкових напруг при охолодженні композиції після термообробки і визначено характер їх розподілу в сусідніх елементах частинки і матриці (рис. 3). Враховуючи, що теорія пружності дає точний розв'язок для напруг в матриці із сферичною порожниною, яка рівномірно навантажена внутріш-

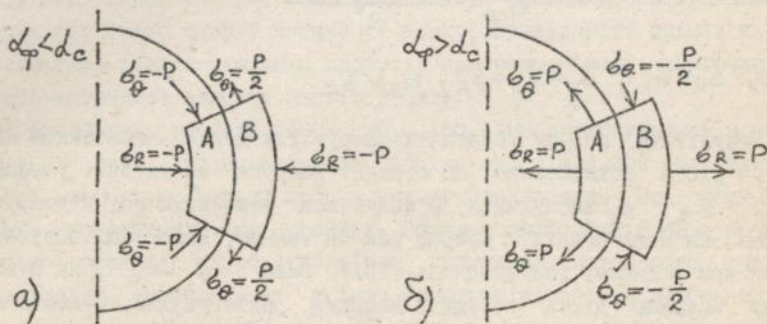


Рис. 3. Напружений стан в сусідніх елементах частинки А і матриці В ( $\sigma_{\theta}$  мають напрямок перпендикулярний до площини малюнка і співпадають за знаком із  $\sigma_{\theta}$ ).

нім тиском  $P$ :

$$\sigma_R = P \frac{R^3}{r^3}, \quad (1)$$

$$\sigma_\varphi = \sigma_\theta = -P \frac{R^3}{2r^3}, \quad (2)$$

де  $\sigma_R$  - радіальні напруги,  $\sigma_\varphi, \sigma_\theta$  - кругові напруги,  $R$  - радіус сфери для порожнини,  $r$  - координата, було показано, що в діелектричному прошарку між частинками зберігається співвідношення:

$$\sigma_R = -2\sigma_\varphi = -2\sigma_\theta \quad (3)$$

Міжфазний тиск  $P$  в композиції підпорядковується залежності:

$$dP = (\alpha_\varphi E_\varphi - \alpha_c E_c) dT, \quad (4)$$

де  $\alpha_\varphi, \alpha_c$  - ТКЛР провідної і діелектричної фази,  $E_\varphi$  і  $E_c$  - їх модулі пружності,  $dT$  - температурний інтервал. Крім напруг, обумовлених розузгодженням ТКЛР компонентів, в композиції виникають напруги  $\sigma_k$ , викликані нерівністю ТКЛР підкладки і плівки. Для елементів об'єму, розміщених на позадвожній осі прошарку паралельно до підкладки (така орієнтація є репрезентативною при розгляді електричних властивостей композиції), середні напруги, що виникають у матриці, дорівнюють:

$$\sigma_{cp} = \frac{\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z}{3} \quad (5)$$

де  $\sigma_x = \sigma_R + \sigma_k$ ,  $\sigma_y = \sigma_R + \sigma_k$ ,  $\sigma_z = \sigma_\theta$

Результати оцінки середніх напруг для деяких композицій наведені на рис. 4. Встановлено, що середні напруги в матриці у випадку

$\alpha_\varphi > \alpha_c$  є стискуючими, з'являється тенденція до відшарування фаз на межі розділу, котра, так чи інакше, може реалізовуватись тільки при великому розузгодженні ТКЛР. Якщо  $\alpha_\varphi < \alpha_c$ , на діелектричну матрицю діють середні напруги розтягування, а контакт на міжфазній границі ущільнюється. Аналіз експериментальних результатів дозволив встановити головні фактори впливу розузгодження ТКЛР компонентів на електрофізичні властивості композиції:

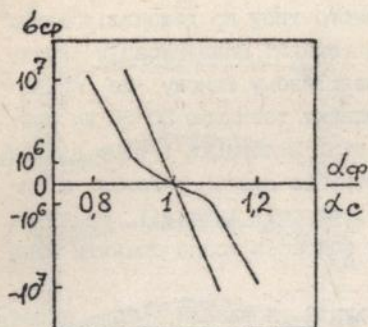


Рис. 4. Залежність середніх напруг  $U_{\text{ср}}$  в матриці від співвідношення ТКЛР фаза : 1 - композиції на основі  $\text{BaV}_6$ ; 2 - композиції на основі  $\text{LaV}_6$ .

- зміна під дією внутрішніх напруг середньої товщини діелектричного прошарку між провідними частинками;
- зміна площі контактування на межі розділу "провідна фаза - скло";
- зміна властивостей компонентів композиції під дією напруг стискування і розтягування.

Для того, щоб оцінити внесок першого фактору в електропровідність композиції запропоновано метод, котрий дозволяє визначити зміну середньої товщини діелектричного прошарку під дією залишкових напруг:

$$\Delta = \Delta_0 \left[ 1 + \alpha_c \left( \frac{d_{cp}}{\alpha_c E_c} E_{cp} - 1 \right) (T - T_0) \right], \quad (6)$$

де  $\Delta$  і  $\Delta_0$  - середня товщина діелектричного прошарку при температурах  $T$  і  $T_0$ .

Розрахунки показали, зміна середньої товщини прошарку не перевищує 0,1 % і не може помітно впливати на електропровідність півки. В досліджуваних композиціях на основі  $\text{BaV}_6$ - $\text{LaV}_6$  середня товщина прошарку перевищує 30 нм, що свідчить про неможливість тунелювання. Відсутність зміни енергії активації електропровідності скла<sup>в</sup> узючких у результаті фізико-хімічних процесів при термообробці виключає можливість активації власних носіїв у склі.

Гексабориди системи  $\text{BaV}_6$ - $\text{LaV}_6$ , що використовувались в якості провідної фази, зарекомендували себе як матеріали для емісійних катодів і мають дуже низьку роботу виходу електронів. При контактній різниці потенціалів на границі "фаза - скло" 2-2,5 еВ і кривизні міжфазної границі, котра відповідає частинкам мікронного розміру, концентрація інжегованих у скло електронів поблизу міжфазної границі складає величину  $10^{17}$ - $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, тобто вона є порівнянню з характерною для скла густиною електронних пасток. При такій високій концентрації інжегованих носіїв рівень Фермі досягає краю рухливості,

забезпечуючи у склі рухливість металевого типу по делокалізованих станах. По мірі віддалення від міжфазної границі концентрація інжекттованих електронів зменшується по експоненційному закону. Це приводить до того, що в середній частині прошарку товщиною 30-50 нм концентрація інжекттованих електронів менша на 1-2 порядки і тому для їх перенесення по делокалізованих станах потрібна певна енергія активації, хоча і значно менша, ніж у відсутності інжекції. Вплив на електропровідність композиції двох інших факторів можна оцінити лише якісно.

Мікроструктурні дослідження композицій показали, що неперервність міжфазних границь не ідеальна через утворення мікропустот при амочуванні провідної фази рідким склом у процесі термосробки. Ущільнення контакту на границі розділу фаз при  $\alpha_{\text{ф}} < \alpha_{\text{с}}$  приводить до фактичного збільшення ефективного перерізу контакту. При цьому на межі розділу фаз знижується потенціальний бар'єр і зменшується енергія активації його подолання, розширюються канали для інжекції в прошарок носіїв струму і збільшується їх концентрація. Підвищення рівня Фермі в результаті збільшення концентрації електронів в прошарку веде до розширення приконтактних областей із зонним механізмом електропровідності і зменшення ширини та висоти потенціального бар'єру. На рис. 5 цей механізм проілюстрований переходом від схеми а) до схеми б). Електричний опір таких композицій ( $\alpha_{\text{ф}} < \alpha_{\text{с}}$ ) менший, а ТКО більший, ніж у композицій з рівними ТКЛР фаз. В граничному випадку можливий безактиваційний механізм подолання електронами скляного прошарку (схема в). Розглядаючи вплив на механізм електропровідності композицій зміни властивостей компонентів під дією напруг стискування і розтягування, варто відмітити, що електричний опір товстоплівкової композиції в цілому визначає не стільки провідна фаза, скільки діелектричний прошарок, хоча його середня товщина на порядок менша діаметру частинок. Саме електронна структура діелектричних прошарків визначає переважачі механізми їх подолання носіями струму і електрофізичні властивості композицій в цілому. Тому критичною є зміна під тиском властивостей скла, а не фази.

Літературні дані свідчать про те, що напруги розтягування значно в меншій мірі змінюють ширину забороненої зони і енергію активації електропровідності діелектриків, ніж напруги стискування. Внутрішні напруги в досліджуваних композиціях, розраховані за форму-

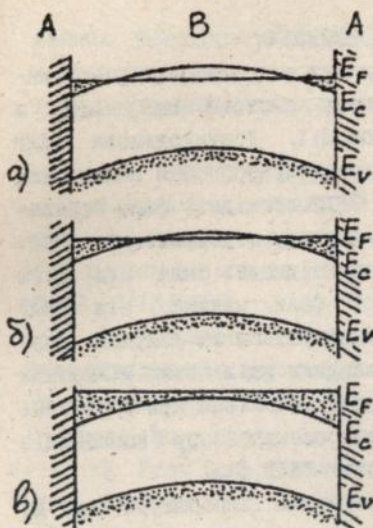


Рис. 5. Просторово - енергетична схема зонних станів в діелектричних прошарках:

A - провідна фаза;

B - діелектричний прошарок.

експериментальних результатів в рамках запропонованої моделі механізму електропровідності композицій з матричною структурою дозволив зробити деякі практичні рекомендації.

При виборі складу товстоплівкових композицій доцільно використовувати компоненти з рівними значеннями ТКЛР, або з  $\alpha_p E_p = \alpha_c E_c$ . Таке поєднання забезпечує мінімальний ТКО для будь-якої прийнятної концентрації складових композиції. Однак, у випадку поганого змочування склою провідних частинок доцільно використовувати співвідношення  $\alpha_p < \alpha_c$ , оскільки при такому розузгодженні контакт на межі частинка - матриця ущільнюється і можлива часткова компенсація ефекту, пов'язаного з недостатнім змочуванням.

лами (1-5), складають величину  $10^6 \div 10^9$  Пз, і у випадку  $\alpha_p > \alpha_c$  приводять до стискування діелектричної матриці. З використанням теорії "вільного об'єму" проведено аналіз напруг, що виникають в композиції. Встановлено, що напруги в композиції достатньо великі і діелектрична матриця знаходиться не тільки в пружно-напруженому стані, але й локально ущільнена, що суттєво впливає на її властивості. Енергія активації електропровідності скла зменшується, а загальна електропровідність і ТКО композиції збільшуються (перехід від схеми а) до схеми б)).

На основі проведених експериментальних досліджень встановлено, що найбільш оптимальні експлуатаційні характеристики притаманні композиціям з мінімальним значенням ТКО. Теоретичний аналіз

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Встановлено взаємозв'язок електрофізичних властивостей реалістивних товстоплівкових композицій на основі системи  $BaV_6-LaV_6$  з термічним розширенням компонентів композиції. Розузгодження ТКЛР композиції приводить до виникнення в процесі термообробки залишкових напруг. Встановлено, що у випадку, коли ТКЛР провідної фази перевищує ТКЛР склозв'язуючого, зменшення електроопору відбувається за рахунок зменшення енергії активації електропровідності скла під дією залишкових напруг. Якщо ТКЛР провідної фази менший, ніж ТКЛР склозв'язуючого, електроопір композиції зменшується за рахунок розширення каналів інжекції електронів завдяки ущільненню міжфазних контактів під дією залишкових напруг. Обидва механізми при зменшенні розузгодження ТКЛР призводять до збільшення електроопору композиції і обумовлюють його максимум поблизу рівності ТКЛР фази.

2. Зменшення залишкових напруг із зростанням температури веде до додаткового активаційного внеску в електропровідність композиції, що знаходить своє відображення в мінімумі температурного коефіцієнта опору композиції при рівності ТКЛР фази.

3. Теоретичний аналіз напруженого стану композиції з матричною структурою дозволив оцінити напругу в трьохмірному просторі в діелектричному прошарку між частинками провідної фази з врахуванням впливу підкладки.

4. В рамках моделі вільного об'єму встановлено, що діелектрична матриця знаходиться в пружно-напруженому стані з локальними ущільненнями.

5. В рамках запропонованої структурної композиції розроблена методика оцінки середньої товщини прошарку між провідними частинками з врахуванням впливу залишкових напруг. Встановлено, що зміна середньої товщини прошарку під впливом залишкових напруг не перевищує 0,1 % і не дає помітного внеску в зміну електрофізичних властивостей композиції.

6. На основі отриманих експериментальних результатів, проведених розрахунків та встановлених кореляцій запропонована просторово-енергетична схема зонних станів в діелектричному прошарку між провідними частинками із врахуванням впливу внутрішніх напруг, що виникають у процесі термообробки композиції в результаті розузгодження ТКЛР компонентів.

7. Встановлений взаємозв'язок електрофізичних властивостей реаліс-

тиених товстоплівкових композицій на основі  $BaV_6-LaV_6$  ТКЛР компонентів може бути узагальнений для композицій з матричною структурою і використаний для прогнозування їх властивостей.

Основні положення дисертації опубліковано в роботах.

1. Рудь Б. М., Виницкий И. М., Панарина И. Ю., Тельников Е. Я. Влияние термического расширения на электропроводность резистивных толстых пленок на основе  $BaV_6-LaV_6$  // Порошковая металлургия. - 1994. - N 9-10. - С. 184-186.

2. Физические свойства свинцовоборосиликатных стекол с различным содержанием оксида бора / Рудь Б. М., Панарина И. Ю., Иванченко Л. А., Иващенко Р. К., Луговская И. Н. - Киев, 1994. - 8с. - (Препр. / АН Украины. Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича, 94).

3. Рудь Б. М., Виницкий И. М., Панарина И. Ю., Тельников Е. Я. Влияние термического расширения свинцовоборосиликатных стекловсвязующих на электрофизические свойства резистивных толстых пленок на основе твердых растворов  $BaV_6-LaV_6$  // Применение традиционных и разработка новых пленочных материалов. - Киев, ИПМ АН Украины, 1994. - С. 129-135.

4. Рудь Б. М., Виницкий И. М., Панарина И. Ю., Тельников Е. Я. Зависимость электрических свойств резистивных толстых пленок на основе боридов от соотношения коэффициентов термического расширения компонентов // Бориды и материалы на их основе. - Киев, ИПМ АН Украины, 1994. - С. 130-136.

5. Тельников Е. Я., Панарина И. Ю., Виницкий И. М., Рудь Б. М. Свойства твердого раствора  $BaV_6-LaV_6$  как токопроводящего материала толстопленочных резисторов // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов. - Киев, ИПМ НАН Украины, 1995. - С. 76-84.

6. Виницкий И. М., Панарина И. Ю., Рудь Б. М. Взаимосвязь термических напряжений с электрическими свойствами резистивных толстопленочных композиций с матричной структурой // Доповіді НАН України. - 1996. - N 7. - С. 79-84.

7. Панарина И. Ю., Виницкий И. М., Рудь Б. М. Взаимосвязь термического расширения компонентов с электрофизическими свойствами резистивных толстых пленок на основе металлоподобных гексаборидов системы  $BaV_6-LaV_6$  // Металлофизика и новейшие технологии. - 1996. - 18, N 7. - С. 23-25.

Panarina I.Yu. The role of thermal expansion in the formation of electro-physical properties of the resistive thick-film compositions based on the  $BaB_6$ - $LaB_6$  system.

The thesis as manuscript for competition on a Candidate's degree (Ph. D.) in physics and mathematics, the speciality 01.04.07 - solid state physics. Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

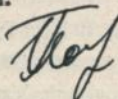
The physical mechanisms of influence of residual stresses upon electrophysical properties of the resistive thick-film compositions based on the  $BaB_6$ - $LaB_6$  system as well as the model of formation of strained conditions in structural fragments of the composition are defended. It is proved that the residual stresses result in a decrease of resistivity as well as in an increase of the temperature coefficient of resistance of the resistive thick films. A content of the thesis has been published in 7 scientific papers.

Панарина І.Ю. Роль термічного розширення в формуванні електрофізических властивостей резистивних товстопленочних композицій на основі системи  $BaB_6$ - $LaB_6$ .

Дисертація в формі рукопису на соискание ученої ступені кандидата фізико-математических наук по спеціальності 01.04.0.7 - фізика твердого тіла, Ін-т пробл. матеріаловед., НАН України, Київ, 1996.

Захищаються фізическі механізми впливу остаточної напруженості на електрофізическі властивості резистивних товстопленочних композицій на основі системи  $BaB_6$ - $LaB_6$ , модель формування напруженої стосунку в структурних фрагментах композиції, а також доказывается, що остаточної напруженості приводять до зменшенню електросопротивлення і збільшенню температурного коефіцієнта сопротивлення резистивних товстих плінок. Матеріали дисертації опубліковані в 7 роботах.

Ключові слова: резистивна товстоплівкова композиція, залишкові напруженості, інжекція, моделювання.



Підп. до друку *15.10.96* . Формат 60x84/16. Папір офс.  
друк. офс. Умов. друк. л. *1,16* . Умов. фарб. - відб. *1,17* .  
Обл. - вид. л. *0,91* . Тираж 100 прим. Зам. *671* .

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул. Кржижанівського, 3.

Дільниця оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України  
252680, Київ-680, ДСП, вул. Кржижанівського, 3.



44095

AB 35.946