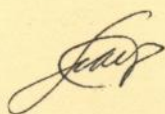


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Панчеха Петро Олексійович



УДК539.216.2

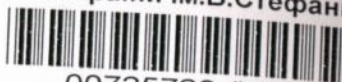
РОЗМІРНІ ФАКТОРИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ
І СТАБІЛЬНІСТЬ ТОНКОПЛІВКОВИХ ШАРОВИХ
КОМПОЗИЦІЙ

01.04.07- Фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового степеня
доктора фізико - математичних наук

Харків - 1997

42.39.572
ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00725729 (W)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Харківському державному політехнічному університеті Міністерства освіти України

Офіційні опоненти:

1. Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач відділу ННЦ Харківського фізико-технічного інституту Сльозов Віталій Валентинович.
2. Доктор фізико-математичних наук, професор Харківського державного політехнічного університету Федоренко Анатолій Іванович.
3. Доктор фізико-математичних наук, ведучий науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України Белевцев Борис Йосипович (м. Харків).

Провідна установа: Інститут проблем матеріалознавства НАН України, відділ фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук, м. Київ.

Захист відбудеться " 3 " квітня 1998 р. о 14 годині -----на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.051.03 Харківського державного університету (310077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд.ім. К.Д.Синельникова). З дисертацією можна ознайомитися у Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розісланий 2 березня -----1998р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.П.Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Значні успіхи в області фізики тонких плівок і використання новітніх інженерно-технічних досягнень в технології виготовлення тонкоплівкових матеріалів і шарових композицій на їх основі привели до стрімкого розвитку мікроелектроніки і інших науково-технічних напрямків, у яких використання тонких плівок займає ключові позиції.

У теперішній час загальноприйнятим серед спеціалістів у даній області є уявлення про те, що властивості тонких плівок можуть суттєво відрізнятися від властивостей масивних матеріалів, а довідкові макроскопічні характеристики останніх можуть не зовсім адекватно описувати тонкоплівкові об'єкти.

Введення у коло систематичних досліджень такого специфічного твердотілого об'єкту як тонкоплівкова шарова композиція розширило спектр встановлених "аномальних" властивостей тонких плівок і пов'язаних з ними проблемних питань. Важливість їх вивчення диктувалась тим, що всі сучасні напівпровідникові прилади і устрої неминуче містять в собі конструкційні елементи, що являють собою взаємно sprzęжені тонкі шари із різномірних матеріалів, кількість і взаємне розміщення яких продиктоване необхідністю забезпечити певні функціональні властивості усієї конструкції. Проте сполучення матеріалів, які для цього використовуються, не завжди благодатні з точки зору стабільності властивостей створеної шарової композиції.

Спрężення у шарову систему різномірних матеріалів лише в рідкісних випадках відповідає умовам термодинамічної сумісності, тобто утворюється термодинамічно врівноважене сполучення контактуючих фаз. Тому у багатьох випадках мають місце термодинамічні передумови для того, щоб у базових елементах електронних приладів на основі шарових композицій відбувалися релаксаційні процеси міжшарової взаємодії, які поступово приводять до порушення вихідного устрою приладів, до деградаційного змінення їх функціональних характеристик.

Проблема деградації тонкоплівкових шарових елементів електронних приладів є однією з найбільш злободенних у наші дні. Більшість виконаних

до теперішнього часу структурних досліджень стабільності їх структури і властивостей відноситься до вивчення окремих шарів або двошарових об'єктів. Тонкоплівкова шарова система як особливий твердотільний фізичний об'єкт все ще залишається недостатньо вивченою. Відносно ж широкого різноманіття шарових плівкових композицій, типових для мікроелектронної техніки, то закономірності, які визначають характер структурних перетворень у них і кінцевий результат деградаційних процесів, що відбуваються, є мало вивченими або взагалі невідомі.

Такий незадовільний стан у вирішенні даної проблеми обумовлений рядом об'єктивних труднощів. Можливості теоретичного аналізу релаксаційних процесів у таких об'єктах обмежені складністю коректного урахування всього різноманіття діючих факторів і взаємозв'язаних фізичних процесів різної природи, які відбуваються одночасно в єдиному обмеженому об'ємі гетерогенного середовища, а саме: тепло-, зарядо- і масоперенос, фазові перетворення, утворення і релаксація механічних напруг. Тому основна інформація по проблемі деградації типових для мікроелектроніки шарових композицій накопичується за рахунок експериментальних досліджень. Однак із всієї множини таких робіт переважна більшість відноситься до вивчення електрофізичних та оптичних явищ у мікроелектронних елементах або у відповідних їм тонкоплівкових модельних об'єктах. Структурні ж дослідження таких об'єктів досить малочисленні. По цій причині багато з яких інтерпретацій фізичної природи деградаційних явищ побудовані по аналогії з моделями, розробленими для відповідних масивних матеріалів, а тому виявляються в багатьох випадках некоректними або помилковими.

Мета і задачі дослідження. Основна мета дисертаційної роботи полягає у тому, щоб на основі систематичних комплексних досліджень кристалографічних, морфологічних, орієнтаційних, фазових і ін. структурних характеристик широкого кола полікристалічних тонких плівок виявити та систематизувати структурні особливості тонких плівок металів, окислів та напівпровідникових сполук, встановити залежність цих структурних характеристик від основних параметрів технологічних режимів виготовлення тонких плівок, проаналізувати і узагальнити основні закономірності структурних перетворень внаслідок міжшарових взаємодій у тонкоплівкових шарових композиціях і на основі одержаних результатів встановити головні термодинамічні та кінетичні фактори, які обумовлюють відмінність вказаних твердотільних об'єктів - тонкоплівкових композицій -

від масивних твердих тіл з точки зору унікальних структурних і фазових станів, що реалізуються у таких об'єктах.

Для досягнення поставленої мети у ході виконання даної роботи передбачалось:

1. Виявити та систематизувати "аномальні" (порівняно з масивними матеріалами) структурні особливості тонких плівок металів, окислів та напівпровідникових хімічних сполук, пояснити їх природу і встановити роль розмірного і композиційного факторів в їх формуванні та температурній стабільності.

2. Встановити термодинамічні передумови для релаксації тонкопліткових шарових об'єктів, що мають розмірно-композиційну природу.

3. Виявити вплив розмірно-композиційних факторів нерівноваги шарових композицій на кінетику структурних і фазових перетворень, які проходять в індивідуальних шарах композиції на фоні загального релаксаційного процесу, спрямованого на досягнення термодинамічної рівноваги у тонкопліткової шаровій системі.

4. Встановити термодинамічні і кінетичні фактори, які визначають різноманіття і послідовність утворення перехідних і кінцевих фазових станів у релаксуючій тонкопліткової шаровій системі.

5. З'ясувати роль встановлених закономірностей релаксації тонкопліткових шарових систем в явищах токової нестійкості, що спостерігаються у таких об'єктах, якщо вони містять у собі діелектричні або напівпровідникові шари.

6. Розробити фізичні основи підвищення якості і надійності виробів електронної техніки на основі шарових композицій, а також виготовлення активних елементів мікроелектронних приладів з новими функціональними можливостями.

Множина пліткових об'єктів, що досліджувались у роботі, включає в себе пліткові матеріали резистивних елементів металізації інтегральних схем, діелектричні і зміцнюючі покриття, МОМ- і МДН-структури активних елементів із керованими електронними властивостями, базові і допоміжні шари фотоелектричних перетворювачів, а також фізичні моделі шарових композицій електронних приладів. Зокрема, структурні дослідження проводились на плівках металів: Al, Ag, Au, Sn, Pb, In, Cu, Ni, Nb, Ta, азотованих Ta і Nb, дисперсно зміцнених (частинками SiO або Al₂O₃ до 3 об.%) плівках Cu і Ni, плівках керметних та терморезистивних сумішей, сполуках SnO₂, PbS, CdS, CdTe, ZnO, MnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅,

CuInSe₂; плівкових сендвічах: Al-Si, Al-SiO₂, Al-SnO₂, Al-Nb₂O₅, Si-SiO₂, Sn-SnO₂, Nb-Nb₂O₅, Ta-Ta₂O₅; МОН-структурах Al-SiO₂-Si, Nb-Nb₂O₅-MnO₂, Ta-Ta₂O₅-MnO₂, Al-Nb₂O₅-MnO₂, а також матеріалах, що утворюються у вказаних сендвічах і в квазібінарному перерізі Cu₂Se-In₂Se₃ трьохкомпонентної системи Cu-In-Se.

Для виготовлення об'єктів дослідження використовувався широкий арсенал методів: конденсація у вакуумі при терморезистивному, електронно-променевому чи лазерному випаровуванні, магнетронному розпиленні, осадження у квазізамкнутому об'ємі, електролітичне окислення, розчинна технологія з гідролізом, електрохімічне осадження. При цьому, завдяки спеціально розробленому автором оснащенню, забезпечувалось одержання серій плівкових зразків зі змінним яким-небудь параметром (наприклад, товщина плівки або температура підкладки) і постійними іншими фізико-технологічними параметрами. При визначальній участі автора розроблена низка оригінальних методів контролю фізико-технологічних режимів вакуумної конденсації, а також способів керованого одержання плівкових матеріалів з заданими властивостями. Два оригінальних способи одержання плівкових матеріалів захищені авторськими свідоцтвами.

Для визначення структурних характеристик і фазового складу досліджуваних об'єктів використовувались: оптична мікроскопія, просвічуюча і растрова електронна мікроскопія, електронна загальна і мікродифракція, рентгенівська дифрактометрія і рентгенівська топографія, оже-спектральний аналіз і лазерна мас-спектрометрія. У процесі виконання роботи автором була розроблена, реалізована і освоєна низка нових методик визначення різноманітних структурних характеристик тонкоплівкових об'єктів. Ці методики виділяються підвищеною інформативністю, чутливістю, локальністю, більш високим розрізненням елементів структури. Ці методики викладені в 10-ти спеціальних публікаціях в науково-технічних журналах і двох авторських свідоцтвах.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному.

-Вперше експериментально виявлений і досліджений спектр нових структурних і фазових станів, явищ і розмірних ефектів у плівках перерахованих вище металів, окислів, хімічних сполук і шарових композицій на їх основі; запропоноване пояснення цих експериментальних результатів на основі єдиних наукових положень відносно принципів формування структури фізичних об'єктів такого типу.

-Вперше сформульовані і систематизовані наукові положення про домішково-розмірний і розмірно-композиційні фактори, які визначають термодинамічні передумови і кінетичні особливості процесів релаксації тонкоплівкових шарових композицій. Вперше ці положення використані для пояснення виявлених у роботі або мало вивчених специфічних особливостей структури і структурних перетворень в таких об'єктах.

-Вперше встановлені структурні механізми деградації ряду базових елементів електронних приладів на основі МДН-композицій, явища бістабільного перемикання між двома рівнями провідності діелектричного шару у конденсаторній структурі на основі ніобію, а також сформульовані, теоретично обґрунтовані і експериментально підтверджені фізичні принципи і технічні способи підвищення стабільності таких систем і елементів електронних приладів на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблені в дисертації уявлення про термодинамічні і кінетичні особливості формування структури і релаксації тонкоплівкових шарових систем з урахуванням розмірних і композиційних факторів дає змогу пояснити відмінність тонких плівок і тонкоплівкових композицій від масивних твердотільних об'єктів з точки зору властивих їм структурних станів.

Результати досліджень основних факторів, що контролюють структурні характеристики тонкоплівкових шарових композицій і ступінь їх стабільності, закономірностей релаксаційних процесів, що відбуваються у таких об'єктах, були використані для удосконалення технології виготовлення ніобійових і танталових оксидно-напівпровідникових конденсаторів з поліпшеними техніко-експлуатаційними характеристиками порівняно з серіями аналогічних виробів, що випускались раніше.

Крім того, вивчення фізичних процесів, що відбуваються на стадіях виготовлення і наступної еволюції вказаних конденсаторів, поклало початок важливому у прикладному відношенні напрямку дослідницьких робіт, пов'язаних з перспективою виготовлення нових видів багатофункціональних мікромініатюрних активних елементів, які можуть використовуватись як генератори з електронною настройкою, порогові перемикачі, датчики температури з частотною індикацією, ячейки енергонезалежної довгочасної пам'яті, що перепрограмовується.

Практичні результати роботи захищені вісьмома авторськими свідоцтвами на винаходи і викладені в наукових публікаціях.

На захист виносяться:

1. Концепція про домішково-розмірний фактор структуроутворення тонких плівок і роль цього фактору у формуванні і стабілізації таких структурних характеристик, які відрізняють конденсовані у вакуумі тонкі плівки від масивних твердих тіл, а саме: аномально висока дисперсність мікрочастин, висока температурна стабільність субдисперсних станів, суттєва залежність дисперсності мікрочастин від вакуумних умов конденсації, підвищений вміст домішок у порівнянні з їх граничною розчинністю в масивних матеріалах та інше.

2. Пояснення природи таких експериментально встановлених структурних особливостей тонких плівок хімічних сполук типу A_2B_6 як: шарувато-періодична морфологія зерен, аномально висока концентрація двійників, пластинчата гетерофазність мікрочастин, наявність дискретного набору переважних орієнтацій; трактовка цих характеристик як специфічного проявлення дії домішково-розмірного фактору структуроутворення таких об'єктів; експериментальне обґрунтування такого трактування.

3. Експериментальне встановлення і пояснення таких форм розпаду пересичених твердих розчинів у тонких плівках, як подрібнення зерен з утворенням акумулюючих домішки нових міжзеренних границь (на прикладі плівок Al, Au, Ag, In, Sn), розпад на два твердих розчини на основі єдиної кристалічної матриці (на прикладі системи Ta-N), розпад гомогенного шару на два спряжені прошарки із різних фаз (на прикладі систем Ni-SiO, Cu-SiO, Cu-Al₂O₃, терморезистивних сумішей Mn₂O₃, CuO, Co₃O₄), формування псевдогомогенних станів з модульованою гетерофазною структурою (на прикладі систем Cu₂Se-In₂Se₃, Nb-NbO, SnO-SnO₂).

4. Положення про вплив на ступінь нерівноваги тонкоплівкових шарових систем розмірно-композиційних факторів, суть яких полягає у сполученні малих товщин шарів з наявністю нерівноважних міжшарових границь, що обумовлює термодинамічні причини і кінетичні особливості структурної і фазової релаксації таких об'єктів; експериментальне підтвердження впливу цих факторів на стабільність структури тонкоплівкових композицій і характер структурних перетворень в них.

5. Експериментальне виявлення і пояснення ряду явищ, що реалізуються в тонкоплівкових композиціях при міжшаровій дифузійній взаємодії: утворення суттєво пересичених твердих розчинів при взаємній дифузії,

аморфізація кристалічних шарів Nb внаслідок дифузії в них кисню, формування комірчастої структури аморфного шару Nb₂O₅ при його дифузійній взаємодії з ніобієм, високоефективна дифузійна взаємодія відокремлених у просторі шарів Nb (і Ta) з шаром MnO₂ завдяки потоку вакансій через проміжний шар Nb₂O₅ (і Ta₂O₅), а також виявлення і пояснення серії розмірних ефектів домішкової і композиційної природи.

6. Обґрунтування ролі домішково-розмірного і розмірно-композиційних факторів структуроутворення у формуванні перехідних і кінцевих фазових станів при міжшаровій дифузійній взаємодії, а також експериментальне визначення структурної природи явищ, що базуються на фазових процесах подібного типу, а саме: явища бістабільного перемикання в МДН-структурі на основі Nb, явища деградації МДН-структур на основі Ta і Nb та шпівкових контактів з Al на шарі SnO₂.

Особистий внесок автора. Дисертація являє собою узагальнення результатів досліджень, які були виконані автором, під його керівництвом або при його визначальній участі. У основних роботах по темі дисертації, перелік яких приведений у кінці автореферату, особиста участь автора полягає в наступному. Він особисто сформулював постановку задач в роботах [5-10, 14, 17-26, 28, 29, 31, 33, 36-39] і приймав безпосередню участь у постановці задач в роботах [1-4, 13-16, 27, 30, 32, 34, 35, 40]. Він особисто готував об'єкти для досліджень у роботах [1-10, 17, 20-22, 28, 33, 37-39], безпосередньо виконував усі структурні дослідження в роботах [1-10, 16-22, 24-26, 28, 31, 33, 37-39]. Він приймав безпосередню участь в обробці експериментальних даних і інтерпретації результатів усіх робіт, а також в їх підготовці до опублікування.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались на всесоюзних конференціях з електронної мікроскопії (Новосибірськ, 1969р.; Москва, 1971р.; Таллін, 1979р.; Суми, 1982р.; Тбілісі, 1987р.), на Всесоюзній нараді по використанню рентгенівських променів для дослідження матеріалів (Москва, 1971р.), на Республіканському симпозиумі по фізиці диспергованих металевих плівок (Київ, 1971р.), на Республіканській нараді по структурі і гальваноманітним явищам в плівках (Львів, 1973р.), на Республіканській науково-технічній конференції "Застосування електронної мікроскопії в матеріалознавстві" (Київ, 1979р.), на всесоюзних конференціях по фізиці і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1981р., 1984р., 1986р.), на всесоюзних конференціях "Фізика окисних плівок" (Петрозаводськ, 1982р., 1987р.,

1991р.), на Всесоюзній нараді "Математичне моделювання і експериментальні дослідження електричної релаксації в елементах інтегральних схем" (Москва, 1983р.), на Всесоюзній конференції "Структура і електронні властивості границь зерен у металах і напівпровідниках" (Воронеж, 1987р.), на всесоюзних конференції і симпозиумі по мікроелектроніці (Тбілісі, 1987р.; Новосибірськ, 1988р.), на Всесоюзній конференції "Кластерні матеріали" (Іжевськ, 1992р.), на Всесоюзній конференції по росту кристалів (Харків, 1992р.), на міжгалузевому науково-практичному семінарі "Вакуумна металізація" (Харків, 1996р.), на міжнародних конгресах по електронній мікроскопії (Кіото, 1966р.; Рим, 1968р.), на Міжнародному симпозиумі по мікроелектроніці (Варна, 1972р.), на міжнародних нарадах по фотоелектричним та оптичним явищам у твердому тілі (Варна, 1983р., 1989 р.), на Міжнародній конференції "Тройні і багатокомпонентні сполуки" (Штутгарт, 1995 р.).

Публікації. Результати досліджень, що включені до дисертації, опубліковані у 43-х статтях в наукових журналах, 3-х збірниках наукових праць, 24-х матеріалах і тезах конференцій, 10-ти авторських свідоцтвах, 2-х депонованих наукових працях.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, 7-ми розділів, висновків, списку використаних джерел і 2-х додатків. Повний обсяг роботи становить 244 сторінки, у тому числі ілюстрації (71 рисунок) займають 57 сторінок, 9 таблиць займають 9 сторінок, 4 сторінки додатків, список із 196 джерел використаної літератури займає 20 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, розглянутий стан проблеми, що досліджується, сформульована мета і задачі роботи, обговорений вибір об'єктів дослідження, коротко охарактеризовані методики їх одержання і дослідження. Тут же відображена новизна одержаних результатів, їх наукове та практичне значення, наведені положення, які виносяться на захист.

У першому розділі "Домішково-розмірний фактор формування та стабілізації тонких плівок з високодисперсними мікрочастинками" на основі систематичних власних досліджень та літературних даних аналізуються фактори, що відповідальні за формування унікальних

структурних характеристик, які відрізняють конденсовані у вакуумі тонкі плівки від масивних твердих тіл металургійного походження, а саме:

- 1) аномально висока дисперсність мікрочастин у конденсатах;
- 2) висока температурна стабільність субдисперсних станів;
- 3) виражена залежність дисперсності мікрочастин у плівках від ступеня вакууму і складу залишкової вакуумної атмосфери;
- 4) здібність конденсатів накопичувати і утримувати домішки у кількості, що перевищує їх граничну розчинність в масивних матеріалах.

Результати проведеного аналізу дозволяють зробити висновок, що багато які з структурних аномалій не являють собою метастабільні стани твердого тіла, що утворились внаслідок відхилення умов кристалізації від необхідних для рівноваги, а навпаки, вони є результатом реалізації деяких особливих домішково-розмірних станів рівноваги, які властиві об'єктам такого типу.

Потенціал Гіббса $\Delta\Phi$ достатньо великого твердого тіла при ізотермічному введенні в нього домішок до концентрації C змінюється на величину $\Delta\Phi(C)$ у порівнянні з твердим тілом без домішок. "Достатньо великим" будемо вважати таке тверде тіло, для якого вільною енергією його поверхні можна знехтувати:

$$\Phi = H - TS, \quad (1)$$

де H - питома ентальпія,

T - температура,

S - питома ентропія.

Якщо відсутні кореляційні ефекти між спотвореннями кристалічної ґратки, які обумовлені введенням домішок, то залежність $\Delta\Phi(C)$ має вигляд, показаний на рис.1. Принципово важливою її особливістю є наявність мінімуму в області $\Delta\Phi(C) < 0$. Це означає, що стан кристалу з розчиненими домішками має перевагу порівняно з бездомішковим станом в усьому діапазоні значень C , в межах якого $\Delta\Phi(C) < 0$.

Якщо тверде тіло складається з малих частинок розміром r , то змінення $\Delta\Phi_r$ питомого потенціалу Гіббса такого тіла порівняно з монолітним "достатньо великим" об'єктом дорівнює питомій роботі, необхідній для утворення поверхні частинок, тобто (без урахування змінення ентропії):

$$\Delta\Phi_r = \sigma F / V = \gamma \sigma / r, \quad (2)$$

де σ - питома поверхнева енергія,

F - площа поверхні частинок,

V - об'єм частинок,

γ - коефіцієнт форми частинок.

Порівняємо в одній твердотільній системі домішковий і розмірний фактори змінення потенціалу Гіббса:

$$\Delta\Phi = \gamma\sigma/r + \Delta\Phi(C) \quad (3)$$

і порівняємо масивне тверде тіло без домішок з об'єктом, що складається з дисперсних частинок і містить у собі домішкові атоми. В той час, як при відсутності домішок в обох об'єктах у рівновазі знаходиться перший, поскільки $\Phi_1 < \Phi_2 = \Phi_1 + \gamma\sigma/r$, то при наявності домішок у другому об'єкті і виконанні умови $\Delta\Phi < 0$ співвідношення потенціалів Гіббса може стати зворотнім:

$$\Phi_1 > \Phi_2 = \Phi_1 + \gamma\sigma/r + \Delta\Phi(C) \quad (4)$$

Це буде мати місце, якщо співвідношення розмірного і домішкового факторів змінення потенціалу Гіббса буде відповідати умові:

$$\gamma\sigma/r + \Delta\Phi(C) = \gamma\sigma/r + \Delta H(C) - T\Delta S(C) < 0. \quad (5)$$

Умова (5) обмежує розмір r частинок дисперсної системи, при наявності якого збільшення потенціалу Гіббса за рахунок розмірного фактору компенсується внаслідок протилежної дії домішкового фактору $\Delta\Phi(C) < 0$:

$$r > r_{кр} = \gamma\sigma / [T\Delta S(C) - \Delta H(C)]. \quad (6)$$

Аналогічно можна зробити висновок, що при порівнянні двох дисперсних систем з різною мірою дисперсності перевагу може мати система з меншим розміром мікрочастинок при більш високому вмісті домішок в них. Цю закономірність ілюструє рис.2, на якому приведені результати досліджень вакуумних конденсатів Au, які складаються з відокремлених островків. На рисунку суміщені розподіли частинок по розмірам, які були одержані обробкою світлопольних (світлі кружочки на графіку) та темнопольних (темні кружочки на графіку) електронно-мікроскопічних знімків одного і того ж участку об'єкту. Середні значення розміру частинок на обох розподілах суттєво різняться. Якщо врахувати, що "світлопольний розподіл" характеризує фактично розмір островків, а "темнопольний" - розмір областей когерентного розсіювання електронів, то можна бачити, що практично кожний відокремлений острівок не є монокристалним, поскільки він розділений міжзеренною границею на частки, незважаючи на значну дифузійну рухливість атомів, що конденсуються (про це свідчать великі відстані між островками, 10 - 20 нм). Така ж тенденція до полікристалічності островків спостерігається и на конденсатах Ag і In.

Найбільша ступінь дисперсності ($r=r_{\min}$), яка термодинамічно "виправдана" співвідношенням (6), відповідає концентрації домішок $C=C_0$, при якій абсолютне значення величини $\Delta\Phi(C)<0$ максимальне:

$$|\Delta\Phi(C)|_{\max} = |T\Delta S(C_0) - \Delta H(C_0)| \quad (7)$$

$$r_{\min} = \gamma\sigma / |T\Delta S(C_0) - \Delta H(C_0)| \quad (8)$$

Саме виконанням умови домішково-розмірної компенсації змін потенціалу Гіббса при відповідних значеннях розмірів зерен і концентрації домішок в них пояснюється підвищення дисперсності мікрокристалів при зменшенні швидкості конденсації або при підвищенні тиску у вакуумній камері.

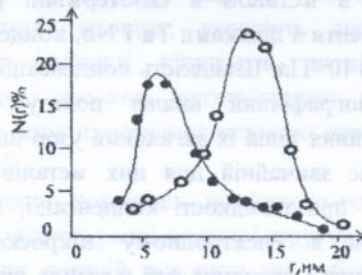
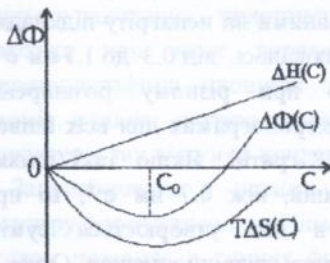


Рис.1. Зміна ентальпії ΔH , ентропії ΔS і потенціалу Гіббса $\Delta\Phi$ в залежності від концентрації домішок C

Рис.2. Розподіл частинок по розмірам r в островкових конденсатах Au

Поряд з диспергуючим впливом домішок, розчинених в об'ємі мікрокристалів, має значення друга суттєва сторона домішково-розмірного фактору структуроутворення. Участь домішкових атомів у релаксаційних перебудовах взаємного розміщення атомів на вільній поверхні кристалів, а також в області міжзеренних та міжфазних границь може забезпечити додаткову мінімізацію потенціалу Гіббса дисперсних матеріалів. У першу чергу це можливо в зв'язку зі зменшенням ентальпії приповерхневих зон при значній хімічній спорідненості власних і домішкових атомів, а також при локальній релаксації пружних і кулонівських сил за рахунок взаємодії домішкових та власних точкових дефектів. Можна показати, що при цьому рівноважна розчинність C_0^* домішок у приповерхневій зоні мікрокристалів стане більшою, ніж рівноважне значення C_0 всередині їх об'єму. З цієї причини можливі

специфічні для високодисперсних систем структурні ефекти: підвищення усередненої по всьому об'ємі граничної рівноважної розчинності домішок у порівнянні з масивним матеріалом і формування особливого гетерофазного структурного стану, при якому "нормальний" стан з концентрацією домішок C_0 у центральній частині мікрочастин оточений оболонкою "приповерхневої фази" з концентрацією домішок $C_0^* > C_0$. Остання може являти собою твердий розчин, або відрізнятися від центральної частини також агрегатним чи фазовим станом.

Гетерофазність такого типу найлегше виявляється у вакуумних конденсатах металів, отриманих в атмосфері домішкових атомів, які здатні вступати з металом в екзотермічні реакції. Це підтверджують наші експерименти з плівками Ta і Nb, конденсованими на ненагріту підкладку у вакуумі 10^{-3} Па. Швидкість конденсації змінювалась від 0.3 до 1.5 нм с⁻¹. Електроннографічний аналіз показує, що при різному розширенні дифракційних ліній їх загальний узор на електроннограмах для всіх плівок відповідає звичайній для цих металів ОЦК-гратці. Якщо такі плівки одержані при швидкості конденсації, меншій, ніж 0.7 нм с⁻¹, то при нагріванні в електронному мікроскопі в них утворюється суміш субоксидних і оксидних фаз у різних кількісних співвідношеннях. Отже, у вихідному стані такі плівки містять в собі кисень у кількості, яка суттєво перевищує границю його розчинності в масивних матеріалах, що дорівнює 0.5 ат% при кімнатній температурі. Поряд з цим плівки, одержані при більших швидкостях конденсації, не зазнають при нагріванні ніяких фазових перетворень.

Підтвердження можливості співіснування двох границь розчинності в дисперсних системах одержано нами при рентгенодифрактометричному дослідженні наслідків азотування спеченого у вакуумі танталового порошку: внаслідок азотування у танталі утворюється два твердих розчини різної концентрації на основі ОЦК-гратки Ta.

Одним з проявів впливу домішково-розмірного фактору на структуру є специфічний спосіб розпаду пересичених твердих розчинів, коли, замість виділення часточок нової фази на основі надлишкового компоненту, при відпалі утворюються нові міжзеренні границі, збагачені домішками. Таке подібнення вихідних мікрочастин замість звичайного рекристалізаційного процесу спостерігалось нами при відпалі плівок Al, а також при вивченні дифузійної взаємодії в плівкових сендвічах Al-Si. Висока температурна стабільність "аномальної" субдисперсності

мікрокристалів пояснюється зниженою (за рахунок домішок) питомою енергією міжзеренних границь. У той же час робота переміщення таких границь з домішками більша, ніж без домішок, отже більша і енергія активації рекристалізації у таких об'єктах.

У другому розділі "Домішково-розмірний фактор формування структури тонких плівок хімічних сполук типу A_2B_6 " досліджені умови та закономірності формування тих субструктурних особливостей тонких плівок хімічних сполук типу A_2B_6 , які поки що не знайшли задовільного пояснення. До них відносяться: "пакетна" морфологія кристалічних зерен, аномально висока концентрація двійників, періодичне чередування тонких двійникових або поліморфних прошарків вздовж нормалі до щільноупакованих кристалографічних площин, наявність аномальних текстур, при яких паралельно площині підкладки розміщуються кристалографічні площини з надто низькою ретикулярною густиною атомів, а також суттєва залежність міри проявлення вказаних структурних характеристик від умов конденсації.

Запропонована у першому розділі концепція домішково-розмірного фактору формування і стабілізації субдисперсної зеренної структури тонких плівок дозволяє з єдиних фізичних позицій пояснити усі субструктурні особливості тонких плівок даного типу. У цьому випадку роль домішок, які компенсують надмірну енергію міжкристалітних границь, виконує також надлишок (або дефіцит) одного з компонентів хімічної сполуки відносно її стехіометричного складу.

Суть механізму формування багатодвійникової субдисперсної пластинчатості полягає у наступному. Якщо два плоских зародка автономно утворились на щільноупакованій грані кристалу A_2B_6 і знаходяться у двійникових взаємних позиціях, то при стиканні внаслідок бокового розростання вони утворюють регулярну в кристалографічному відношенні границю, вздовж якої стехіометричний склад буде порушений (рис.3).

Подібно тому, як спряження двійників породжує границі з нестехіометричним складом, так і кристалізація при нестехіометричному складі вихідної фази може породжувати двійникові взаємні орієнтації мікрокристалів, які послідовно виростають один на другому і розділені прошарком нестехіометричного складу. По мірі росту стехіометричного кристалу у середовищі нестехіометричного складу надмірний компонент відтісняється гранню, що росте. Коли його концентрація досягне певного

значення, то, згідно з принципом Ле-Шательє, утвориться регулярний кристалографічний "прошарок" нестехіометричного складу, на якому знову формується стехіометричний кристал у двійниковій позиції відносно попереднього. При такій формі кристалізації співвідношення компонентів періодично приводиться до стехіометричного складу і забезпечується зниження енергії границь між мікрочастинами за рахунок їх частково-когерентного спряження з нестехіометричними прошарками.

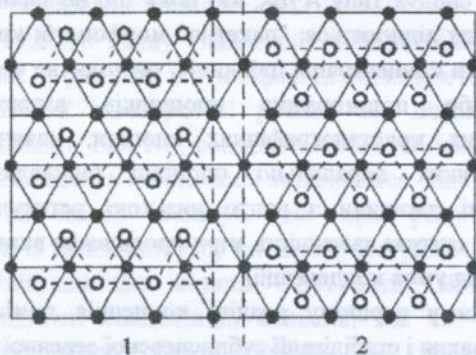


Рис.3. Схема спряження плоских зародків 1 і 2 (позначені пунктирною сіткою) при взаємній двійниковій орієнтації на загальній щільноупакованій площині (зображена сіткою суцільних ліній)

Границі з нестехіометричним складом, ослабляючи далекодійний орієнтаційний вплив кристалу, що сформувався, на шар, що росте, сприяє також періодичному фазовому переходу сфалерит \leftrightarrow вюрцит і формуванню гетерофазної пластинчастої субструктури. В роботі проведено детальний аналіз механізмів формування багатодвійникових кристалів і гетерофазних зростків. Природним і неминучим наслідком цих моделей є поява аномальних текстур, при яких паралельно площині підкладки розміщуються площини: (511) в CdTe , $(10\bar{1}1)$ в ZnO , $(30\bar{3}4)$, $(10\bar{1}3)$, $(10\bar{1}5)$, $(10\bar{1}7)$, $(11\bar{2}6)$ в CdS . Якщо на сфалеритному кристалі, орієнтованому одною з площин (111) паралельно площині підкладки, утворюються двійники (або вюрцитна фаза) на других його площинах типу $\{111\}$, то в цих вторинних кристалах паралельними площині підкладки опиняться якраз вказані вище площини, що звичайно і інтерпретується як наявність аномальних текстур.

Таким чином, нестехіометрія складу вихідної фази при низькій дифузійній рухливості атомів сприяє формуванню кристалів з багатодвійниковою і поліморфною субдисперсною шаруватістю і міжшаровими границями, в яких локалізований надмірний компонент, в той час як області когерентного розсіювання мають стехіометричний склад. Підвищена температурна стабільність таких пакетних структур обумовлена тим, що дифузійне переміщення міжкристалітних границь утруднене у зв'язку з необхідністю руйнування і макропереносу ансамблю атомів надлишкового компоненту, вбудованого у такі границі.

У третьому розділі "Розмірно-композиційні фактори формування структури і їх вплив на стабільність тонкоплівкових шарових систем" аналізуються термодинамічні передумови для релаксації тонкоплівкової шарової композиції. При створенні таких композицій з допомогою певних технологічних операцій виникає ряд специфічних факторів, названих в роботі композиційними. Їх суть полягає у своєрідному впливі на кожний індивідуальний шар з боку інших шарів. Комбінація цих композиційних факторів з фактором малої товщини шарів є причиною ряду особливих термодинамічних передумов для релаксації тонкоплівкових шарових систем.

Поряд із такими композиційними факторами, як механічні напруження та контактна різниця потенціалів, які широко обговорюються у літературі, на властивості і поведінку шарових систем впливають і другі фактори композиційної природи. Одним з них є кристалографічна невідповідність спряжених шарів. Відомо, що компенсація цієї невідповідності проявляється в утворенні так званих релаксаційних структур у площині спряження. Однак в дійсності справа дещо складніша. У роботі докладно досліджена природа особливих дефектів кристалічної будови, виявлених нами в епітаксіальних плівках PbS та Ni методом рентгенопографічного дифракційного контрасту. Встановлено, що такі дефекти відповідають вузьким (біля 5 мкм), але протяжним (до 500 мкм) областям із спотвореними міжплощинними відстанями. Ці дефекти, що утворюють в плівці специфічний лінійний узор, є результатом компенсації кристалографічної невідповідності двох кристалів при їх трьохмірному спряженні у місцях розміщення поверхневих ступеней кристала-підкладки, на відміну від двовимірного спряження на плоских участках між ступенями. Поскілки такі дефекти епітаксіальних плівок складно

Багатошаровий об'єкт являє собою багатофазну систему особливого типу: вона гетерогенна лише у напрямку нормалі до площини шарів. Широкі комплексні дослідження еволюції структурних і фазових станів шарів в МОН-системах (метал-окисел-напівпровідник) на основі Nb і Ta показали, що ця особливість відіграє визначальну роль у кінетиці релаксації таких систем.

Одним з прикладів нетривіальних структурних перетворень внаслідок впливу розмірного і композиційного факторів структуроутворення є специфічний розпад твердих розчинів, при якому гомогенний у вихідному стані шар самочинно трансформується в шарову композицію. Таке явище спостерігалось нами в системах (Cu,Ni) - (SiO₂,Al₂O₃), а також в резистивних сумішах з більшою кількістю компонентів.

У четвертому розділі "Розмірно-композиційні кінетичні ефекти в тонкоплівкових шарових об'єктах" розглянуті кінетичні ефекти, які є характерними для тонкоплівкових шарових систем і мають розмірно-композиційну природу. Елементарні фізико-хімічні процеси, що відбуваються у роз'єднаних в просторі об'ємах шарової системи при її релаксації, самоузгоджуються між собою ланцюжком причинно-наслідкових зв'язків. З цієї обставини витікає важлива кінетична особливість шарових композицій, що розглядаються. Вона полягає у тому, що величина дифузійного потоку атомів через відповідну складову ланку такої системи може контролюватися транспортними властивостями других ланок. Ще одною характерною кінетичною особливістю релаксації таких об'єктів є активна роль міжшарових границь як самостійних ланок системи, що мають власні транспортні властивості.

Одна з найбільш важливих проблем при вивченні закономірностей і механізму релаксації тонкоплівкової шарової композиції полягає у складності визначення фізичної природи і місця локалізації того елементарного процесу, який обмежує швидкість результуючого релаксаційного процесу усєї системи. У роботі докладно аналізується, як можна одержати корисну інформацію відносно цього з експериментальних даних про змінення концентрації компонентів у напрямку товщини шарів композиції, тобто із аналізу так званих концентраційних профілей.

На прикладі двошарової системи Nb-Nb₂O₅ експериментально показано, що швидкість релаксаційного процесу у вигляді окислювально-відновної твердофазної реакції між шаром металу і шаром його п'ятиокису контролюється граничним процесом, причому останній чутливий до

кристалографічної природи поверхень, якими металеві зерна виходять на міжшарову границю. Така орієнтаційна чутливість граничного процесу обумовлює неоднорідність структурних перетворень у шарах релаксуючої композиції.

Експериментально показано, що при релаксаційному масопереносі через міжшарові границі можуть досягатися значні (на порядок величини) пересичення твердих розчинів, які у деяких випадках супроводжуються аморфізацією кристалічних шарів. Дається термодинамічне пояснення таким явищам локального структурного "регресу" на фоні загального релаксаційного процесу усєї шарової системи.

Одним із специфічних явищ, характерних для тонкоплівкових шарових об'єктів, є дифузійна проникність атомів через проміжні шари, ефективність якої суттєво зростає завдяки згаданому вище значному пересиченню приграничних областей. Дається обґрунтування емпіричної закономірності, яка полягає у тому, що при зниженні межі розчинності дифундуючих атомів у даному шарі їх дифузійна проникність через нього зростає.

Ефективним механізмом транс-шарової дифузійної взаємодії є механізм дифузії, названий у роботі естафетним. Суть його полягає у тому, що вирівнювання хімпотенціалів атомів у шарах, розділених проміжним шаром, здійснюється не транзитним переносом самих атомів, а шляхом транзитного переносу вакансій через проміжний шар. Цей механізм можливий у тих випадках, коли проміжний шар є сполукою, до складу якої входять атоми того ж сорту, що і атоми, хімпотенціали яких потрібно вирівняти.

Експериментально встановлено низку розмірних ефектів при низькотемпературній релаксації шарових композицій, а саме: уявне збільшення коефіцієнту об'ємної дифузії порівняно з його значенням для масивних об'єктів, залежність цього коефіцієнту від товщини шару, фактична однорідність структурного стану по товщині шару на кожному етапі дифузійної релаксації, залежність кінцевого структурного стану від товщини шару і ін. Всі вони обумовлені малою товщиною шарів та високим ступенем дисперсності мікрокристалів і пояснюються сумірністю потоків зернограничної та об'ємної дифузії.

Встановлені розмірні ефекти використані для одержання базових шарів CdS задовільної якості для плівкових фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

У п'ятому розділі "Фазовий склад і структурні стани дифузійної зони" розглянуті проблемні питання, що відносяться до фазового складу дифузійної зони, яка утворюється внаслідок взаємної дифузії атомів спряжених шарів. На прикладі вказаних у вступі елементів для приладів на основі шарових композицій експериментально показано, що фазові перетворення в дифузійній зоні спряжені зі зміною не тільки якісних характеристик, но і самої конструкції елементів приладів. При цьому спектр метастабільних і рівноважних фазових станів, які реалізуються внаслідок дифузійної релаксації шарових композицій, може бути значно ширшим, ніж можна думати, виходячи з традиційних прогнозів на основі відповідних діаграм рівноваги і уявлень про границі розчинень дифундуючих атомів у відповідних матеріалах. Важливе значення при цьому має суттєве пересичення твердих розчинів, що утворюються.

Розмірно-композиційні фактори, що створюють розглянуті раніше термодинамічні передумови для структурних та фазових перетворень в шарових композиціях і кінетичні особливості їх реалізації, багато у чому визначають різноманітність і послідовність утворення нових фаз, місця їх локалізації і ступінь стабільності. Вони обумовлюють, крім того, і ряд встановлених експериментально специфічних розмірних ефектів. Так, наприклад, кінцевий фазовий стан шарової системи, а значить і результат деградації приладу на її основі, залежить від співвідношення товщин відповідних її шарів. Розмірно-композиційні фактори обумовлюють і немонотонний по товщині композиції розподіл концентрації атомів, які дифундують через декілька шарів.

Внаслідок проведеного аналізу багатьох факторів, які характеризують термодинамічний стан дифузійної зони, запропоновано комплексний термодинамічний критерій, який визначає вірогідність утворення в ній тої чи іншої фази з потенційно можливого набору фаз:

$$\Gamma_{\Sigma} = A \exp(-E_a/kT) [1 - B \exp(-\Delta F/kT)], \quad (10)$$

де E_a - енергія утворення зародка фази, що розглядається,
 ΔF - зниження вільної енергії системи за рахунок фазового перетворення,
 A , k і B - константи.

На основі цього критерію виводиться пояснення правила ступеней Оствальда і правила Бене-Вальсера, які реалізуються при відповідних умовах.

Важливою особливістю фазового стану, що формується в дифузійній зоні, є його залежність від швидкості нагрівання шарової системи до температури релаксаційного відпалу. Це пов'язано з різною температурною чутливістю кінетичних характеристик різних шарів і міжшарових границь.

Нетривіальним фазовим процесом є формування періодичних гетерофазних структурних станів, які при товщині фазових прошарків менше деякого граничного значення традиційно атестуються як гомогенні фази хімічних сполук з формульним складом, який не відповідає закону малих чисел або валентних співвідношень, наприклад Nb_6O , Nb_4O в системі $Nb-Nb_2O_5$, або $Cu_3In_5Se_9$, $Cu_8In_{18}Se_{33}$ в системі $Cu_2Se-In_2Se_3$, або Sn_2O_3 , Sn_3O_4 в системі $Sn-SnO_2$. Проведені дослідження вказаних систем дають підстави зробити висновок, що такі фазові стани є наслідком одночасної дії двох факторів, які контролюють процес їх формування: термодинамічної необхідності максимально знизити енергію міжфазних границь шляхом когерентного або частково-когерентного спряження фаз і, з другого боку, низькою ефективністю дифузійного перемішування атомів різного сорту біля грані кристалу, що росте. Викладене у роботі уявлення про природу метастабільних гомогенних фаз, хімічний склад яких відповідає двофазній рівновазі згідно з діаграмою станів відповідних бінарних систем, дозволяє прогнозувати нові фази подібного типу.

Встановлені закономірності формування фазового складу дифузійної зони дозволили уявити структурну природу явищ токової нестійкості в конденсаторних МОН-системах на основі Nb і Ta , а також розробити ряд тонкоплівкових електронних приладів на основі таких систем. Суть вказаних явищ полягає в необоротних або циклічних оборотних фазових перетвореннях у діелектричному шарі МОН-системи при порогових значеннях прикладеної напруги або протікаючого струму.

У шостому розділі "Аналіз механізмів деградації деяких електронних приладів на базі шарових композицій" приведені результати досліджень структурної природи деградації плівкових МДН- і МОМ-систем на основі Ta , Nb і Al , об'ємно-пористих оксидно-напівпровідникових конденсаторів з аморфним діелектричним шаром Me_2O_5 та шаром MnO_2 як протиелектродом, а також контактних площадок з Al на активних шарах SnO_2 плівкових газоаналізаторів.

Усі досліджені шарові елементи приладів являють собою термодинамічно нерівноважні системи. Принципово важливим етапом встановлення механізму деградації таких елементів є визначення

затравочної ланки, тобто місця локалізації найбільш суттєвих термодинамічних причин для релаксаційного процесу, та лімітуючої ланки, яка контролює остаточну швидкість релаксації усїєї шарової системи. Головною причиною деградації усїх розглянутих базових елементів електронних приладів є твердофазні окислювально-відновні реакції на міжшарових границях метал-оксид. Внаслідок цих реакцій змінюються хімічний та фазовий склади, а також електронні властивості як шарів, що прилягають до діелектрика, так і самого діелектрика. Процес часткового відновлення окислів здійснюється за рахунок сусіднього шару металу, який проявляє активні екстрагуючі властивості. В конденсаторних системах $\text{Me}-\text{Me}_2\text{O}_5-\text{MnO}_2$ часткове доповнення недостачі кисню в оксидному шарі відбувається за рахунок напівпровідникового шару MnO_2 , який є активним окислювачем.

Внаслідок різниці у співвідношеннях швидкостей елементарних процесів в шарах і на міжфазних границях релаксація в ніобійових і танталових конденсаторах приводить до неоднакових структурних наслідків. У танталовому конденсаторі діелектрик Ta_2O_5 стаціонарно зберігає стехіометричний склад аж до передпробійної стадії деградації, зате в усьому об'ємі шару MnO_2 монотонно росте ступінь нестехіометрії. У ніобійовому ж конденсаторі монотонно зростає ступінь нестехіометрії і погіршуються діелектричні властивості оксиду Nb_2O_5 , а склад протиелектроду MnO_2 при цьому зберігається стехіометричним у значній частині свого об'єму. У відповідності з цим стабільність і ресурс надійності конденсаторів на основі Ta і Nb визначаються різними шарами композиції.

В композиції $\text{Al}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ визначальним виявляється утворення на фронті окислювально-відновної реакції механічно міцного і хімічно індиферентного шару Al_2O_3 . Цей шар перешкоджає взаємодії металу з шаром Nb_2O_5 , що стабілізує діелектричні властивості останнього.

При використанні азотованого ніобію як електроду суттєво підвищується енергія активації іонної провідності конденсаторної композиції, а по температурній стабільності електронної провідності вона наближається до танталової конденсаторної системи. Як показали структурні дослідження модельних об'єктів, введення азоту у ніобій знижує енергію міжшарової границі, а отже впливає на її транспортні властивості.

На відміну від окислів Nb_2O_5 , нестехіометрична сполука SnO_{2-x} розпадається на дві фази: SnO_2 і Sn . Незвичайним проміжним етапом деградації в цьому випадку є дифузійний транспорт атомів олова через

шари Al_2O_3 і алюмінію на вільну поверхню останнього. Таким чином, шар Al_2O_3 , будучи ефективним дифузійним бар'єром для атомів кисню у системі $Al-Nb_2O_5$, по відношенню до атомів олова таким не являється.

Розглянуті приклади показують можливість значного підвищення довговічності виробів електронної техніки на основі шарових композицій завдяки виявленню елементарного процесу, який обмежує темп деградації, та розробці конструкційних або технологічних способів зниження його швидкості (наприклад, заміна чи легування несприятливого матеріалу електроду).

У цьому розділі "Узагальнення закономірностей утворення структури під впливом домішково-розмірного і розмірно-композиційних факторів" систематизовані структурні явища, встановлені внаслідок теоретичного аналізу і експериментальних досліджень тонкоплівкових шарових композицій.

ВИСНОВКИ

На основі проведених у дисертаційній роботі систематичних комплексних досліджень тонких плівок та шарових композицій розроблена система нових наукових положень відносно термодинамічних і кінетичних факторів структуроутворення, що мають розмірну та композиційну природу і відповідальні за широкий клас вперше виявлених у роботі, а також маловивчених структурних характеристик, явищ та розмірних ефектів, які спостерігаються у специфічному твердотільному фізичному об'єкті - тонкоплівкових шарових композиціях. Основні результати роботи зводяться до наступних положень.

1. Проведено теоретичний аналіз комплексного домішково-розмірного фактору зниження термодинамічного потенціалу Гіббса полікристалічних плівкових об'єктів. Експериментально підтверджені основні висновки проведеного аналізу про те, що вказаний фактор визначає широкий спектр унікальних структурних характеристик і властивостей тонких плівок, в тому числі: формування конденсованих у вакуумі плівок з аномально високою дисперсністю мікрокристалів, залежність ступеня дисперсності мікрокристалів від ступеня вакууму і швидкості конденсації, аномально висока концентрація домішок у плівках, радіально-шарова гетерофазність дисперсних мікрокристалів, висока температурна стабільність субдисперсних станів.

2. Проведено кристалографічний аналіз механізмів формування плівок хімічних сполук типу A_2B_6 для випадку конденсації з середовища нестехіометричного складу. На основі концепції про домішково-розмірний фактор структуроутворення пояснена природа таких структурних особливостей вказаних об'єктів, як пластинчато-періодична морфологія і гетерофазність кристалічних зерен, аномально висока концентрація двійників, наявність аномальних за своєю кристалографічною природою текстур у вигляді дискретного набору певних взаємних орієнтацій мікрочастин. Висновки теоретичного аналізу підтверджені результатами експериментальних досліджень.

3. Експериментально, завдяки розробленим методикам структурних досліджень з підвищеними інформативністю, локальністю та рівнем розрізнення, встановлені нестандартні форми розпаду пересичених твердих розчинів у тонких плівках, а саме: дроблення зерен з утворенням акумулюючих домішки нових міжзеренних границь, розпад на два твердих розчини на основі єдиної кристалічної матриці, розпад гомогенного шару на два спряжені підшарки із різних фаз, формування псевдогомогенних фазових станів з модульованою гетерофазною кристалічною структурою. Дано пояснення цим явищам на основі концепції про домішково-розмірний фактор структуроутворення в тонкоплівкових об'єктах.

4. На основі проведеного аналізу умов термодинамічної рівноваги тонкоплівкової шарової композиції сформульовані положення про розмірно-композиційні фактори, що спричиняють термодинамічні передумови для релаксації структурного і фазового станів таких об'єктів. Виведені умови термодинамічної рівноваги і розмірний критерій стабільності таких систем.

5. Експериментально встановлені і теоретично пояснені на основі уявлень про розмірно-композиційні фактори нерівноваги такі фізичні явища, пов'язані з міжшаровою дифузійною взаємодією, як утворення суттєво пересичених твердих розчинів, аморфізація кристалічного шару, формування комірчастої структури аморфного шару, високоєфективна дифузійна взаємодія через проміжний шар хімічної сполуки, до складу якої входить один із дифундуючих компонентів, а також серія розмірних ефектів різної природи, обумовлених розмірно-домішковим або розмірно-композиційними факторами.

6. Експериментально досліджений і теоретично пояснений спектр проміжних і кінцевих фазових станів у релаксуючих шарових композиціях.

Показаний вплив розмірно-композиційних факторів на різноманітність таких фазових станів, а також їх залежність від швидкості нагрівання до температури ізотермічної видержки досліджуваних об'єктів. Запропоновано термодинамічний критерій для порівняння вірогідностей утворення у дифузійній зоні потенціально можливих фаз.

7. На основі концепції про розмірно-композиційні фактори формування структури дано пояснення термодинамічної природи і кінетики утворення експериментально виявлених у роботі нових різновидностей стабільних фазових станів, які є проміжними між класичними однофазними і гетерофазними станами, у тому числі: стани із шарувато-радіальною гетерофазністю ізоморфних мікрокристалів, пластинчато-періодичні гетерофазні і багатодвійникові структури з міжкристалітними границями нестехіометричного складу, стани з гетерофазністю у одній із підрешіток хімічної сполуки і з гомогенною другою підрешіткою, гомогенні стани, що утворюються в бінарних системах, хімічний склад яких відповідає двофазній рівновазі.

8. На основі розробленої в дисертації системи наукових положень і узагальнень, при урахуванні конкретних експериментальних результатів досліджень ряду МДН-композицій, які використовуються в електронних приладах, встановлені структурні механізми деградації таких систем, а також природа явища бістабільного перемикання між двома рівнями провідності діелектричного шару конденсаторної структури на основі ніобію. Запропоновані і експериментально підтверджені теоретичні основи і технологічні способи підвищення якості, надійності і довговічності таких елементів електронних виробів.

Основні матеріали дисертації відображені в наступних публікаціях:

1. Palatnik L.S., Boiko B.T., Pancheha P.A., Sapelkin V.P. Elektron microscope and diffraction investigation of substructure of thin evaporated films // Electron microscopy.-Roma: Tipografia Poliglotta Vaticana.-1968.-P.395-396.
2. Boiko B.T., Palatnik L.S., Pancheha P.A. The kinetics of polycrystalline thin film formation // Thin Solid Films.-1969. -V.3.-P.157-160.
3. Einfluss der Unterschicht auf die Struktur von Tantal-Vakuumkondensaten /M.S.Boruschko, B.T.Boiko, P.A.Pantschecha et al.//Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschuler von Guericke Magdeburg.-1970.-Bd.14,N1.-S.91.
4. Влияние структуры вакуумных конденсатов на их электрические свойства / Л.С.Палатник, Б.Т.Бойко, П.А.Панчеха, В.П.Сапелкин //ФТТ.-1971.-Т.13, в.8.-С.2240-2246.

5. Панчева П.А., Бойко В.Т. Получение реплик, обеспечивающих дифракционный контраст изображения // Заводская лаборатория. 1972.- Т.38, №4.-С.453-455.
6. Палатник Л.С., Панчева П.А., Сапелкин В.П. О температурной стабильности высокопористых резистивных пленок // Вестник Харьковского политехнического института, N 102. Металлофизика. Харьков: "Вища школа". ХГУ-1975.-Вып.1.-С.77-78.
7. Панчева П.А., Бойко В.Т. Метод микропучка в темнопольной электронной микроскопии для определения объема и формы кристалликов // Заводская лаборатория.-1972.-Т.38, в.5.-С.552-554.
8. Панчева П.А., Бойко В.Т. Учет ошибок при изучении кинетики формирования блочной структуры методом микропучка // Заводская лаборатория.-1972.-Т.38, в.5.-С.554-567.
9. Палатник Л.С., Панчева П.А., Бойко В.Т. Изучение пространственной формы микрокристаллов в поликристаллических объектах с помощью электронного микроскопа // Изв. АН СССР, сер. физич. -1972.-Т.36, в.6.-С.1341-1345.
10. Бойко В.Т., Панчева П.А., Сапелкин В.П. К вопросу изучения поперечных сечений вакуумных конденсатов // Изв. вузов. Физика. -1972. -Т.5.-С.135-136.
11. Алавердова О.Г., Панчева П.А., Фукс М.Я. О повышении чувствительности к выявлению малых разориентировок в рентгеновской топографии по Шульцу // Заводская лаборатория. -1972. -Т.38, в.11. -С.1350-1354.
12. Анизотропия кристаллических и аморфных тел по структурно чувствительным свойствам / Л.С.Палатник, П.А.Панчева, В.Т.Бойко, М.Я.Фукс //Изв.вузов.Физика.-1973. -Т.12. -С.158-160.
13. Рентгенографическое исследование структуры эпитаксиальных пленок PbS / Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, О.Г.Алавердова, П.А.Панчева, Л.П.Шпаковская // Изв.вузов Физика.-1976.-Т.3.-С.54-58.
14. Выявление поверхностного рельефа монокристаллов с помощью эпитаксиальных реплик / М.Я.Фукс, О.Г.Алавердова, П.А.Панчева, Л.П.Шпаковская //Заводская лаборатория. -1976. -Т.42, в.7. -С.800-802.
15. Структура конденсированных дисперсно-упрочненных композиций на основе никеля и меди / П.А.Панчева, А.И.Ильинский, И.А.Савченко, Г.Е.Лях //Металлофизика. -1980. -Т.2, в.2.-С.112-120.

16. О механизме вакуумной конденсации при высокоскоростных методах испарения / Л.С.Палатник, Ю.А.Быковский, П.А.Панчева, А.Г.Дудолоадов, В.И.Верченко, С.В.Марулько // Доклады АН СССР. -1980. -Т.254, в.3. -С.632-635.
17. Межфазное взаимодействие на границе с окислом в слоистых системах / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев // УФЖ. -1982.-Т.27, в.11. -С.1648-1688.
18. Термополевая устойчивость и особенности кристаллизации аморфных пленок Nb_2O_5 / Л.С.Палатник, А.С.Деревянченко, П.А.Панчева, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев, А.Н.Стеценко, В.Г.Шидловский // Физ. и хим. обраб. материалов. -1982. -N 5. -С.87-94.
19. Определение коэффициента пересыщения при вакуумной конденсации / Б.Т.Бойко, С.В.Марулько, П.А.Панчева, В.А.Полоцкий //Металлофизика.-1983.-Т.5,в.3.-С.45-50.
20. Структурный и электронный аспекты явления деградации системы металл-диэлектрик-полупроводник / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев, В.Р.Копач // УФЖ. -1983. -Т.28, в.11. -С.1721-1725.
21. Наблюдение стимулированных электрическим током структурных превращений в системе металл-окисел-полупроводник / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, В.Н.Любов, И.А.Юхно, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев // Поверхность. -1983.-Т.12.-С.84-92.
22. Природа токовой неустойчивости в аморфных пленках Nb_2O_5 после электрической формовки / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев, И.А.Юхно // УФЖ. -1984. -Т.29, в.5. -С.760-764.
23. Бойко Б.Т., Марулько С.В., Панчева П.А. О применимости газодинамического описания массопереноса при конденсации в квазизамкнутом объеме //Изв. вузов.Физика.-1984.-N 1. -С.108-110.
24. Transformation in a metal-insulator-semiconductor structure with an amorphous insulator film caused by contacts / В.Т.Boiko, P.A.Pancheha, V.R.Kopach, Yu.L. Pozdeev // Thin Solid Films. -1985. -V.130, -P.341-355.
25. Пленки Nb_2O_5 , полученные алкоксометодом на подложках из Nb и Al / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев, Е.П.Туревская, М.П.Яновская // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. -1985, Т.21, в.11. -С.1905-1909.
26. Исследование особенностей деградации конденсаторных пленочных МДП-структур $Nb-Nb_2O_5-MnO_2$ / Б.Т.Бойко, А.С.Игнатьев, В.Р.Копач,

Н.Г.Крушедольская, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев //Электронная техника. Серия: Управление качеством. -1986. -В.3(120). -С.8-11.

27. Состав и электрические свойства пленок собственного окисла на азотированном ниобии / Б.Т.Бойко, В.С.Копач, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев // Изв. вузов. Физика. -1988. -N 10. -С.115-116.

28. Структурные процессы в слое ниобия, контактирующем с Nb_2O_5 / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, В.Р.Копач, Ю.Л.Поздеев, Е.В.Багацкая, С.Б.Мелентьев // Физ. и хим. обраб. материалов.-1988. -N 5. -С.61-67.

29. Влияние азотирования на структуру объемно-пористого тантала / Б.Т.Бойко, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев, В.Р.Копач, А.И.Черников // Физ. и хим. обраб. материалов.-1990. -N 1. -С.84-89.

30. Влияние вакуумного отжига на асимметрию электропроводности пленок пятиоксида тантала / Б.Т.Бойко, В.Р.Копач, Н.Г.Крушедольская, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев, В.В.Стариков // Изв. вузов. Физика. -1991. -N 1. -С.46-50.

31. Моделирование деградационных процессов в танталовых и ниобиевых оксидно-полупроводниковых конденсаторах / Б.Т.Бойко, В.Р.Копач, П.А.Панчева, Ю.Л.Поздеев, В.В.Стариков //Электронная техника. Серия: Управление качеством, стандартизация, испытания. -1991. -В.1(143).-С.27-29.

32. Диаграмма текстуры пленок CdS, полученных осаждением из ионно-молекулярного потока / П.А.Панчева, В.И.Гнидаш, А.И.Черников, С.И.Гладков // УФЖ. -1992. -Т.37, в.7. -С.1045-1050.

33. Comparasion of degradation modes in sandwich structures including amorphous oxides of Nb and Ta / В.Т.Boiko, V.R.Kopach, S.M.Melentjev, P.A.Pancheha, Yu.L.Pozdееv, V.V.Starikov // Thin Solid Films. -1993. -V.229. -P.207-215.

34. Структура и оптические свойства пленок теллурида кадмия, полученных осаждением их ионно-молекулярного потока / П.А.Панчева, В.И.Гнидаш, В.Н.Любов, А.И.Черников, С.И.Гладков, М.С.Жубр // Поверхность. -1993. -N 12. -С.89-97.

35. Preparation and characterization of electrodeposited $CuInSe_2$ films / В.Т.Boiko, N.P.Klochko, V.R.Kopach, V.A.Novikov, P.A.Pancheha, A.I.Chernikov // Cryst. Res. Technol. -1996. -V.31. -P.535-538.

36. Pancheha P.A. On homogeneous states in the heterophase equilibrium region of Cu-In-Se systems // Functional mater. -1997. -V4, N1. -P.89-91.

37. Панчева П.А. Примесно-размерный фактор формирования структуры тонких металлических пленок // Труды Украинского вакуумного общества. Т.2. Харьков: ННЦ ХФТИ. -1996. -С.59-63.
38. Panchekha P.A. Supersaturation at the diffusion layer interaction // Functional mater. -1997. -V.4, N2. -P. 204 - 207.
39. Panchekha P.A. Initial phase non-stoichiometry as a factor of A_2B_6 thin film structure formation // Functional mater. -1997. -V.4, N2. -P.199-203.
40. Cristallisation features of electrodeposited amorphous Cu-In-Se layers / B.T.Boiko, P.A.Panchekha, A.I.Chernikov, V.A.Novikov, N.P.Klochko // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
41. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
42. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
43. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
44. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
45. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
46. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
47. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
48. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
49. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
50. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
51. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
52. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
53. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
54. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
55. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
56. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
57. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
58. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
59. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.
60. Comparison of deposition modes in constant current and constant voltage regimes // B.T.Boiko, V.A.Novikov, V.P.Klochko, V.M.Kozlov, V.A.Panchekha // Functional Materials. -1997. -V.4, N3. -P.343-347.

Панчева П.О. Розмірні фактори формування структури та стабільність тонкоплівкових шарових композицій. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Харківський державний університет, Харків, 1997.

Дисертацію присвячено питанням формування та стабільності структури тонких плівок та багатошарових композицій, природі специфічних структурних явищ та розмірних ефектів, характерних для таких об'єктів. Показано, що багато з структурних особливостей та стабільність таких об'єктів зумовлені термодинамічними та кінетичними факторами, що мають розмірну та композиційну природу. Запропоновані концепції домішково-розмірного та розмірно-композиційних факторів зниження потенціалу Гіббса дають змогу пояснити механізми формування та природу стабілізації специфічних періодичних структур, нестандартні види розпаду твердих розчинів та утворення структурних станів, що є проміжними між класичними однофазними та гетерофазними станами. На підставі встановлених закономірностей розроблені фізичні принципи підвищення надійності та довговічності ряду елементів електронної техніки (конденсаторів, порогових перемикачів, елементів пам'яті).

Ключові слова: тонкі плівки, шарові композиції, структура, фазові перетворення, стабільність.

Панчева П.А. Размерные факторы формирования структуры и стабильность тонкопленочных слоистых композиций. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Харьковский государственный университет, Харьков, 1997.

Диссертация посвящена вопросам формирования и стабильности структуры тонких пленок и многослойных композиций, природе специфических структурных явлений и размерных эффектов в таких объектах. Показано, что многие структурные особенности и стабильность таких объектов обусловлены термодинамическими и кинетическими факторами, имеющими размерную и композиционную природу. Предложенные концепции примесно-размерного и размерно-композиционных факторов снижения потенциала Гиббса позволяют объяснить механизмы формирования и природу стабилизации выявленных специфических периодических структур, нестандартные виды распада

твердых растворов и образование структурных состояний, промежуточных между классическими однофазным и гетерофазным состояниями. На основе установленных закономерностей разработаны физические принципы повышения надежности ряда элементов электронной техники (конденсаторов, пороговых переключателей, элементов памяти).

Ключевые слова: тонкие пленки, слоистые композиции, структура, фазовые превращения, стабильность.

Panchekha P.O. The dimensional factors of the structure formation and stability of the thin multilayer compositions. Manuscript.

Thesis for a doctor's degree by speciality 01.04.07-solid state physics.- Kharkov, 1997.

The dissertation is devoted to forming and stability of thin films and multilayer compositions structure, to causes of structural phenomena and dimensional effects in these objects. It is shown, that many structure features and stability of such objects depend on the thermodynamic and kinetick factors stimulated by their dimension and composition character. The offered concepts of the impurity-dimensional and dimension-compositional balance permit to explain formation and stabilization processes of specific periodic structures, as well as non-standard forms of solid solutions desintegration and structural state, intermediate between classical single-phase and heterogeneous states. As a result of established laws the physical bases of the improving of reliability and durability of a number of electronic products made of layered compounds (condensers, switches, elements of memory) are developed.

Key words: thin films, lauer compositions, structure, phase transformation, stability.

Підписано до друку 4. 12. 97 р. Зам. № 318
Тираж - 100 прим. Умов. друк. арк. 2.0 Формат 60x84¹/₁₆ .

ТОВ "Знання LTD", Харків, вул. Артема, 32

U32326

AB 39.572