

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Шелудько Володимир Євгенійович

УДК 539.216.2:621.9.048.7

**ВПЛИВ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЙНИХ ТОВСТИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ Ni_3B , BaB_6 - LaB_6 ТА
 SnO_2 - Sb**

Спеціальність 05.02.01. – Матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ-2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук

Паустовський Олександр Васильович

Інститут проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України,

старший науковий співробітник

завідувач відділу фізики та технології обробки матеріалів

концентрованими потоками енергії

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Лихошва Валерій Петрович,

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів

НАН України, м. Київ,

завідувач відділу концентрованих енергетичних впливів

доктор технічних наук, професор

Котляров Валерій Павлович

кафедра лазерної техніки та фізико-технічних технологій

механіко-машинобудівний інститут НТУУ “КПІ”,

м. Київ

Захист відбудеться “7” вересня 2015 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий “16” липня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор технічних наук



Р. В. Мінакова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з актуальних проблем матеріалознавства є розробка функціональних композиційних товстих плівок (ТП) для мікроелектроніки і приладобудування. Сучасні ТП містять у якості провідної фази (ПФ) переважно дорогі метали та їх сполуки, наприклад Au, Ag, Pt, Pd, RuO₂, рутенати та родати вісмуту. Тому актуальним залишається питання їх заміни більш дешевими матеріалами з високими експлуатаційними параметрами, що не містять дорогоцінних металів.

Раніше проведені в Інституті проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І. М. Францевича НАН України дослідження показали доцільність використання в якості ПФ металоподібних тугоплавких сполук і оксидних систем. Зокрема, бориди перехідних, лужно- та рідкісноземельних металів і тверді розчини на їх основі (система BaV₆-LaV₆, Ni₃V) були використані для виготовлення товстоплівкових резисторів, провідникових розведень і контактних площинок. Для високоомних і надвисокоомних ТП із номіналом до 10¹² Ом/□ перспективним є диоксид олова, легований сурмою – Sn_{1-x}Sb_xO₂, який також застосовується в якості чутливого елемента газових сенсорів.

Дослідження ТП інтенсивно проводяться провідними науковими центрами: ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України, ВАТ НДІ “Гіріконд”, МІЕТ, МДІРЕА, ВАТ “МНДІРЗ” і промисловими фірмами: E. I. Du Pont de Nemours, W. C. Heraeus, ESL, ЗАТ “ЕЛМА-ПАСТИ”, МЕФ “Онікс” і багатьма іншими. Слід зазначити внесок вітчизняних і закордонних вчених, а саме, Б. М. Рудя (Україна), В. З. Петрової (РФ), M. Prudenziati (Italy), A. Dziejic (Poland), M. Hrovat (Slovenia), K. Arshak (Ireland) і інших. Однак, відсутність ефективних способів підвищення функціональних властивостей ТП стримує прогрес їх застосування у цьому напрямку. Цю проблему можна вирішити використанням лазерної обробки (ЛО), яка у сучасному матеріалознавстві займає одне із провідних місць. Слід також зазначити недостатність відомостей про вплив ЛО на структуру, властивості та хімічний склад ТП. Тому представляє інтерес дослідження взаємозв'язку між режимами ЛО та особливостями структуро- і фазоутворення в ТП, які відіграють вирішальну роль в керуванні електрофізичними характеристиками. До початку теперішніх досліджень роботи в цьому напрямку не проводились, а в наш час ЛО стосовно до ТП використовується лише на стадії підгонки їх номіналу, яка полягає в нанесенні різів різної конфігурації, що призводить до видалення частини матеріалу ТП і, відповідно, до зміни її номіналу (В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, З. Ю. Готра, М. G. Cohen і А. F. Dyson).

Актуальність цієї роботи визначається необхідністю підвищення функціональних властивостей ТП без їхнього руйнування завдяки впливу лазерного випромінювання різної тривалості та енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації виконувалися у лабораторії енергоімпульсних методів обробки матеріалів та виробів (з червня 2009 – відділ фізики і технології обробки матеріалів концентрованими потоками енергії) ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України згідно з темами: 1.6.2.4-98 “Фізичні та фізико-хімічні основи технологічних методів

керування структурою, механізмами струмопровідності, електрофізичними та термоелектричними властивостями товстих плівок із композиційних, мікрокомпозиційних та нанодисперсних матеріалів” (№ ДР 0198U007283); 1.6.2.5-02 “Фізичні властивості та структура товстих плівок для електроніки та сенсорної техніки, одержаних за новим методом – трафаретним друком, баротермічною та лазерною обробкою” (№ ДР 0102U004540); III-15-06 “Створення матеріалів на основі тугоплавких сполук для багатошарових товстоплівкових структур з особливими фізичними властивостями з метою підвищення функціональних характеристик сенсорів, фототермоелектричних, резистивних і надпровідних пристроїв” (№ ДР 0105U004511); III-8-09 “Створення на основі тугоплавких сполук товстоплівкових структур з нанорозмірними елементами та вивчення їх ролі у формуванні тензо- і магніторезистивних властивостей” (№ ДР 0109U002358);

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження — встановлення впливу ЛО на мікроструктуру, фазовий склад, морфологію поверхні та електрофізичні властивості композиційних ТП на основі систем Ni_3B , BaB_6-LaB_6 та SnO_2-Sb , нанесених на алюмооксидну кераміку, для підвищення ефективності роботи мікроелектронних пристроїв.

Для досягнення мети були вирішені наступні наукові задачі:

- визначено оптичні та теплофізичні характеристики ТП;
- встановлено розподіл температур на поверхні та по товщині ТП при їх ЛО з урахуванням нелінійної залежності вищезазначених параметрів від температури;
- вивчені фазовий склад і структура ТП після ЛО;
- досліджені морфологія поверхні і “фазовий контраст” методом атомної силової мікроскопії;
- досліджені електрофізичні характеристики ТП після ЛО.

Об'єкт дослідження. Процеси формування структури та властивостей ТП при їх ЛО.

Предмет дослідження. Вплив ЛО ТП на їх мікроструктуру, фазовий склад, концентраційний розподіл елементів ПФ, тензорезистивний ефект, електрофізичні, теплофізичні та оптичні характеристики.

Методи дослідження. Відповідно до поставлених задач в роботі застосовувались такі розрахункові та експериментальні методи: розрахунок теплофізичних констант, еліпсометрія, рентгенофазовий аналіз (РФА), скануюча електронна (СЕМ) та атомна силова (АСМ) мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА), а також визначення електрофізичних характеристик: температурна залежність опору $R(T)$, вольт-амперні характеристики (ВАХ) та коефіцієнт тензочутливості γ .

Наукова новизна отриманих результатів.

1. На композиційних товстоплівкових матеріалах на основі Ni_3B , BaB_6-LaB_6 і SnO_2-Sb вперше показана можливість керувати їх структурою та фазовим складом шляхом зміни параметрів ЛО. ЛО в мілісекундному діапазоні збільшує ширину дифузійної зони на міжфазній границі, призводить до окиснення поверхні плівки і зменшенню її шорсткості. ЛО в наносекундному діапазоні незначно (в заданих межах) збільшує електроопір і підвищує коефіцієнт

тензочутливості в результаті збільшення дисперсності ПФ. Варіюванням параметрів ЛО можна досягти оптимальної роботи ТП ($\alpha \sim 1$).

2. Вперше розрахунковими та експериментальними методами визначено теплофізичні й оптичні константи для досліджуваних ТП, отримано розподіл температур на поверхні плівки та по її товщині. ЛО в мілі- і мікросекундному діапазонах здійснює переважно тепловий вплив, а в наносекундному – термомеханічний, що полягає в дробленні частинок ПФ, як на поверхні, так і по товщині ТП внаслідок ударно-хвильового впливу.
3. ЛО ТП у режимі модульованої добротності резонатора ($E = 160$ мДж, $\tau = 15$ нс) підвищує їх електроопір (до 7-10 % від номіналу) за рахунок зменшення товщини плівки внаслідок її випару. При ЛО в мілісекундному діапазоні, для термостабільної ПФ з гексаборидів VaB_6-LaB_6 встановлено граничну енергію $E \sim 0,5$ і $0,8$ Дж, вище якої інтенсивне окиснення призводить до різкого росту електроопору. Стійкість ПФ до ЛО імпульсами наносекундного діапазону, що обумовлена її термостабільністю, зменшується в такій послідовності: $LaB_6 > Va_{0,76}La_{0,24}B_6 > VaB_6 > Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2 > Ni_3B$.
4. Встановлено, що ЛО імпульсами нано- і мікросекундної тривалості зберігає оптимальний режим роботи ТП на основі термостабільних боридів ($\alpha \sim 1$), але змінює параболічний характер ВАХ ТП на основі $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ на лінійний за рахунок зниження енергетичного бар'єру між частинками ПФ, що пов'язано із зменшенням товщини діелектричного прошарку в результаті ударно-хвильового впливу наносекундного імпульсу.

Практичне значення отриманих результатів. Вперше визначені теплофізичні і оптичні характеристики ТП, необхідні для розрахунків температур при лазерному нагріванні плівок. Вплив лазерного випромінювання мікро- і наносекундної тривалості може бути використаний для прецизійної зміни номіналу резисторів. Обробка ТП на основі $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ лазерним випромінюванням наносекундної тривалості підвищує коефіцієнт тензочутливості γ цих плівок \sim на 35 %, що має значення при виготовленні тензодатчиків (патент України на корисну модель № 38932 від 26.01.2009 г.). Визначені режими ЛО, які супроводжуються зменшенням шорсткості поверхні, що має практичне значення, наприклад, при створенні мікрополоскових ліній у НВЧ-мікросхемах, а також змінних товстоплівкових резисторів. Досліджені режими лазерної обробки ТП, що сприяють оптимальній роботі резисторів (значення параметра $\alpha \sim 1$).

Методика ЛО ТП на основі $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ випробувана в НДІ засобів аналітичної техніки при УжНУ і рекомендована для підвищення тензочутливості датчиків і чутливості газових сенсорів.

У ТОВ “Квирин” отримані позитивні результати при експериментальній перевірці режиму ЛО ТП на основі Ni_3B . Даний режим рекомендовано для застосування при виготовленні змінних товстоплівкових резисторів і мікрополоскових ліній у НВЧ-мікросхемах.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, зазначені в роботі, отримані особисто автором, або за його безпосередньої участі. Постановка завдань досліджень, аналіз і обговорення результатів, формулювання висновків, підготовка

публікацій виконувалися автором при участі наукового керівника О. В. Паустовського.

Визначення оптичних характеристик ТП і їх ЛО на установці ЛТПЧ-7 проведені разом з к.ф.-м.н. І. В. Захарченко (КНУ ім. Тараса Шевченка), АСМ зразків ТП на Nanoscope D3000 – разом із проф. І. А. Лузіновим (Clemson University, South Carolina, USA), електронна мікроскопія і мікрорентгеноспектральний аналіз – разом з к.т.н. В. В. Кременицьким (ТЦ НАН України) і д.ф.-м.н. В. Н. Ткачем (ІНМ ім. В. Н. Бакуля НАН України), розрахунки температур при ЛО ТП – разом з д.т.н. Н. І. Анякіним (НТУУ “КПІ”), диференційна обробка ВАХ – разом з к.ф.-м.н. П. С. Смертенко (ІФН ім. В. Е. Лашкарьова НАН України). У наукових дискусіях і обговоренні результатів брали участь д.т.н. Б. М. Рудь і к.т.н. Є. Я. Тельніков.

Особистий внесок дисертанта полягає у одержанні струмопровідних ТП, розрахунках теплофізичних і оптичних характеристик плівок, проведенні ЛО ТП, аналізі фазового складу і структурних змін у ТП після ЛО, експериментальній роботі на АСМ NT-206, аналізі отриманих даних, дослідженні електрофізичних характеристик ТП після ЛО, особистій участі в підготовці статей і доповідей на конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: 1 – 7^ї міжнародних конференціях “Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (Кацивелі-Понізовка, Жуковка, АРК, Україна, 2000, 2002, 2004, 2006, 2008, 2010, 2012), міжнародній конференції “Передовая керамика – третьему тысячелетию” (Київ, Україна, 2001), International Conference “Science for Materials in the Frontier of Centures: Advantages and Challenges” (Kyiv, Ukraine, 2002), NATO ARW Conference “Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications” (Kyiv, Ukraine, 2002), міжнародній конференції “Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике” (Київ, Україна, 2003), міжнародній конференції „Современное материаловедение: достижения и проблемы” (Київ, Україна, 2005), 1 – 4^ї міжнародних конференціях *HighMatTech* (Київ, Україна, 2007, 2009, 2011, 2013), 1, 2 та 4^ї міжнародних Самсонівських конференціях „Материаловедение тугоплавких соединений” (Київ, Україна, 2008, 2010, 2014)

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 9 наукових праць у провідних фахових журналах і одержано один патент України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, 4 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що включає 270 найменувань, та 2 додатків. Робота викладена на 195 сторінках і містить 89 малюнків, 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета і завдання дослідження, відзначені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, особистий внесок дисертанта у виконанні роботи. Наведені відомості про апробацію результатів роботи, кількість публікацій, патентів.

У першому розділі наведено детальний огляд основних публікацій по створенню різноманітних видів композиційних ТП, які застосовуються на практиці і дослідженню їх властивостей. З огляду видно, що в якості ПФ резистивних і провідникових ТП використовуються сполуки різних класів: від технічної сажі, вуглецю, нанотрубок до металів, сплавів, твердих розчинів, оксидів, тугоплавких сполук перехідних і рідкісноземельних елементів. Найбільш детально вивчені і знайшли широке застосування резистивні пасти на основі систем Ag-Pd, оксиду рутенію, або рутенатів металів, різних оксидів (простих і складних). З наведених даних видно, що параметри товстоплівкових резисторів у значній мірі залежать від дисперсності вихідних порошків ПФ, взаємодії між компонентами пасти і підкладки, температурного режиму термообробки, природи склозв'язуючого. Змінюючи склад ПФ шляхом введення в пасту різних добавок, можна в широких межах змінювати номінал резистора, його термічний коефіцієнт опору (ТКО), стабільність резисторів, чутливість датчиків. Звернено увагу на використання ЛО для так званої підгонки резисторів, яка полягає в нанесенні на поверхню резистора отворів, або різів різної конфігурації. У той же час питанням впливу ЛО на процеси структуро- та фазоутворення, зміну морфології поверхні, концентраційний розподіл елементів по глибині зразка при різних режимах лазерного теплового впливу без руйнування поверхневого шару приділено дуже мало уваги. Відомо, що при лазерному опроміненні матеріалу, яке протікає за дуже короткі часові проміжки, кінетика нагрівання і дифузійних процесів значно відрізняється від звичайного ізотермічного нагрівання. При цьому в широких межах може змінюватися, наприклад, електроопір ТП, який є структурнозалежним параметром, сенсорні характеристики, шорсткість, пористість поверхні (важливі фактори для змінних резисторів) і її поглинаюча здатність, швидкість рекристалізаційних процесів у плівці, що призводять до укрупнення зерна, зменшення площі границь тощо. Усі ці питання лазерного впливу стосовно до ТП вивчалися епізодично і не мали комплексного характеру.

На основі аналізу викладених даних сформульовані основні завдання даного дослідження.

У другому розділі наведені характеристики компонентів для виготовлення ТП, технологічні аспекти приготування паст, зразків плівок і методи дослідження їх властивостей: фазового складу і структури ТП, електрофізичних характеристик, коефіцієнта тензочутливості γ , методики виміру та розрахунків теплофізичних (коефіцієнт температуропровідності a , теплоємність c , коефіцієнт теплопровідності λ) і оптичних (коефіцієнт відбиття R , показник заломлення n , коефіцієнт згасання k) характеристик ТП, приведені режими ЛО ТП і рівняння, що необхідні для розрахунків температурних полів у зразках при ЛО.

У якості ПФ ТП використовувалися порошки бориду Ni_3B , гексаборидів Ва, La, а також твердих розчинів $Ba_{0,76}La_{0,24}B_6$, $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$, виготовлених відповідно до ТУ. У якості склофази (СФ) використовували стекла марок СЦ3-55 і С279-2.

Зважування порошків ПФ і СФ проводили на вагах ВЛМ-20Г-М з точністю $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г. Далі ці порошки усереднювались просіванням через капронове сито 0071 та перемішуванням у агатовий ступці. Після додавання необхідної кількості органічної зв'язки одержану пасту перемішували протягом 30 хв. 4-5 разів. Пасту

наносили на підкладку з алюмооксидної кераміки ВК94-1 на установці трафаретного друку ПЦ 40-48 через біметалічний (на основі фольги з бронзи Бр2) трафарет. Перед нанесенням резистивних шарів на підкладці формували контактні площинки з наступних промислових паст:

- для ТП на основі боридів – паста на основі Ni_3B (ТУ 06608-84). Застосування такої пасту дозволяє проводити термообробку ТП і контактних площинок за один технологічний цикл (з попереднім підсушуванням нанесеної контактної пасту), збільшити відтворюваність і часову стабільність характеристик ТП;
- для ТП на основі $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ – провідникова $Ag-Pd$ паста ПП-1 виробництва ЗАТ “ЕЛМА-ПАСТИ”, Зеленоград, РФ, яку наносили на підкладку, сушили й термооброблювали в печі при температурі 1100 К протягом 8-10 хв.

Сушіння нанесених шарів проводили в печах СНВС-4534/3-41 та СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ІЗ при температурах 573-623 К протягом 15-20 хв. Ця операція необхідна для часткового видалення органічної зв'язки, що суттєво зменшує утворення дефектів в об'ємі плівки в процесі основної термообробки, яку проводили в конвеєрній печі ПЕК-8 і СНОЛ-1,6.2,5.1/11-ІЗ. Температура термообробки паст на основі боридів – 1093 ± 5 К, час витримки 3-5 хв., на основі $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ – 1093 ± 5 К, час витримки 8-10 хв. Товщину плівки контролювали за допомогою мікрометра І4-10М. Були виготовлені наступні склади ТП: 1 – Ni_3B + 15 мас. % СФ СЦЗ-55; 2 – BaV_6 + 30 мас. % СФ СЦЗ-55; 3 – $Ba_{0,76}La_{0,24}V_6$ + 40 мас. % СФ СЦЗ-55; 4 – LaV_6 + 40 мас. % СФ СЦЗ-55; 5 – $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ + 50 % СФ С279-2. Вони відповідають широкому діапазону номінальних значень опору.

Обробку ТП на “Квант-15” проводили в режимі: довжина хвилі $\lambda = 1,064$ мкм, енергія $E = 0,2-1,5$ Дж, тривалість імпульсу $\tau = 4$ мс, діаметр плями $\varnothing_{п}$ 1,5 мм методом порядкового сканування із швидкістю $V = 0,3$ м/хв. Обробку на ЛТПЧ-7 проводили в режимах: вільної генерації ($\lambda = 1,064$ мкм, $E = 250$ мДж $\tau = 220$ мкс (по напіввисоті), $\varnothing_{п}$ 5 мм) та модульованої добротності резонатору ($\lambda = 1,064$ мкм, $E = 160$ мДж $\tau = 15$ нс (по напіввисоті), $\varnothing_{п}$ 5 мм). Вплив на зразок варіювали кількістю імпульсів. Контактні площинки ізолювалися від дії лазерного випромінювання за допомогою маски з мідної фольги. Енергію лазерного випромінювання вимірювали за допомогою вимірювачів ІМО-2Н або ІКТ-1Н.

РФА проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М у CuK_{α} -фільтрованому випромінюванні. Ідентифікація фаз здійснювалася згідно картотеки JCPDS. Для вивчення морфології поверхні ТП, а також для ЛРСА застосовували: АСМ Nanoscope D3000 фірми DIGITAL INSTRUMENTS у режимі обстукування (Tapping Mode™) та NT-206 виробництва ОДО “Микротестмашины” (Гомель, РБ), а також мікроаналізатор JСХА-733 фірми JEOL, растровий електронний мікроскоп ZeissUltra 55 фірми CARL ZEISS і СЕМ JSM-6060 (LA) фірми JEOL з енергодисперсійною приставкою.

У третьому розділі наведені конкретні приклади розрахунків λ для ПФ, СФ і композиту “ПФ + СФ”, розраховані оптичні характеристики, дана графічна інтерпретація та аналіз розподілу температур при ЛО ТП у мілі-, мікро- і наносекундному діапазонах. На рис. 1, як приклад, представлено розподіл температур по глибині плівки при ЛО імпульсами мілі- (а) і наносекундної (б)

тривалості. З рис. 1 видно, що вигляд кривих температурного розподілу визначається тривалістю імпульсу та енергією ЛО.

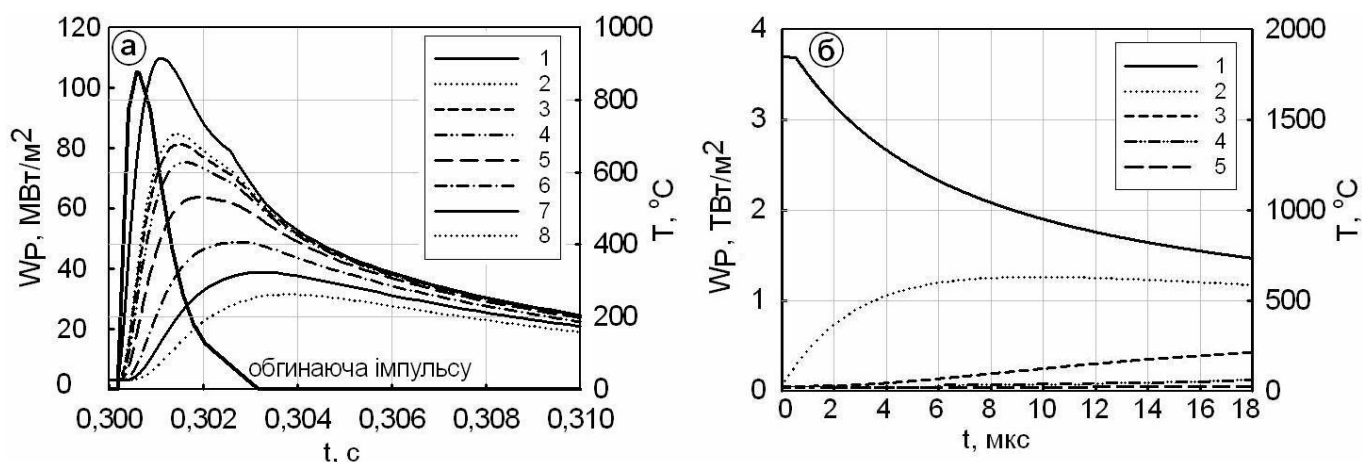


Рис.1. Розподіл температур по глибині ТП після ЛО: а – склад 5, $E = 0,2$ Дж, $\tau = 4$ нс (1 – на поверхні ТП, 2 – на глибині $h = 24$ мкм, 3 – на $h = 28$ мкм, 4 – на $h = 36$ мкм, 5 – на $h = 56$ мкм, 6 – на $h = 96$ мкм, 7 – на $h = 136$ мкм, 8 – на $h = 176$ мкм); б – склад 2, $E = 160$ мДж, $\tau = 15$ нс (1 – на поверхні ТП, 2 – на глибині $h = 8$ мкм, 3 – на $h = 16$ мкм, 4 – на $h = 24$ мкм, 5 – на $h = 36$ мкм)

У четвертому розділі представлені результати дослідження впливу імпульсного лазерного опромінення різної тривалості та енергії на мікроструктуру, фазовий склад та електрофізичні властивості ТП на основі складів 1-5.

У підрозділі 4.1 розглянуто вплив ЛО на властивості ТП на основі складу 1.

На рис. 2. представлено зображення ділянки поверхні вихідної ТП складу 1 у вторинних електронах, що являє собою частинки ПФ, розподілені у СФ. Топографія цієї ділянки, отримана на АСМ, показує, що у процесі термообробки пасти у результаті плавлення СФ утворюється текстурована поверхня з появою термокапілярних хвиль висотою від 0,05 до 5,96 нм і розміром від 2,5 до 100 нм, що відповідає значенню шорсткості поверхні $R_a = 1,26$ мкм.

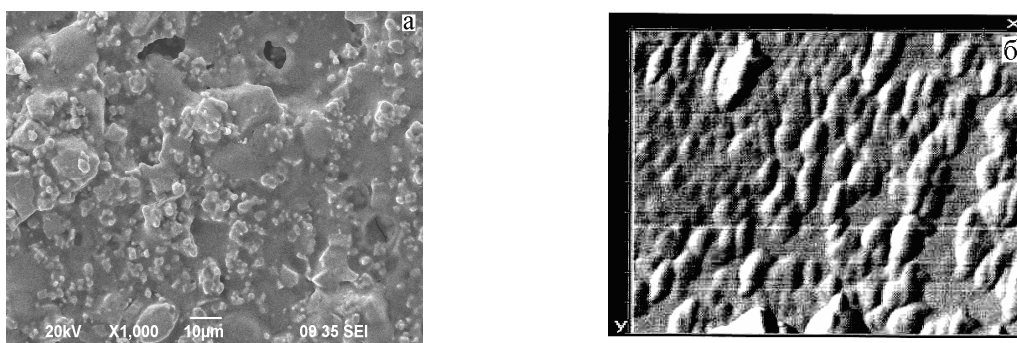


Рис. 2. Мікроструктура вихідної ТП складу 1 у вторинних електронах (а) і топографія (б) ділянки (1×1 мкм, АСМ)

Змінюючи інтенсивність ЛО і фокусування променя, можна підібрати такий режим впливу, при якому утворюється однорідна ванна розплаву без термокапілярних хвиль на поверхні. У нашому випадку при розфокусуванні плями

до \varnothing 1,5 мм, енергії $E = 0,3-0,4$ Дж і збільшенні частоти до $\nu = 10$ Гц шорсткість поверхні, вимірювана уздовж лінії сканування променя, зменшується на 30 %.

На рис. 3. представлені зображення “фазового контрасту”¹ поверхні ТП складу 1 до і після лазерної обробки з $E = 0,5$ Дж, що отримані на АСМ у динамічному режимі. При такій обробці вихідна зеренна структура трансформується в оплавлену поверхню.

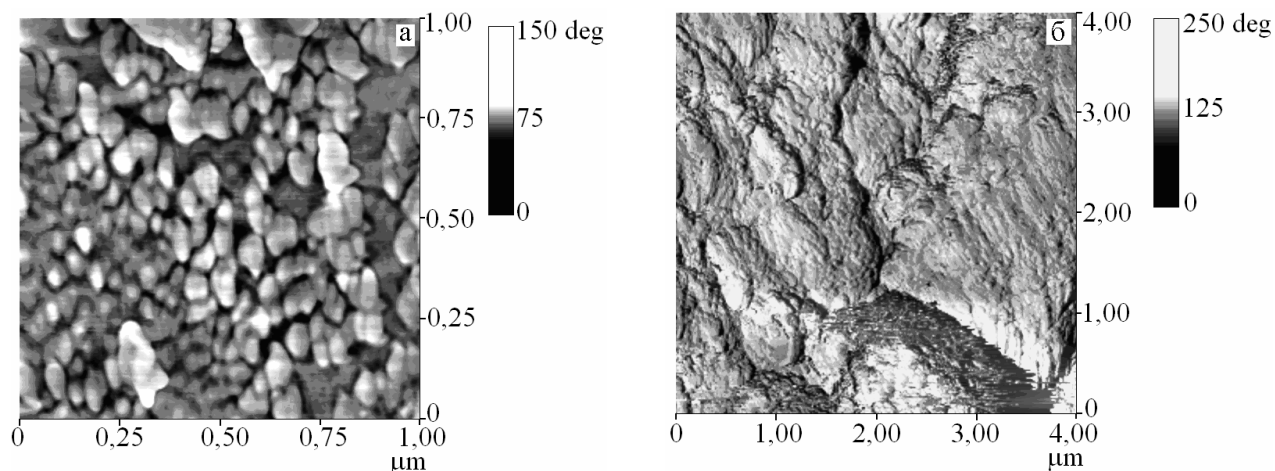


Рис. 3. АСМ-зображення “фазового контрасту” поверхні ТП на основі складу 1 до (а) і після (б) лазерної обробки (ЛТУ “Квант-15”)

ЛО у діапазоні енергій $E = 0,2-0,5$ Дж не змінює матричну структуру композиційного матеріалу ТП. При переході на нанорівень спостерігається дискретність у концентраційному розподілі Ні-вміщуючої фази по поверхні, що відображає чередування ПФ та СФ. Аналіз спільного зображення кривих профілю діагонального перетину поверхні (топографія) і фазового зсуву² при скануванні зондом АСМ ділянки зразка ТП після ЛО показав, що відстані між максимумами фазового зсуву (тобто між ділянками із ПФ) становить у середньому 59,7-65,5 нм (рис. 4), що свідчить про стрибковий механізм провідності у даних ТП.



Рис. 4. Спільне зображення кривих профілю і фазового зсуву ділянки поверхні ТП після ЛО з $E = 0,2$ Дж

Ця методика може бути використана для оцінки товщини діелектричних прошарків у гетерогенних композиційних ТП.

Слід відзначити, що при ЛО поверхні ТП імпульсами наносекундної тривалості відбувається подрібнення частинок ПФ, що можна пояснити дією ударної хвилі, виникнення якої підтверджується розрахунком відповідного критерію:

$$\frac{E}{n \tau^2} > \frac{c_l^4 \rho}{\mu_\lambda}, \quad (1)$$

¹ “Фазовий контраст” – зображення поверхні з урахуванням механічних властивостей різних ділянок

² Фазовий зсув – різниця фаз між модульованими та реальними коливаннями зонду АСМ під час контакту із зразком ТП

де E – енергія імпульсу, Дж; τ – тривалість імпульсу, с; n – кількість пичків в імпульсі; c_1 – поздовжня швидкість звуку в твердому телі в незбуреному стані, м/с; ρ – густина матеріалу плівки, кг/м³; μ_λ – коефіцієнт поглинання речовини на довжині хвилі лазерного випромінювання у стані, що передує випаровуванню, м⁻¹. Цей критерій виконується для всіх досліджуваних складів композиційних ТП.

Для аналізу ВАХ ТП був застосований диференційний метод, що дозволяє визначити величину $\alpha(U)$ у вигляді формули:

$$\alpha(U) = \frac{d(\lg I)}{d(\lg U)} = \frac{UdI}{IdU} \quad (2)$$

При $\alpha = 1$ товстоплівковий резистор працює в оптимальному режимі. ВАХ зразків у всіх випадках лінійні, що говорить про дотримання закону Ома. На рис. 5 наведені залежності $\alpha(U)$ для ТП після впливу лазерного випромінювання мілі-, мікро- і наносекундної тривалості.

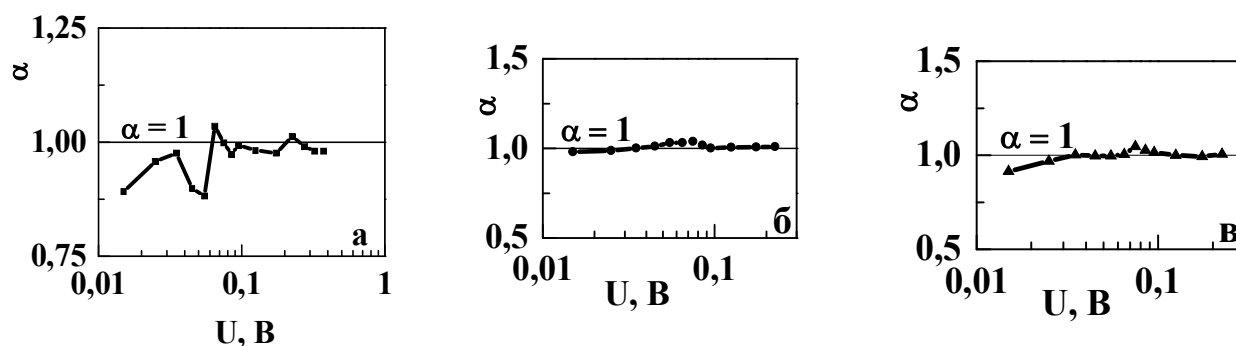


Рис. 5. Залежності $\alpha(U)$ для ТП складу 1 після ЛО: а – $E = 0,2$ Дж, $\tau = 4$ мс; б – $E = 30$ мДж, $\tau = 25$ нс; в – $E = 80$ мДж, $\tau = 150$ мкс

При аналізі величини α можна відзначити наступні відмінності. Після ЛО у мілісекундному діапазоні спостерігається розкид значень α , залежність $\alpha(U)$, в основному, сублінійна ($\alpha < 1$, рис. 5а). Обробка ТП імпульсами нано- і мікросекундної тривалості сприяє їх роботі в оптимальних умовах, про що говорить практично постійне значення параметра $\alpha = 1$ (рис. 5б, в). Температурна залежність електроопору лінійна, при цьому ТКО додатний.

У підрозділі 4.2 наведені результати дослідження властивостей ТП на основі складу 2 після ЛО. Вплив імпульсів мілісекундної тривалості з енергією $E = 0,2$ Дж вже виявляється достатнім для деякого згладжування поверхні ТП до значення шорсткості $R_a = 30,2$ нм.

При енергії імпульсу $E = 0,4$ Дж на кривій розподілу V_a (при скануванні по поверхні ТП) відстані між піками концентрації становлять від 2 до 6,6 мкм. У той же час при скануванні по глибині спостерігається утворення дифузійної зони шириною ~ 14 мкм (рис. 6), яка забезпечує адгезійний зв'язок на міжфазній границі “плівка-підкладка” за рахунок взаємного масопереносу елементів ПФ та Al підкладки. Максимальна концентрація V_a спостерігається на відстані 20-24 мкм від границі з підкладкою.

Підвищення енергії обробки до 0,5 Дж (з урахуванням перекриття уздовж осі X и Y) призводить до іншого концентраційного розподілу частинок ПФ на поверхні

ТП. При русі лазерного пучка уздовж ТП на його сліді виникають дугоподібні смуги, як результат перекриття світлових плям.

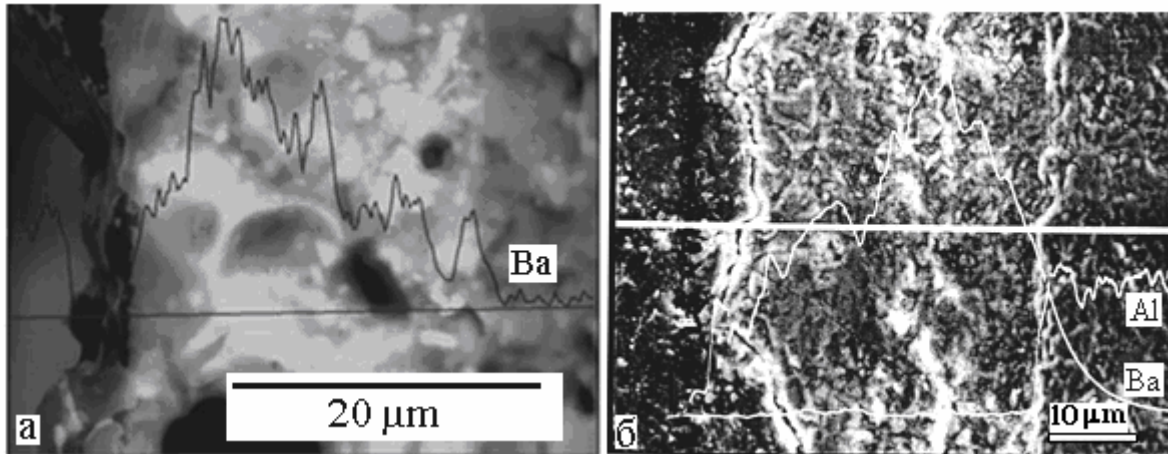


Рис. 6. Мікроструктура поперечного перетину вихідної ТП складу 2 (а) та після (б) ЛО ($E = 0,4$ Дж, $\tau = 4$ мс) із розподілом Ва та Al

Слід зазначити, що BaB_6 виявився стійким до впливу ЛО мілісекундного діапазону. В області енергій від 0,03 до 0,5 Дж фазовий склад покриття (крім утворення деякої кількості склоутворюючих оксидів) практично не змінюється. Тому до $E \leq 0,5$ Дж електроопір зразків лише незначно збільшується. Різке підвищення R відбувається при енергії опромінення $E > 0,5$ Дж внаслідок окиснення.

ЛО у наносекундному діапазоні внаслідок переважно термомеханічного впливу призводить до утворення дрібнодисперсної структури як на поверхні, так і по глибині ТП. При ЛО імпульсами наносекундної тривалості РФА ТП показав, що в результаті впливу 1 та 5 наноімпульсів спостерігається утворення $AlBO_3$, хоча інтенсивність його характерних ліній значно менша, ніж двох основних фаз (BaB_6 і $\alpha-Al_2O_3$), представлених на дифрактограмі (рис. 7).

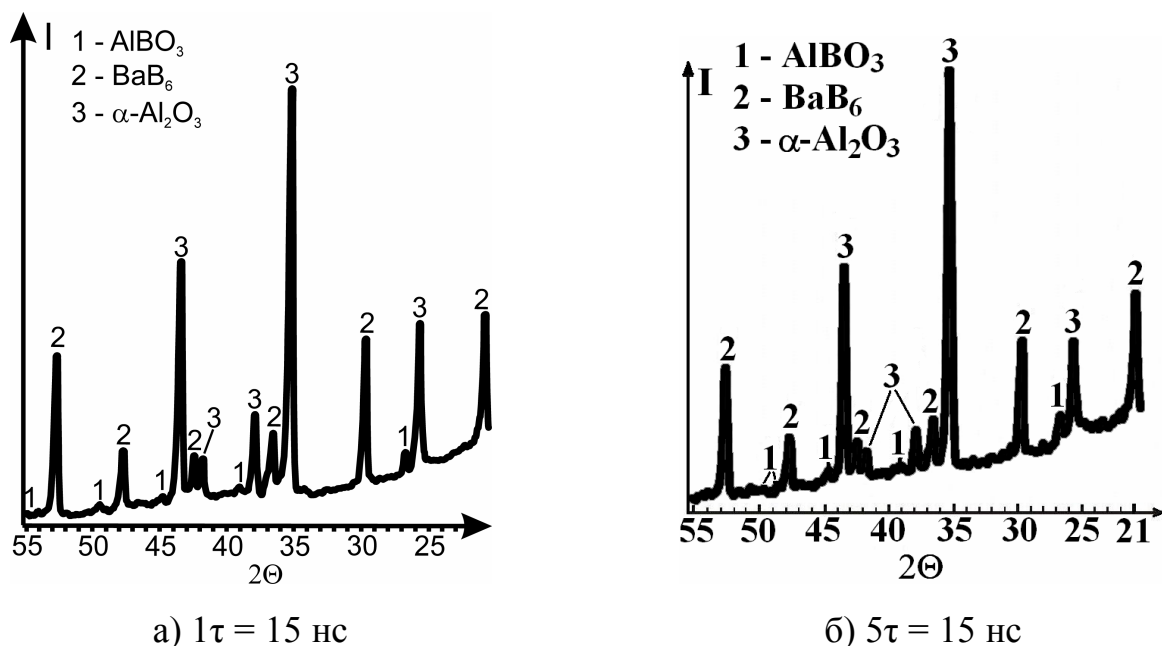


Рис. 7. Дифрактограми поверхні ТП складу 2 після ЛО на ЛТПЧ-7

Опромінення імпульсами нано- і мікросекундної тривалості підвищує електроопір ТП на 0,07-5,4 %, що може бути використано для прецизійного збільшення номіналу.

Усі ВАХ являють собою прямі, що виходять із початку координат, або ряд паралельних прямих у логарифмічних координатах. Виключення становлять криві для зразків після ЛО імпульсами мілісекундної тривалості ($E = 0,4$ і $0,5$ Дж), для яких спостерігається відхилення від паралельності.

На рис. 8а-в представлені залежності $\alpha(U)$, отримані за формулою (2). Рис. 8а, (крива 8) показує, що вихідний зразок більш низькоомний з тенденцією до надлінійності ($\alpha > 1$). Обробка мікроімпульсами (криві 1, 2) призводить до підвищення опору з тенденцією до сублінійності ($\alpha < 1$). У випадку зразків 3 і 4 (рис. 8б) розкид значень α більше.

Інша картина спостерігається для залежності $\alpha(U)$ у ТП після ЛО імпульсами мілісекундної тривалості (рис. 8в). Обробка з $E = 0,4$ і $0,5$ Дж різко змінює характер залежностей. Спостерігається значне зменшення α відразу після обробки. Зі збільшенням напруги значення α зростають і можна визначити інтервал напруг, при яких робота резисторів максимально наближається до режиму ідеального резистора ($\alpha = 1$).

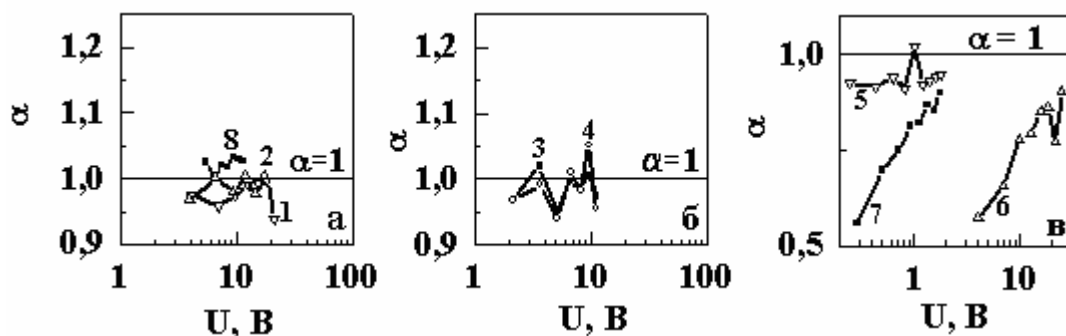


Рис. 8. Залежності $\alpha(U)$ для зразків ТП складу 2 після ЛО: 1 – 1 імпульс $\tau = 220$ мкс; 2 – 5 імпульсів $\tau = 220$ мкс; 3 – 1 імпульс $\tau = 15$ нс; 4 – 5 імпульсів $\tau = 15$ нс; 5 – $E = 0,2$ Дж, $\tau = 4$ мс; 6 – $0,4$ Дж, $\tau = 4$ мс; 7 – $0,5$ Дж, $\tau = 4$ мс; 8 – необроблений зразок

Температурні залежності R для досліджених ТП лінійні, R незначно змінюються в інтервалі температур 292-426 К. Обчислені із цих даних значення ТКО сталі, додатні і перебувають у межах $(5,7-6,2) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

У підрозділі 4.3 наведені результати дослідження ТП на основі складу 3. На рис. 9 представлена мікроструктура поверхні ТП у вторинних електронах спільно із розподілом Ва і La. На поверхні наявні окремі пори. З розподілу Ва і La видно, що піки концентрацій Ва і La практично співпадають, що підтверджує утворення твердого розчину. РФА показав, що у вихідному зразку основна фаза представлена лініями $\text{Ba}_{0,76}\text{La}_{0,24}\text{V}_6$. Після опромінення мілісекундними імпульсами з енергіями $E = 0,2-0,85$ Дж спостерігається поява ліній, характерних для фаз оксидів ВаО і ВаО₂, які входять до складу СФ. Цим процес розкладу $\text{Ba}_{0,76}\text{La}_{0,24}\text{V}_6$ відрізняється від термічного розкладу при нагріванні від 500 до 850 °С. У цих умовах були виявлені борати Ва і La, $\text{La}(\text{OH})_3$ і V_2O_3 . Аналіз спектрів ЛРСА показав, що після

опромінення імпульсами мілісекундної тривалості кількість кисню зростає до 37,62 мас. %, що також підтверджує утворення оксидів.

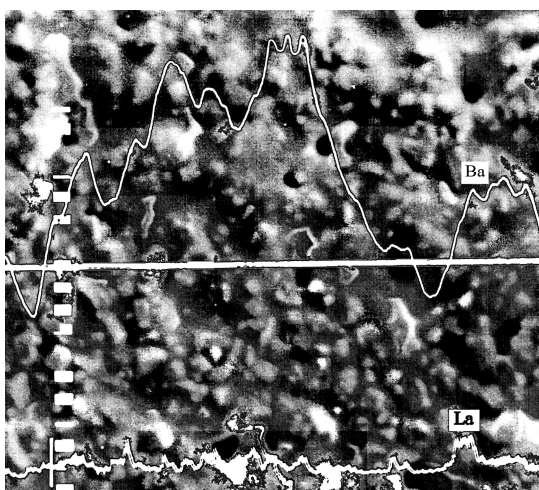


Рис. 9. Мікроструктура поверхні ТП складу 3 і розподіл Ва та Ла вздовж лінії сканування після ЛО ($E = 0,4$ Дж, $\tau = 4$ мс)

границі “плівка-підкладка”.

При вихідному значенні $R = 44,81$ Ом після імпульсу з $E = 0,2$ Дж електроопір зростає до $R = 53,72$ Ом, а при значеннях $E = 0,4$ і $0,6$ Дж опір падає до значень $51,77$ і $40,56$ Ом відповідно. При підвищенні температури із збільшенням E в'язкість СФ зменшується, що може сприяти кращому змочуванню ПФ і її ущільненню. При $E = 0,8; 1; 1,2$ Дж переважають процеси окиснення, що призводить до збільшення електроопору до $51,93; 88,65; 217$ Ом, відповідно. У результаті впливу імпульсу мілісекундної тривалості з $E = 0,4$ Дж область із максимальним вмістом Ва та Ла зміщується до поверхні підкладки з утворенням дифузійної зони шириною ~ 25 мкм (рис. 10б), що забезпечує адгезійний зв'язок на міжфазній

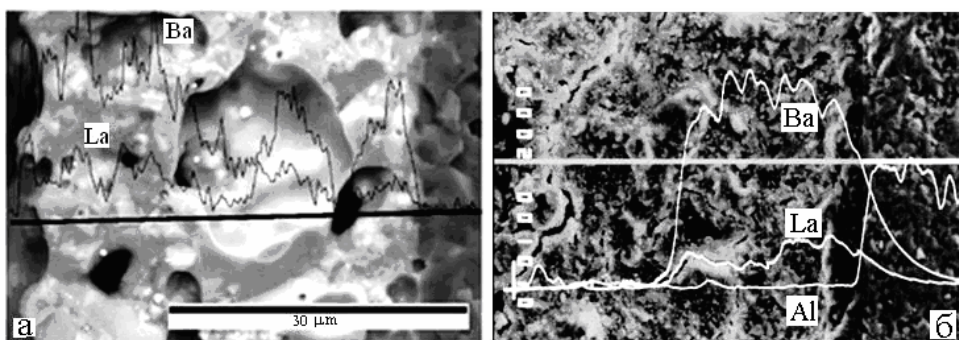


Рис. 10. Мікроструктура ТП складу 3 у поперечному перетині: вихідна (а) та після ЛО з $E = 0,4$ Дж (б), з розподілом Ва, La, Al

впливу наноімпульсів, на відміну від імпульсу мілісекундної тривалості внаслідок дії ударної хвилі, структура стає більш дрібнодисперсною, що підтверджується зростанням частоти і амплітуди на кривій концентрації Ва (рис. 11).

Слід відзначити зміну морфології поверхні ТП при збільшенні енергії мілісекундних лазерних імпульсів, а саме, зменшення шорсткості на деяких ділянках поверхні ТП при підвищенні енергії від $0,2$ до $0,6$ Дж. У результаті

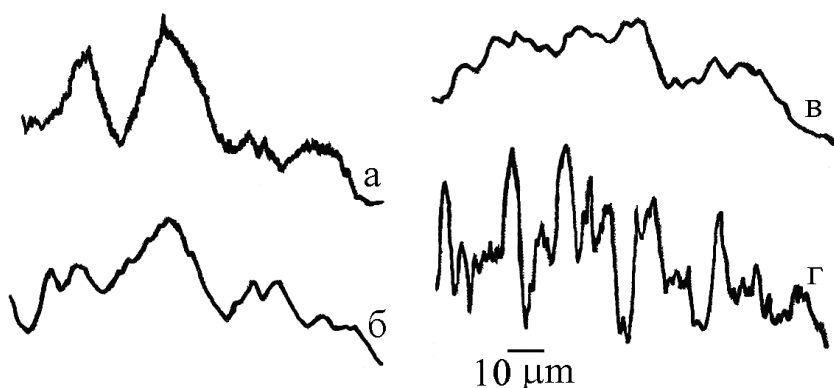


Рис. 11. Розподіл концентрації Ва при скануванні поверхні ТП складу 3 після ЛО: а – 1 імпульс $\tau = 220$ мкс; б – 5 імпульсів $\tau = 220$ мкс; в – 1 імпульс $\tau = 15$ нс; г – 5 імпульсів $\tau = 15$ нс

ВАХ плівок являють собою прямі лінії, що виходять із початку координат, або ряд паралельних прямих (у логарифмічних координатах), що говорить про дотримання закону Ома.

На відміну від ВАХ ТП на основі складу 2, залежності $I = f(U)$ для $Ba_{0,76}La_{0,24}V_6$ лінійні навіть при більш високих енергіях обробки ($E \sim 0,85$ Дж). Після обробки ВАХ диференційним методом у вигляді (2) встановлено, що більш сприятливий вплив спостерігається при обробці імпульсами нано- і мілісекундної тривалості.

Дослідження температурної залежності електроопору ТП показало, що при обробці плівок лазерними променями мілі-, мікро- і наносекундної тривалості зберігається лінійний характер залежності $R(T)$ (рис. 12). Значення ТКО при цьому залишається незмінним та додатним.

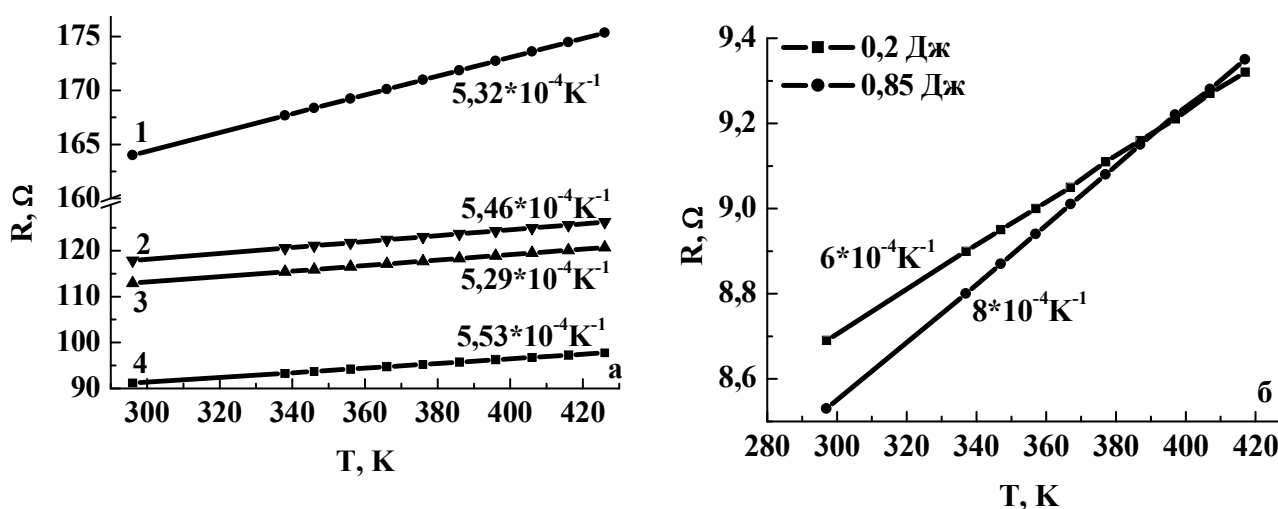


Рис. 12. Температурні залежності електроопору R для ТП складу 3: а – після обробки лазером ЛТППЧ-7: 1 – 5 імпульсів $\tau = 220$ мкс, 2 – 5 імпульсів $\tau = 15$ нс, 3 – 1 імпульс $\tau = 15$ нс, 4 – 1 імпульс $\tau = 220$ мкс; б – після обробки на “Квант-15”

У підрозділі 4.4 наведені результати дослідження властивостей ТП на основі складу 4 після ЛО. При скануванні поверхні мікроаналізатором СЕМ встановлено, що частки ПФ упаковані нещільно, а максимуми концентрацій La перебувають на різних відстанях один від одного (від 15,7 до 45 мкм). Дослідження фазового складу композиції показало присутність добре сформованої кристалічної структури основної фази LaV_6 . Кілька ліній малої інтенсивності були ідентифіковані у фазі $La(VO_2)_3$. Спостерігаються також дуже слабкі лінії $\alpha-SiO_2$ і $\alpha-Al_2O_3$ (рис. 13а).

При лазерному опроміненні імпульсами мілісекундної тривалості з $E = 0,2$ Дж відбувається оплавлення поверхні, з'являються агрегати довжиною від 20,4 до 27 мкм, а також окремі частинки від 4,5 до 16 мкм. РФА показав наявність ліній LaV_6 меншої інтенсивності, слідів фази LaV_4 , а також піків оксидів BaO і V_2O_3 (рис. 13б). Після такого впливу електроопір ТП підвищується до 4,58-4,64 Ом (при вихідному 3,23 Ом).

При збільшенні енергії опромінення до 0,85-1 Дж на деяких ділянках поверхня ТП трохи згладжується. На відміну від обробки з $E = 0,2$ Дж на поверхні немає

великих глобул, виступів і поглиблень. Шорсткість при цьому зменшується з $R_a = 61,6$ нм до $R_a = 6,2$ нм.

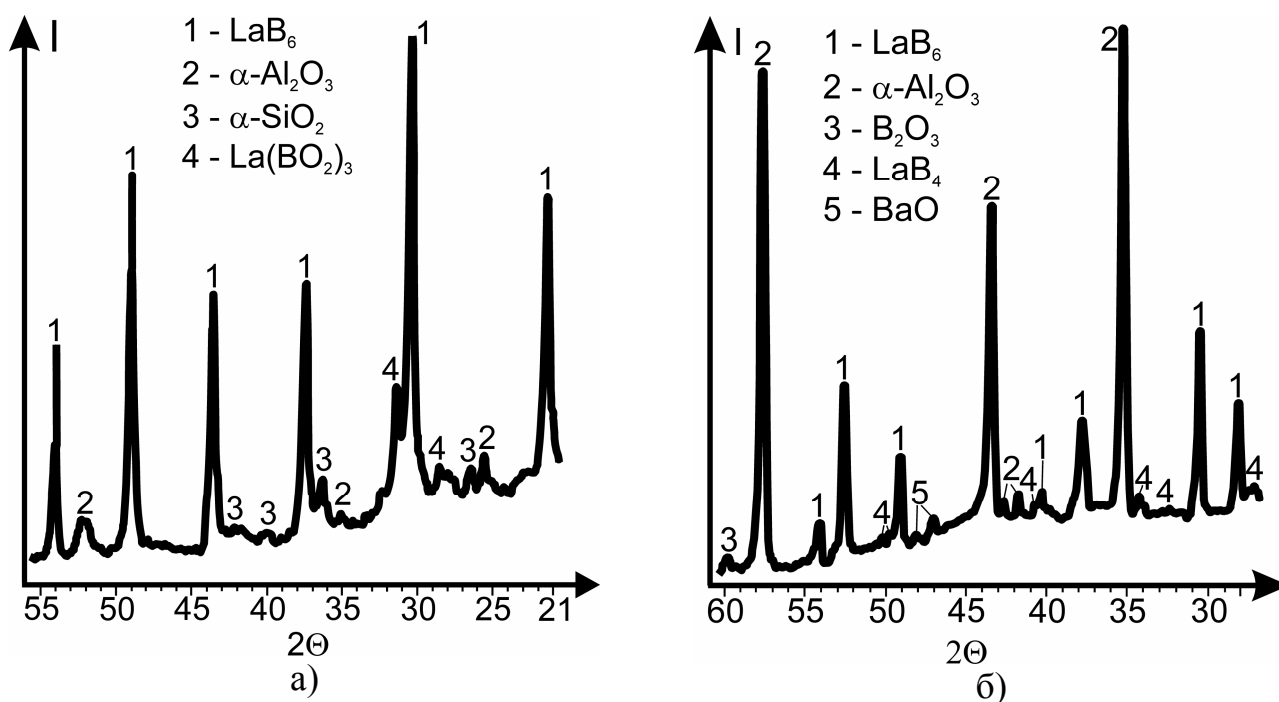


Рис. 13. Дифрактограма поверхні ТП складу 4 до (а) та після ЛО з $E = 0,2$ Дж (б)

Розподіл La, в основному, такий же, як і при опроміненні з $E = 0,2$ Дж. Обробка лазерними променями нано- і мікросекундної тривалості не призводить до істотних відмінностей у морфології поверхонь. Вивчення фазового складу показало, що останній практично не змінюється. Поряд з основною фазою LaB_6 спостерігаються лінії $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 і B_2O_3 . Електроопір плівок збільшується незначно. Режимми опромінення (імпульсами нано- і мікросекундної тривалості) можна використовувати для прецизійної зміни номіналів резисторів.

Оскільки електроопір ТП є структурнозалежною величиною, можна вважати, що незначні варіації його значень є наслідком дрібнодисперсної структури ТП, яка обумовлена впливом імпульсів наносекундної тривалості. Причому, така структура характерна не тільки для поверхневого шару плівки, але і для внутрішніх областей, що підтверджене дослідженням мікроструктури на СЕМ при скануванні у перпендикулярному і паралельному напрямках до поверхні підкладки. На рис. 14 наведені зображення поперечного перерізу, зняті у вторинних електронах, і розподіл концентрації La уздовж лінії сканування.

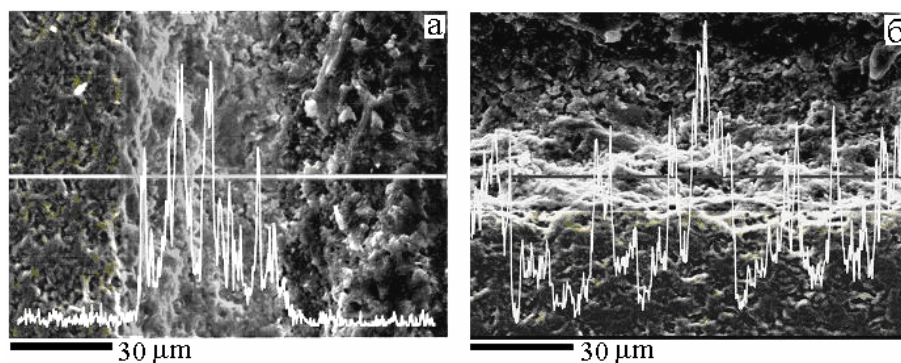


Рис. 14. Мікроструктура поперечного перерізу ТП складу 4, опроміненої 5 імпульсами $\tau = 15$ нс і розподіл La: а – вздовж вісі ОХ; б – вздовж вісі ОУ

З рис. 14 видно, що при опроміненні 5 імпульсами наносекундної тривалості зростає число піків з максимальною концентрацією La (порівняно з неопроміненою ТП), а також зменшується відстань між ними (до 2-5 мкм), що можна пояснити можливим проявом ударної хвилі при опроміненні імпульсами наносекундної тривалості.

Для аналізу ВАХ ТП був застосований вищевказаний диференційний метод. Із залежностей $\alpha = f(U)$ видно, що, в цілому, при ЛО в нано-, мікро- та мілісекундному ($E = 0,2$ Дж) зберігається режим оптимальної роботи (рис. 15).

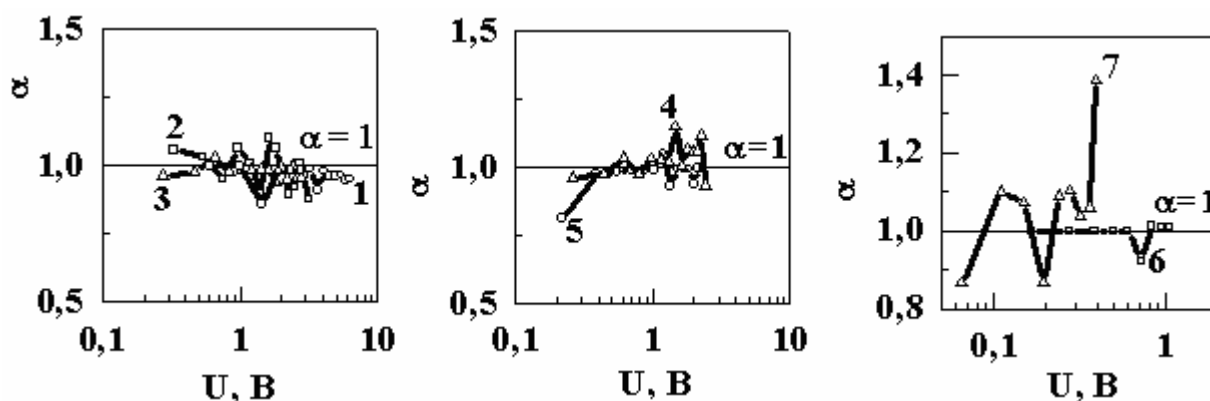


Рис. 15. Залежності $\alpha(U)$ для зразків ТП складу 4: 1 - вихідний; 2 - 1 імпульс $\tau = 15$ нс; 3 - 5 імпульсів $\tau = 15$ нс; 4 - 5 імпульсів $\tau = 220$ мкс; 5 - 1 імпульс $\tau = 220$ мкс; 6 - $E = 0,2$ Дж; $\tau = 4$ мс; 7 - $E = 0,85$ Дж; $\tau = 4$ мс

ТП на основі складу 4 виявилися найбільш стійкими до багаторазового імпульсного лазерного впливу наносекундної тривалості. Перерізання плівки відбувається при загальній поглиненій потужності 23,1 ГВт ($N = 2170$ імпульсів), тоді як у ТП на основі складу 3 – при 16,09 ГВт ($N = 1510$ імпульсів), а у ТП на основі складу 2 – при 2,5 ГВт ($N = 290$ імпульсів). Стійкість ТП на основі складу 4 може бути обумовлена стабілізуючим впливом La_2O_3 на СФ. Залежність $R(T)$ після обробки ТП опромінюванням мілі-, мікро- і наносекундної тривалості має лінійний характер (рис. 16).

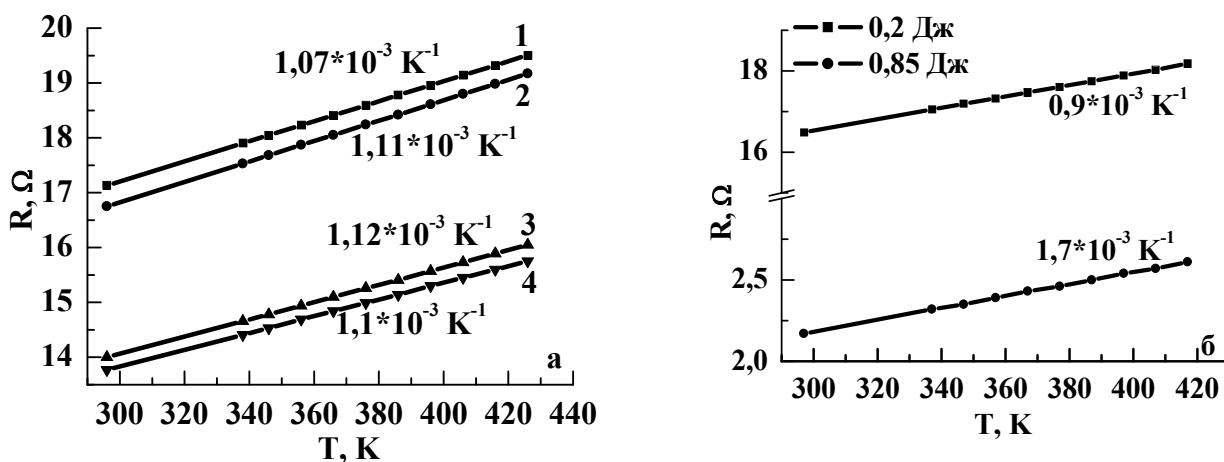


Рис. 16. Температурні залежності електроопору R для ТП на основі складу 4: а – після обробки лазером ЛТПЧ-7: 1 – 1 імпульс $\tau = 15$ нс, 2 – 5 імпульсів $\tau = 15$ нс, 3 – 1 імпульс $\tau = 220$ мкс, 4 – 5 імпульсів $\tau = 220$ мкс ; б – після обробки на “Квант-15”

З підвищенням температури (від 296 до 426 К) R збільшується, а ТКО залишається постійним і додатним.

У підрозділі 4.5 наведені дані дослідження структури, фазового складу, морфології поверхні і електрофізичних характеристик ТП на основі складу 5.

Мікроструктура вихідної ТП на основі $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ у вторинних електронах (рис. 17) представляє композит на основі сфероподібних частинок $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, що розподілені у СФ. Мікроаналіз, проведений по площі 40×60 мкм, виділеної в шарі плівки показав наступні значення вмісту елементів, мас. % : Sn – 29,7; Sb – 1,17, O – 35,28.



Рис. 17. Мікроструктура поверхні ТП складу 5 у вторинних електронах

При опроміненні одним лазерним імпульсом нано- і мікросекундної тривалості починає мінятися морфологія поверхні за рахунок оплавлення сфероїдизованих частинок ПФ, причому більш інтенсивно при обробці мікроімпульсами.

При впливі 5 імпульсами мікросекундної тривалості з'являються області розплаву, деякі глобулярні частинки руйнуються до 1,8 мкм, або агрегуються в більші утворення до 17 мкм. Елементний аналіз такої сферичної глобули показав, що частинка, в основному, складається з SnO_2 – концентрація олова становить 66,89 мас. %. З рис. 18 видно, що розподіл Sn (рис. 18б) і Sb (рис. 18в) відповідає положенню частинок $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ на зображенні у вторинних електронах (рис. 18а).

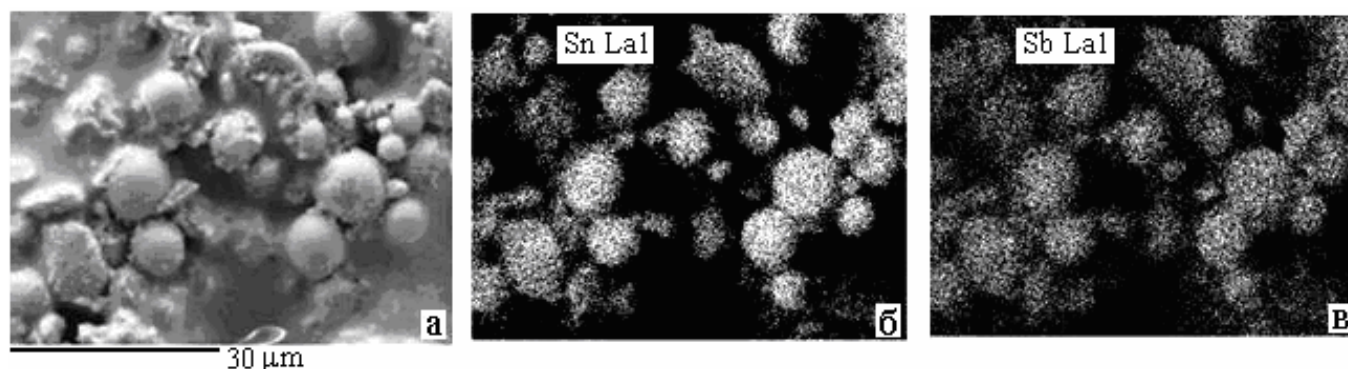


Рис. 18. Мікроструктура поверхні зразка ТП складу 5 у вторинних електронах (а) і в рентгенівському випромінюванні Sn (б) і Sb (в) після опромінення 5 імпульсами мікросекундної тривалості

Звертає на себе увагу той факт, що при ЛО наноімпульсами спостерігається поява оплавлених зон, причому структурні елементи на поверхні стають більш дрібними у результаті ударно-хвильового впливу. Після ЛО мікроімпульсами зони оплавлення збільшуються, а при впливі імпульсами мілісекундної тривалості з $E = 0,4$ Дж на поверхні утворюється розплав і ПФ розподіляється під розплавом СФ (рис. 19а) рівномірно за всією площею (рис. 19б, в), а не тільки окремими областями

(рис. 18б, в), що пояснюється процесом протидифузії, що проходить при $T > 700$ °C і полягає у витісненні більш легкоплавких оксидів Sb частинками SnO_2 до поверхні (у нашому випадку, при ЛО з $E = 0,4$ Дж температура складає ~ 1690 °C).

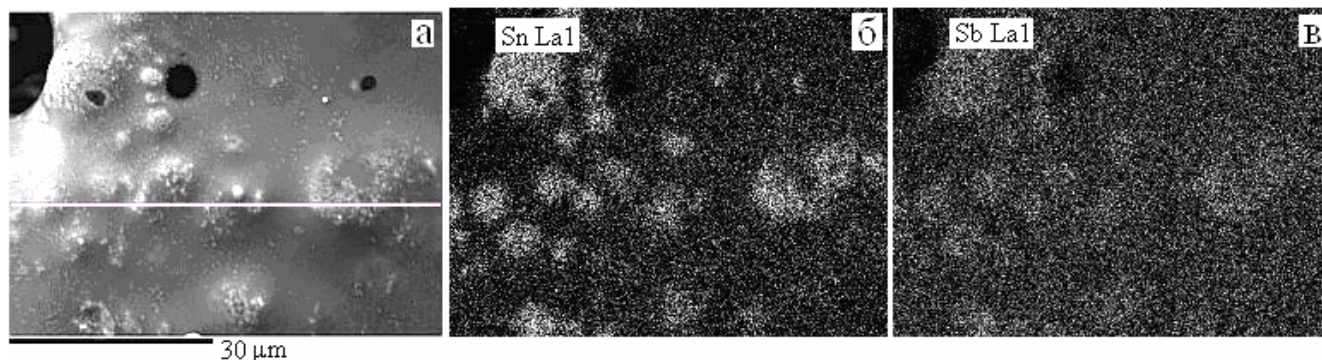


Рис. 19. Мікроструктура поверхні зразка ТП складу 5 у вторинних електронах після ЛО мілісекундної тривалості з $E = 0,4$ Дж (а) та в рентгенівському випромінюванні Sn (б) і Sb (в)

Відомо, що ВАХ зразків ТП складу 5 являють собою нелінійні залежності. Дослідженнями Д. Є. Дишеля було показано, що такий хід кривих обумовлений особливостями електропереносу носіїв заряду через діелектричні прошарки, які полягають в спільній провідності термічно генеруємих та інжектваних полем носіїв у діелектричні прошарки.

На рис. 20а наведені ВАХ зразків після ЛО 1-5 імпульсами нано- і мікросекундної тривалості, з якого видно, що після такого впливу залежності практично лінійні на відміну від ВАХ для ТП після ЛО в мілісекундному діапазоні (рис. 20б).

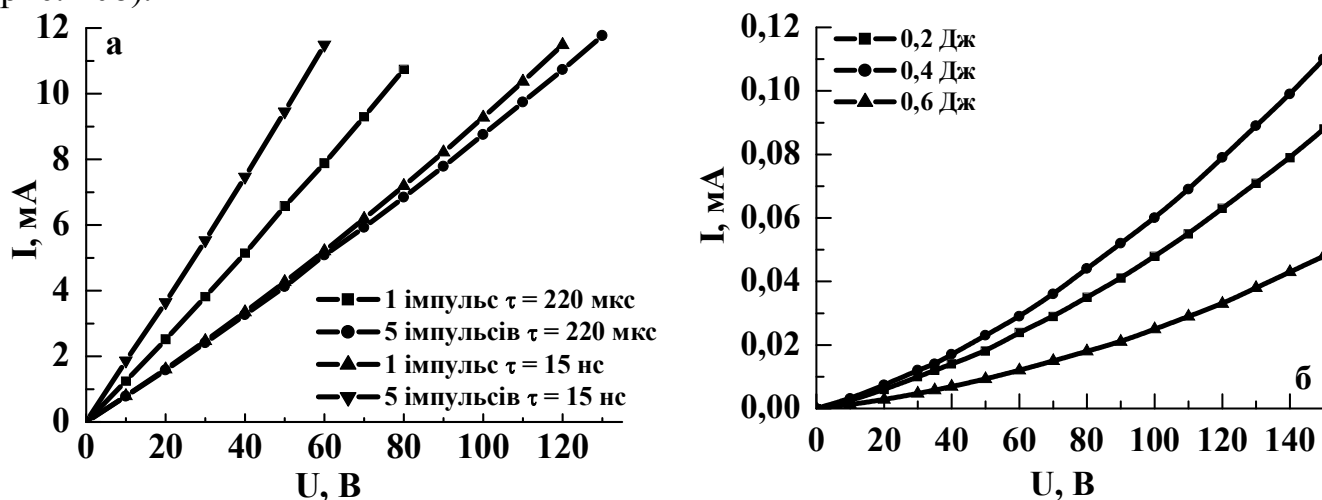


Рис. 20. ВАХ ТП складу 5 після ЛО на ЛТІПЧ-7 (а) і “Квант-15” (б)

Обробка даних ВАХ диференціальним методом з обчисленням коефіцієнта α у вигляді виразу (2), дозволяє з'ясувати їх особливості. Вихідні ТП мають “пилкоподібну” залежність $\alpha(U)$ із яскраво вираженою надлінійністю ($\alpha = 1,1-1,3$, рис. 21в), тобто робота резистора є неоптимальною. Після ЛО імпульсами нано- і

мікроекундної тривалості значення α зрушуються в область, де $\alpha = 1$ (рис. 21а). У діапазоні напруг від 1 до 10-11 В спостерігається омічна залежність ($\alpha = 1$) за рахунок зменшення енергетичного бар'єру між частинками ПФ, що, в свою чергу, пояснюється зменшенням товщини діелектричного прошарку та високим тиском, що виникає одразу ж після дії наноімпульсу. Через інжекційні процеси на контактах між частинками, при $U > 10$ В значення α змінюється від $\alpha = 1$ до $\alpha > 1$.

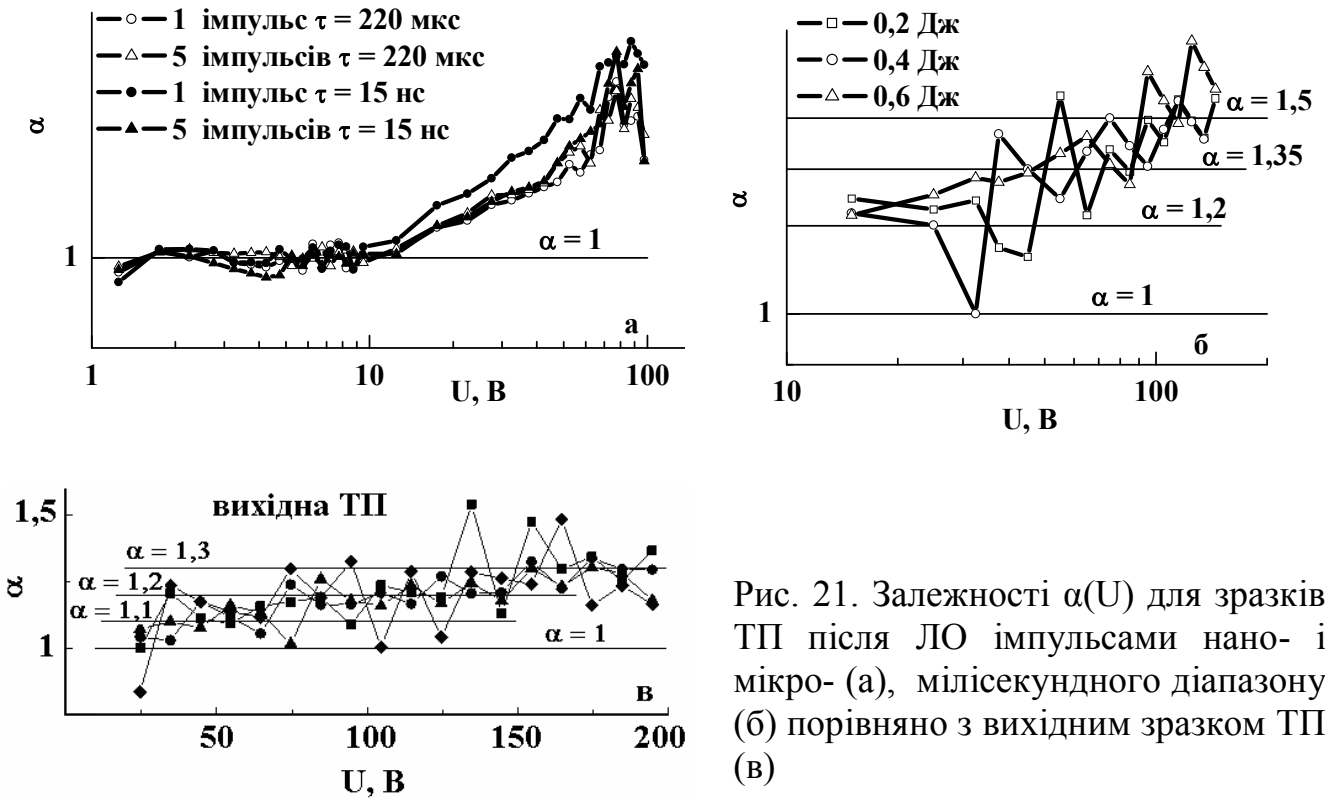


Рис. 21. Залежності $\alpha(U)$ для зразків ТП після ЛО імпульсами нано- і мікро- (а), мілісекундного діапазону (б) порівняно з вихідним зразком ТП (в)

ЛО імпульсами мілісекундного діапазону не забезпечує оптимального режиму роботи ТП (рис. 21б). Температурні залежності електроопору ТП лінійні (рис. 22). З підвищенням температури електроопір плівок зменшується, ТКО від'ємний.

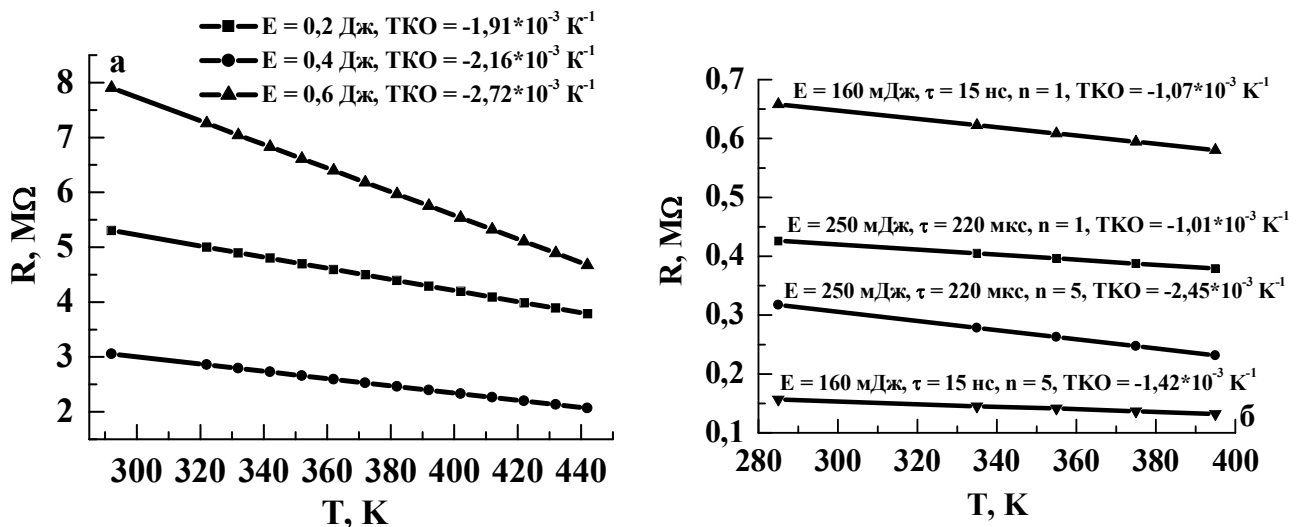


Рис. 22. Залежності електроопору ТП складу 5 від температури після ЛО: а – імпульсами мілісекундної тривалості; б – імпульсами нано- і мікроекундної тривалості

У підрозділі 4.6 наведені результати порівняльного дослідження зміни тензочутливості ТП на основі складів 1-5.

Коефіцієнт тензочутливості плівок на основі складу 2 до опромінення становить $\gamma = 3,1$ при гарній відтворюваності результатів у межах деформації $0-4,5 \cdot 10^{-4}$ (діапазон прогину $h = 0-100$ мкм). При опроміненні зразка мілісекундними імпульсами ($E = 0,2$ Дж, R при цьому змінюється від 1,33 кОм до 2,37 кОм) γ різко зростає при низькій відтворюваності. Вплив лазерного опромінення наносекундного діапазону незначно змінює R ТП на основі складу 2 (від 0,7956 кОм до 0,8031 кОм). При цьому величина коефіцієнта тензочутливості ($\gamma = 3,2$) практично не змінюється, що свідчить про стійкість цієї композиції до опромінення у такому режимі (рис. 23а). Інша ситуація спостерігається при опроміненні в наносекундному діапазоні ТП складу 5 (R змінюється від 1,252 МОм до 1,272 МОм — рис. 23б).

Такий вплив призводить до зростання γ до значення $-17,32$ (вихідне значення $\gamma = -12,8$) при незначному зменшенні області пружної поведінки плівок, що відповідає деформації $0-2,25 \cdot 10^{-4}$ (при прогині $0-50$ мкм). При цьому, внаслідок ударно-хвильового впливу під час ЛО спостерігається подрібнення частинок ПФ з формуванням дискретної структури і, у даному випадку, ефект підсилення тензочутливості можна пояснити збільшенням частки тунельного механізму провідності за рахунок зменшення товщини діелектричного прошарку між частинками ПФ внаслідок подрібнення та ударного стиску.

Таким чином, ЛО ТП на основі складу 5 імпульсом наносекундної тривалості призводить до підвищення коефіцієнта тензочутливості на $\sim 35\%$.

ТП на основі складів 1, 3 та 4 також мають невеликий коефіцієнт тензочутливості ($\gamma = 2,3-3$). Після ЛО на "Квант-15" відзначається низька відтворюваність результатів при різкому збільшенні γ . ЛО у наносекундному діапазоні незначно підвищує γ до 2,5-3,2, тобто ТП із стрибковим механізмом провідності (товщина діелектричного прошарку $\delta > 20$ нм) не можуть бути використані у якості чутливих елементів тензодатчиків навіть після ЛО.

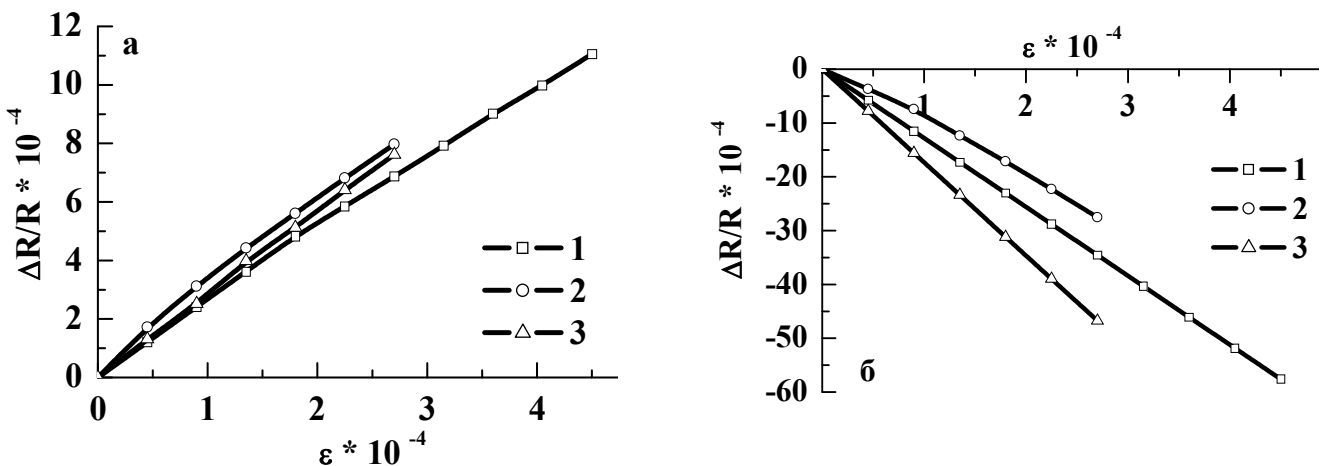


Рис. 23. Зміна електроопору $\Delta R/R$ залежно від деформації ϵ : а – ТП на основі складу 2; б – ТП на основі складу 5 (1 – вихідна плівка, 2 – плівка, опромінена імпульсом $\tau = 220$ мкс, 3 – плівка, опромінена імпульсом $\tau = 15$ нс

ВИСНОВКИ

У роботі вирішена важлива науково-прикладна задача поліпшення властивостей товстих плівок для мікроелектроніки і приладобудування шляхом їх лазерної обробки. Уперше досліджено вплив імпульсної лазерної обробки мілі-, нано- і мікросекундної тривалості на мікроструктуру, фазовий склад, морфологію поверхні провідних і резистивних плівок у взаємозв'язку з їхніми властивостями.

1. На прикладі композиційних матеріалів для товстих плівок складів Ni_3V , VaV_6 - LaV_6 і SnO_2 - Sb вперше встановлено, що зміною параметрів лазерної обробки можна впливати на структуру і склад товстих плівок, що дозволяє поліпшити їх робочі характеристики (збільшити коефіцієнт тензочутливості γ і зменшити шорсткість поверхні $R_a \sim 30\text{-}35\%$), зберігаючи при цьому номінал електроопору і оптимальний режим роботи.
2. Розрахунковими і експериментальними методами визначені основні теплофізичні (a , c , λ) і оптичні (R , n , k) характеристики, необхідні для теплофізичних розрахунків розподілу температури в товстих плівках при лазерній обробці. Методом прогонки вирішене рівняння теплопровідності, що дозволило визначити максимальну температуру на поверхні і її розподіл по глибині плівки, а також швидкості нагрівання-охолодження. Лазерна обробка в мілі- і мікросекундному діапазонах виявляє переважно тепловий вплив, а в наносекундному – термомеханічний, що полягає в подрібненні частинок провідної фази унаслідок ударно-хвильового впливу.
3. Лазерна обробка товстих плівок імпульсами наносекундної тривалості зменшує товщину плівки, що змінює R в межах до 7-10 %, а також зменшує розмір частинок провідної фази. Це пояснюється ударно-хвильовим впливом наносекундного імпульсу, що підтверджується розрахунками наближеного критерію імовірності виникнення ударної хвилі. Лазерна обробка в такому діапазоні може бути використана для операції прецизійної підгонки номіналу товстоплівкових резисторів.
4. Методом АСМ встановлений взаємозв'язок морфології і “фазового контрасту” з режимами лазерної обробки, оцінено величину діелектричного прошарку між частинками провідної фази. Визначено інтервал енергії лазерної обробки ($E = 0,3\text{-}0,4$ Дж), який забезпечує зменшення шорсткості товстих плівок на основі Ni_3V , що актуально при створенні змінних резисторів і мікрополоскових ліній НВЧ-мікросхем.
5. Установлений ряд зменшення стійкості товстих плівок до багаторазового впливу імпульсного лазерного випромінювання наносекундної тривалості: $\text{LaV}_6 > \text{Va}_{0,76}\text{La}_{0,24}\text{V}_6 > \text{VaV}_6 > \text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2 > \text{Ni}_3\text{V}$. Найбільш стійкою є плівка на основі LaV_6 , яка витримує 2170 імпульсів до її перерізання. Така стійкість пояснюється зміцнюючим впливом La_2O_3 на склофазу.
6. Усі товсті плівки на основі боридів мають лінійний характер, як VAX , так і залежностей $R(T)$ зі збереженням позитивного знака ТКО. Опромінення імпульсами нано-, мікро- і мілісекундної тривалості оптимізує роботу плівок, про що свідчить сталість параметра $\alpha \sim 1$.

7. На прикладі товстих плівок на основі твердого розчину $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ показано, що їх оптимальна робота ($\alpha \sim 1$) реалізується при лазерній обробці імпульсами нано- і мікросекундної тривалості. При цьому первісний нелінійний характер ВАХ змінюється на лінійний за рахунок зменшення товщини діелектричного прошарку між частинками провідної фази. Лазерна обробка імпульсами наносекундної тривалості призводить до підвищення коефіцієнта тензочутливості γ на $\sim 35\%$, що може бути використане при виготовленні високочутливих тензодатчиків. На спосіб збільшення коефіцієнта тензочутливості отриманий патент України.
8. Методика лазерної обробки товстих плівок на основі $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2$ випробувана в НДІ засобів аналітичної техніки при УжНУ і рекомендована для підвищення тензочутливості датчиків і чутливості газових сенсорів. У ТОВ “Квирир” отримані позитивні результати при експериментальній перевірці режиму лазерної обробки товстих плівок на основі Ni_3V . Даний режим рекомендовано для застосування при виготовленні змінних товстоплівкових резисторів і мікрополоскових ліній у НВЧ-мікросхемах.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Паустовский А. В. Лазерная обработка толстых пленок на основе порошковых композиций бориды никеля / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, Е. Я. Тельников, А. И. Власенко, **В. Е. Шелудько**, А. Б. Смирнов // Порошковая металлургия. – 2002. – № 3/4. – С. 8-12. *Автором підготовлені зразки ТП, проведені розрахунки теплофізичних характеристик ТП, проаналізовані результати та зроблені висновки.*
2. Паустовский А. В. Атомная силовая микроскопия резистивных толстых пленок на основе боридов / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, Е. Я. Тельников, В. В. Цукрук, И. А. Лузинов // Доповіді НАН України. – 2003. – № 3. – С. 85-91. *Автору належить ідея використання АСМ для вивчення поверхні ТП, підготовлені зразки ТП. Проведено інтерпретацію даних топографії, “фазового контрасту” та зроблені висновки.*
3. Паустовский А. В. Влияние импульсного лазерного излучения на свойства электропроводящих толстых пленок на основе триникель бориды / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, Е. Я. Тельников, В. В. Кременицкий, А. А. Рогозинская // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 5. – С. 21-26. *Автором підготовлені зразки ТП, проведено їх ЛО, проаналізовано результати та зроблені висновки.*
4. Паустовский А. В. Тензочувствительность резистивных толстых пленок на основе BaV_6 и $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ после лазерного облучения / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, В. В. Кременицкий, Е. Я. Тельников, А. Г. Гончар, А. М. Блощаневич, И. В. Захарченко // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 4. – С. 95-100. *Автором підготовлені зразки ТП для дослідження тензочутливості, проведено їх ЛО. Прийнято участь в обговоренні результатів та зроблені висновки. За результатами досліджень автором разом з співавторами отриманий патент України на корисну модель:*

5. Патент на корисну модель № 38932 UA МПК (2009) H01C 17/00. Спосіб підвищення коефіцієнта тензочутливості резистивної товстої плівки / О. В. Паустовський, Б. М. Рудь, **В. Є. Шелудько**, Е. Я. Тельников, А. Г. Гончар, И. В. Захарченко. – ИПМ ім. І. М. Францевича НАН України; Заявл. 15.08.2008; Опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2.
6. Паустовский А. В. Структура поверхности и электрофизические свойства резистивных толстых пленок на основе VaB_6 после лазерного воздействия / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, Е. Я. Тельников, В. В. Креницкий, И. В. Захарченко, П. С. Смертенко, А. А. Рогозинская // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2007. – **29**, № 10. – С. 1347-1359. *Автором підготовлені зразки ТП та проведено їх ЛО. Розрахований критерій імовірності виникнення ударної хвилі, отримані ВАХ та температурні залежності опору ТП, розраховано ТКО. Зроблено аналіз отриманих даних та сформульовано висновки.*
7. Паустовский А. В. Структура и свойства резистивных толстых пленок после лазерной обработки / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, Е. Я. Тельников, В. В. Креницкий, П. С. Смертенко, И. В. Захарченко, А. А. Рогозинская, В. Н. Ткач // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2007. – № 6. – С. 79-85. *Автором підготовлені зразки ТП та проведено їх ЛО. Розрахований критерій імовірності виникнення ударної хвилі, отримані ВАХ та температурні залежності опору ТП, розраховано ТКО. Зроблено аналіз отриманих даних та сформульовано висновки.*
8. Паустовский А. В. Лазерная обработка резистивных толстых пленок на основе LaB_6 / А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, **В. Е. Шелудько**, Е. Я. Тельников, В. В. Креницкий, П. С. Смертенко, И. В. Захарченко, А. А. Рогозинская // *Порошковая металлургия*. – 2008. – № 5/6. – С. 84-94. *Автором підготовлені зразки ТП та проведено їх ЛО. Розрахований критерій імовірності виникнення ударної хвилі, отримані ВАХ та температурні залежності опору ТП, розраховано ТКО, визначено стійкість ТП до багаторазового впливу імпульсного лазерного випромінювання наносекундної тривалості. Проведено узагальнення результатів та зроблені висновки.*
9. **Шелудько В. Е.** Морфология поверхности и электрофизические характеристики толстых плёнок на основе SnO_2-Sb после лазерной обработки / В. Е. Шелудько, А. В. Паустовский, Б. М. Рудь, А. Г. Гончар, И. И. Тимофеева, А. А. Рогозинская, Е. Я. Тельников, П. С. Смертенко, Н. И. Анякин, В. В. Креницкий, И. В. Захарченко // *Порошковая металлургия*. – 2014. – № 9/10. – С. 114-129. *Автором підготовлені зразки ТП та проведено їх ЛО. Розрахований критерій імовірності виникнення ударної хвилі, отримані ВАХ та температурні залежності опору ТП, розраховано ТКО. Проведено АСМ зразків ТП на NT-206. Проведено узагальнення результатів та зроблені висновки.*
10. **Sheludko V. E.** Modification of the Structure and Properties of Ni_3B -Based Thick Films by the Action of Laser Radiation / V. E. Sheludko, A. V. Paustovskii, B. M. Rud', E. Ya. Tel'nikov, P. S. Smertenko, V. V. Kremenitskii, I. V. Zakharchenko // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2014. – **50**, № 5. – PP. 419-

426. Автором підготовлені зразки ТП та проведено їх ЛО. Розрахований критерій імовірності виникнення ударної хвилі, отримані ВАХ та температурні залежності опору ТП, розраховано ТКО. Проаналізовано отримані дані та зроблені висновки.

АНОТАЦІЯ

Шелудько В.Є. Вплив лазерної обробки на структуру та властивості композиційних товстих плівок на основі Ni_3B , BaB_6-LaB_6 та SnO_2-Sb . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2015.

Робота присвячена вивченню впливу лазерної обробки на структурні і електрофізичні характеристики товстих плівок для мікроелектроніки. Об'єктами дослідження були композиційні товсті плівки (ТП) на основі боридів Ni_3B , BaB_6 , LaB_6 , твердих розчинів $Ba_{0,76}La_{0,24}B_6$, $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ і склозв'язуючих СЦЗ-55 і С279-2. Розраховані і експериментально визначені основні теплофізичні та оптичні характеристики даних композицій і проведені розрахунки температурних полів у ТП при лазерній обробці. Методами АСМ і СЕМ вивчена морфологія, “фазовий контраст”, а також структура поверхні у вторинних і відбитих електронах при різних режимах лазерної обробки і визначені інтервали енергій, при яких спостерігається мінімальна шорсткість ТП на основі Ni_3B , та отримані криві концентраційного розподілу елементів провідної фази по поверхні і глибині плівок. Дані рекомендації з обробки ТП в інтервалах енергій, які сприяють зменшенню шорсткості, що має практичний інтерес при створенні змінних резисторів. Встановлено, що обробка всіх видів ТП імпульсним лазерним випромінюванням наносекундної тривалості проявляється в зменшенні товщини ТП та дробленні часток провідної фази. Визначений ряд стійкості плівок до багаторазового впливу імпульсів наносекундної тривалості: $LaB_6 > Ba_{0,76}La_{0,24}B_6 > BaB_6 > Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2 > Ni_3B$. Опромінення імпульсами нано- і мікросекундної тривалості сприяє роботі ТП в оптимальних умовах (значення параметра $\alpha \sim 1$). Досліджено коефіцієнт тензочутливості γ для ТП на основі досліджуваних систем. Показано, що вплив імпульсів наносекундної тривалості підвищує значення γ ТП на основі легovanого сурмою диоксида олова \sim на 35 % при гарній відтворюваності. Цей режим рекомендовано для практичного застосування.

Ключові слова: товсті плівки, мікроструктура, фазовий склад, лазерна обробка, електро-, теплофізичні та оптичні властивості, тензочутливість, атомна силова мікроскопія, морфологія поверхні

АННОТАЦИЯ

Шелудько В.Е. Влияние лазерной обработки на структуру и свойства композиционных толстых плёнок на основе Ni_3B , BaB_6-LaB_6 и SnO_2-Sb . – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2015.

Работа посвящена изучению влияния лазерной обработки на структурные и электрофизические характеристики толстых плёнок для микроэлектроники. Объектами исследования были композиционные толстые плёнки (ТП) на основе боридов Ni_3B , BaB_6 , LaB_6 , твёрдых растворов $Ba_{0,76}La_{0,24}B_6$, $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ и стеклосвязующих СЦЗ-55 и С279-2. Плёночные образцы были изготовлены методом трафаретной печати паст на диэлектрической подложке из алюмооксидной керамики ВК-94 с последующим вжиганием в конвейерной печи. Рассчитаны и экспериментально определены основные теплофизические и оптические характеристики данных композиций и проведены расчёты температурных полей в резисторах при лазерной обработке. Методами АСМ и СЭМ изучена морфология, “фазовый контраст”, а также структура поверхности при разных режимах лазерной обработки, определены интервалы энергии, при которых наблюдается минимальная шероховатость ТП на основе Ni_3B и получены кривые концентрационного распределения элементов проводящей фазы по поверхности и глубине ТП. Даны рекомендации по обработке ТП в интервалах энергий, способствующих уменьшению шероховатости, что имеет практический интерес при создании переменных резисторов. Установлено, что обработка всех видов ТП импульсным лазерным излучением наносекундной длительности проявляется в уменьшении толщины ТП и дроблении частиц проводящей фазы, что подтверждается повышением частоты колебаний пиков концентраций на кривой распределения и расчётом вероятностного критерия возникновения ударной волны. Определён ряд устойчивости ТП к многократному воздействию импульсов наносекундной длительности $LaB_6 > Ba_{0,76}La_{0,24}B_6 > BaB_6 > Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2 > Ni_3B$. Облучение импульсами нано- и микросекундной длительности способствует работе плёнок в оптимальных условиях (значение параметра $\alpha \sim 1$). Определены интервалы энергий импульсов миллисекундной длительности, при которых происходит стабильная работа плёнок с сохранением линейного характера зависимости $R(T)$ и положительных значений ТКС. Облучение ТП на основе твёрдого раствора $Sn_{0,9}Sb_{0,1}O_2$ импульсами нано- и микросекундной длительности меняет вид ВАХ с параболического на линейный и способствует стабильной работе ТП данного типа. ТКС данных ТП отрицательны, их значения зависят как от энергии импульсов миллисекундной длительности, так и от количества импульсов нано- и микросекундой длительности. Исследован коэффициент тензочувствительности γ ТП на основе исследованных составов. Показано, что воздействие импульсов наносекундной длительности повышает значение γ толстой плёнки на основе

легированного диоксида олова на ~35 % при хорошей воспроизводимости. Этот режим рекомендован для практического применения.

Ключевые слова: толстые плёнки, микроструктура, фазовый состав, лазерная обработка, электро-, теплофизические и оптические свойства, тензочувствительность, атомная силовая микроскопия, морфология поверхности

A SUMMARY

Sheludko V. E. Influence of laser processing on structure and properties of Ni₃B-, BaB₆-LaB₆- and SnO₂-Sb-based composite thick films. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree by specialty 05.02.01 – materials science. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2015.

The work is devoted to the study of the influence of laser processing on structural and electrophysical characteristics of thick films for microelectronics. Thick films (TF) composition on the base of borides Ni₃B, BaB₆, LaB₆, solid solutions Ba_{0,76}La_{0,24}B₆, Sn_{0,9}Sb_{0,1}O₂ and glass ЦІЗ-55 and C279-2 were adopted as the objects for investigation. Basic thermalphysic and optical characteristics of these compositions are calculated and defined experimentally and calculations of the temperature fields in TF at laser processing are also conducted. The morphology, phase contrast and also surface structure in the secondary and back-scattered electrons are studied by the methods of AFM and SEM at the different modes of laser processing and energies intervals at which the minimum roughness of Ni₃B-based TF is observed, are defined and the curves of concentration distribution of conducting phase elements on the surface and in depth are obtained. The recommendations on laser processing of TF in the energies intervals promoting roughness' decreasing are obtained. It has practical interest when producing variable resistors. The laser processing of all kinds of TF with pulse irradiation of nanosecond duration is established to result in decreasing of thickness of resistive layer and crushing of particles of conducting phase. The line of TF stability to the repeated influence of nanosecond duration pulses is determined: LaB₆ > Ba_{0,76}La_{0,24}B₆ > BaB₆ > Sn_{0,9}Sb_{0,1}O₂ > Ni₃B. The laser irradiation by nano- and microsecond duration pulses promotes TF work in optimal performance (the value of parameter $\alpha \sim 1$). Gage factor γ for TF in study is investigated. The influence of nanosecond duration pulses is shown to raise the γ value for Sn_{0,9}Sb_{0,1}O₂-based TF ~by 35 % at a good repeatability. This mode is recommended for practical application.

Keywords: thick films, microstructure, phase composition, laser processing, electro-, thermalphysic and optical properties, strain sensitivity, atomic force microscopy, surface morphology.