

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Н. КАРАЗІНА

БАГМУТ Олександр Григорович

УДК: 539.216.2

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ІМПУЛЬСНІЙ ЛАЗЕРНІЙ
КОНДЕНСАЦІЇ МЕТАЛЕВИХ, ОКСИДНИХ І НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Харків – 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор Косевич Вадим Маркович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, кафедра теоретичної та експериментальної фізики, завідувач кафедри.

Офіційні опоненти:

1. Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор Фірстов Сергій Олексійович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, заступник директора.
2. Член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Пузіков Вячеслав Михайлович, Науково-дослідне відділення оптичних та конструкційних кристалів НТК “Інститут монокристалів” НАН України, директор.
3. Доктор фізико-математичних наук, професор Бакай Олександр Степанович, ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” МОН України, Інститут теоретичної фізики, начальник теоретичного відділу.

Провідна установа:

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, кафедра криогенної та мікроелектроніки, м. Київ.

Захист відбудеться “9” квітня 2004 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розісланий “13” лютого 2004 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради

В.П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток мікроелектроніки і наноелектроніки визначено досягненнями фізики твердого тіла і матеріалознавства. Інтерес до тонких плівок, як до наноструктурних матеріалів, різко зріс в останнє десятиріччя. Це обумовлено як специфікою фізико-хімічних властивостей наночасток (структурних елементів, характерний розмір яких ≤ 40 нм), що утворюють плівку, так і їхньою поведінкою у макроскопічному ансамблі.

Структура і властивості плівок, для одержання яких використовуються стаціонарні методи випару речовини (наприклад, термічний і електронно-променевої), у цей час досліджені досить повно. Розвиток фізичних уявлень про процеси структуроутворення ініціював розробку і впровадження нових імпульсних методів керованого вирощування плівок. У цьому випадку речовина на підкладці осідає окремими порціями з пароплазмового потоку, що утворюється шляхом розпилення мішені пучком високоенергетичних іонів або фотонів. Це забезпечило можливість синтезу нового покоління тонкоплівкових об'єктів – суцільних надтонких плівок (товщиною ≤ 4 нм), плівок, що складаються з кластерів і з упродовженими кластерами (т.зв. “матеріали, зібрані з кластерів”), багатошарових плівкових композицій широкого кола хімічних елементів і сполук.

Імпульсне лазерне напилення речовини за рядом параметрів вигідно відрізняється від стаціонарних методів створення тонкоплівкових структур. Воно забезпечує високі температури випару на локальній ділянці поверхні мішені і миттєві швидкості конденсації в умовах високого ефективного вакууму, а також можливість випару будь-яких речовин з відтворенням у плівці вихідного складу матеріалу мішені. Пароплазмовий потік, який осаджується на підкладці, містить значну частину високоенергетичних іонів і збуджених атомів, що забезпечує інтенсивне утворення зародків і зниження температури епітаксiального росту. В процесі створення тонкоплівкового лазерного конденсату можна виділити три основні стадії. Перша стадія - це випар локальної ділянки поверхні мішені з утворенням пароплазмового факела під впливом сфокусованого лазерного променя. Друга – розширення і транспортування лазерної ерозійної плазми [ЛЕП] до підкладки. Третя стадія – зародження і ріст плівки. Найбільш повно досліджені процеси взаємодії випромінювання з речовиною та інерціального розльоту мікрочастинок плазми у вакуумі (тобто стадії 1 і 2). Процес структуроутворення в умовах періодичного опромінення поверхні підкладки і конденсату мікрочастинками плазми (стадія 3) досліджений недостатньо. При імпульсному лазерному випару мішені на підкладці забезпечуються більш високі значення кінетичних параметрів конденсації речовини в порівнянні з термічним випаром. Під час транспортування мікрочастинок від мішені до підкладки (тривалість імпульсу конденсації $\tau_1 \sim 10^{-6}$ с) досягаються швидкості осадження $\sim 10^{19}$ - 10^{20} см⁻²с⁻¹, що на 5-6 порядків вище, ніж при термічному осадженні. Формування на підкладці кластерів відбувається в істотно нерівноважних умовах. Це визначає можливість формування екстремальних структурних станів (ЕСС) речовини - станів, що виникають в умовах граничних значень термодинамічних і кінетичних факторів. ЕСС плівок характеризуються максимальним відхиленням від рівноважного стану. Це ультрадисперсні плівки; суцільні надтонкі епітаксiальні плівки; гранично газонасичені аморфні конденсати та ін. Нерівноважні постконденсаційні структурні і фазові стани лазерних конденсатів можна змінювати, ініціюючи релаксаційні процеси в плівках. Необхідність проведення даного дисертаційного дослідження викликана ще і тим, що більшість робіт зі структуроутворення стосується складних напівпровідникових сполук і керамік, тоді як дослідження металевих лазерних конденсатів нечисленні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертація виконана на кафедрі теоретичної і експериментальної фізики Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (НТУ “ХПІ”). Основні результати було отримано в ході виконання планових завдань науково-дослідницького відділу НТУ “ХПІ” в межах наукових програм, планів і тем:

- План науково-дослідних робіт із проблеми 1.3.3.3. “Реальна структура і фізичні властивості кристалів” по темі “Комплексне вивчення структури і електрофізичних властивостей

металевих і напівпровідникових матеріалів переважно у вигляді багатошарових плівкових систем з метою створення перспективних матеріалів мікроелектроніки і напівпровідникового приладобудування”, яка розробляється за Постановою Президії АН УРСР №474 від 27.12.85 і координаційним планом науково-дослідницьких робіт вищих учбових закладів Мінвузу СРСР у галузі аморфних і мікрокристалічних матеріалів по темі “Розробка уявлень про процеси формування та еволюції структури аморфних металевих сплавів”, відповідно до наказу Мінвузу СРСР №206 від 15.03.88; виконавець.

-“Дослідження фізичних проблем низькотемпературного дифузійного легування нерівноважних аморфних окисних плівок перехідних металів при створенні електронних елементів” (номер держреєстрації 0195U009052, 1994-1996 р.); виконавець.

-“Дослідження аморфізації металів, осаджених з лазерної ерозійної плазми” (проект ДКНТ, ДФФД України 2.3/714, науковий напрям “Фізика і астрономія”); відповідальний виконавець.

-“Діагностика поверхні, морфологія та кінетика кристалізації металів і напівпровідників, осаджених з лазерної ерозійної плазми” (проект ДКНТ, ДФФД України 2.4/715, науковий напрям “Фізика і астрономія”, договір № Ф4/1699-97 від 24.10.1997 р., номер держреєстрації 0198U001069); відповідальний виконавець.

-“New Class of Thin-Film Materials with Unusual Transrotational Nanostructure Formed by Amorphous-Crystalline Transition: Detailed Microscopy, Search for New Structures” (контракт № INTAS- 00- 100), керівник групи виконавців проекту від України.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи – розв’язання проблеми експериментального встановлення основних видів і механізмів формування екстремальних структурних станів, а також фазових перетворень в плівках, осаджених імпульсним лазерним розпиленням одноелементних металевих і напівпровідникових мішеней.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- з’ясувати фізичні фактори, що визначають формування специфічних для імпульсної лазерної конденсації екстремальних структурних станів;
- узагальнити експериментальні дані про стан лазерних конденсатів шляхом побудови діаграми, що відбиває найголовніші фактори структуроутворення, такі, як густина пароплазмового потоку металу, що розпоршується, густина потоку газових частинок атмосфери випарної камери, схильність металу до адсорбції газових домішок і до утворення хімічних сполук з ними, а також тип, орієнтацію і температуру підкладки;
- дослідити структурні особливості епітаксійного росту при конденсації на підкладці пароплазмового потоку і розробити фізичні основи методики створення низькотемпературних епітаксійних плівок при спільному осадженні лазерної ерозійної плазми і металевої пари;
- розвинути фізичні уявлення про розмірні ефекти і субструктурну нерівноважність, обумовлені поверхнею тонкоплівкових лазерних конденсатів в екстремальному структурному стані;
- дослідити стабільність, структурні, фазові і морфологічні перетворення в епітаксійних плівках і гетероструктурах при термічному і радіаційному впливі;
- розробити фізичні основи і методики створення екстремальних газонасичених станів у плівках речовин, що характеризуються відсутністю рівноважної розчинності газової домішки як у твердій, так і в рідкій фазах. Побудувати їх структурні моделі та класифікувати переходи “аморфна фаза - кристал”, ініційовані тепловим впливом;
- установити взаємозв’язок “структура конденсату - положення елемента мішені, який розпилюється, у таблиці Менделєєва”.

Об’єкт досліджень – нерівноважні тонкоплівкові конденсати в аморфному, полі – і монокристалічному стані, осаджені імпульсним лазерним розпиленням одноелементних металевих і напівпровідникових мішеней. Це переважно плівки благородних (Au, Ag, Pd) і перехідних (Co, Cr, Fe) металів; оксиди (Co, Co₃O₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cr₂O₃); плівки напівпровідників (Se, Te, Sb), а також тонкоплівкові гетеропари Al - Au і Sb₂S₃ - Au. Досліджені також плівки Al,

Cu, Bi, Pb, Pt, W, Sn, In та ін. на підкладках різних типів (ЛГК, слюди, кремнію, плівок аморфного вуглецю і масивного скловуглецю).

Предмет досліджень – механізм структуроутворення при конденсації продуктів лазерної ерозії у вакуумі та у газовому середовищі, фазові перетворення в плівках, а також процес зменшення фазової та субструктурної нерівноважності плівок у постконденсаційний період.

Методи дослідження. Для одержання плівок у роботі використовувалися методи термічного випару та імпульсного лазерного розпилення мішеней. Були зібрані установки і виготовлені випарні модулі багатоцільового призначення для лазерного і лазерно-термічного співосадження плівок як у вакуумі (до 10^{-5} Па), так і в газовому середовищі. Структуру і фазовий склад зразків досліджували за методами електронографії і трансмісійної електронної мікроскопії (ЕМ), в тому числі високого розрізнення. Структурний стан і склад окремих зразків контролювався методами мессбауерівської спектроскопії і зворотного резерфордівського розсіювання іонів.

Наукова новизна отриманих результатів.

- Вперше показано вплив комплексу фізичних факторів, властивих методу імпульсного осаження речовини з лазерної ерозійної плазми, формованої розпиленням одноелементних мішеней у вакуумі, у газовому середовищі та в атмосфері металевої пари, на процес структуроутворення в тонких плівках, що дозволило прогнозувати і цілеспрямовано створювати в них широкий спектр постконденсаційних екстремальних структурних станів.
- Встановлено, що при лазерному розпиленні одноелементних мішеней тенденція до утворення кристалічних конденсатів посилюється з ростом атомного номера Z у середині підгрупи періодичної системи, що обумовлено збільшенням ролі металевого зв'язку матеріалу, який розпилюється.
- Вперше експериментально встановлено, класифіковано і пояснено на основі побудованих моделей формування і структури лазерних конденсатів типи їхньої нерівноважності, послідовність протікання релаксаційних процесів і кінцевий стан плівки після природного старіння і термічного впливу.
- Здійснено подальший розвиток уявлення про структурну еволюцію плівки від моменту її зародження і до настання суцільності в умовах імпульсного опромінення підкладки і ростової поверхні продуктами лазерної ерозії, а також уявлення про структуру поверхні епітаксійного лазерного конденсату і обумовлених нею ефектах фазоутворення, електронної дифракції і структурної деградації плівки.

Практичне значення отриманих результатів. Експериментальні результати стосовно закономірностей формування структури і фазових перетворень при імпульсній лазерній конденсації металевих, оксидних і напівпровідникових плівок і досягнутий рівень розуміння суті фізичних процесів, які визначають структуроутворення конденсатів з лазерної ерозійної плазми, є основою для створення теорії формування екстремальних структурних станів речовини, що виникають в умовах граничних значень термодинамічних і кінетичних факторів. У межах дисертаційного дослідження запропоновані й експериментально реалізовані важливі для технології тонких плівок рішення:

- способи одержання металевих епітаксійних, полікристалічних і аморфізованих газонасичених плівок, а також надтонких суцільних плівок;
- методи підвищення ефективної швидкості росту конденсату шляхом підживлення пароплазмового потоку металевою парою;
- можливості низькотемпературного легування конденсату газовими домішками до рівня, що значно перевищує їхню рівноважну розчинність у твердому і рідкому станах речовини;
- способи оцінки відносної зміни густини речовини плівки при переході з аморфного стану в кристалічний.

Практичні результати роботи захищені авторським свідоцтвом (спосіб визначення відносної зміни густини [23]) і патентом на винахід (спосіб одержання аморфних металевих плівок [24]).

Особистий внесок здобувача полягає в ініціюванні проведення всієї представленої серії досліджень [1-41], що стосуються формування структури і фазових перетворень при імпульсній лазерній конденсації плівок. У дисертації представлені результати, отримані як самостійно автором [8, 10, 12-16, 19, 22, 35-37], так і під його науковим керівництвом [1-7, 9, 11, 17, 18, 20, 21, 23-34, 38-41]. В усіх роботах автору належить постановка задачі дослідження, вибір методів її розв'язання, розробка фізичних моделей і побудова структурних діаграм формування лазерних конденсатів, участь в обговоренні отриманих результатів і в написанні статей. Всі електронномікроскопічні дослідження в роботах [2-4, 5-7, 11, 17, 18, 20, 21, 23-34, 38-41] виконані автором самостійно, а в інших роботах, опублікованих у співавторстві, ним зроблено значний внесок у розробку методики одержання і дослідження зразків.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені й обговорені на 52 конференціях і семінарах, у тому числі: на II Всес. конф. з фізики та технології тонких плівок, Івано-Франківськ, 1984; VI Всес. конф. з росту кристалів, Єреван, 1985; Всес. конф. “Физические методы исследования поверхности и диагностика материалов и элементов вычислительной техники”, Кішинів, 1986; II Всес. конф. “Структура и электронные свойства границ зерен в металлах и полупроводниках” (ВКГЗ-2), Воронеж, 1987; 5 Всес. конф. “Текстуры и рекристаллизация в металлах и сплавах”, Уфа, 1987; II Всес. конф. “Моделирование роста кристаллов”, Рига, 1987; “Twelfth European crystallographic meeting” (XII ECM), Moscow 1989; XIV Всес. конф. з електронної мікроскопії, Москва, 1990; III Всес. нараді з ядерно-спектроскопічних досліджень надтонких взаємодій, Алма-Ата, 1990; “8 Всесоюзн. конф. по росту кристаллов” (PK 8), Харків, 1992; Межгалузевому науково-практичному семінарі з участю зарубіжних фахівців “Вакуумная металлизация”, у пам'ять професора Л.С. Палатника, Харків, 1996; 8 Міжнародн. симпоз. “Тонкие пленки в электронике”, Харків, 1997; Міжнародн. семінарі “Процессы переноса массы в реальных кристаллах и на их поверхности; процессы роста кристаллов” у пам'ять професора Я.Е. Гегузіна, Харків, 1998; Міжнародній науковій конф. “Фізика тонких плівок. Формування, структура та фізичні властивості” у пам'ять професора Л.С. Палатника, Харків, 1999; VII науково-технічній конференції “Вакуумная наука и техника” (БАКУУМ – 2000).- Москва, 2000; 12 Міжнародн. симпоз. “Тонкие пленки в электронике” (ISTFE-12) у пам'ять академіка К.Д. Синельникова, Харків 2001; 14 Міжнародн. симпоз. “Тонкие пленки в электронике” (ISTFE-14), Харків 2002; 15 Міжнародн. симпоз. “Тонкие пленки в электронике” (ISTFE-15), Харків 2003; IX Міжнародній конф. “Фізика і технологія тонких плівок” (МКФТТП-IX), Івано-Франківськ, 2003.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 41 наукова праця, у тому числі: 22 статті (9 - без співавторів) у фахових наукових журналах і збірниках наукових праць, 1 авторське свідоцтво, 1 патент на винахід та 17 тез доповідей (4 - без співавторів) на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Робота складається з вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел і примітки. Зміст досліджень викладено на 307 сторінках, включаючи текстовий матеріал на 269 стор., 137 рисунків, з яких 8 рисунків займають 5 повних сторінок, 28 таблиць, з яких 1 таблиця займає 1 повну сторінку. Список використаних джерел, викладений на 32 стор., містить 379 бібліографічних найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У Вступі обґрунтована актуальність теми дослідження, визначені мета і задачі дисертаційної роботи, коротко охарактеризовані особливості структуроутворення плівок при лазерному розпиленні мішеней, методики їхнього виготовлення і дослідження. Зазначені зв'язок роботи з науковими планами і програмами, наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

Розділ 1 “Фактори, що визначають зародження, ріст і фазовий стан конденсованого шару при лазерному розпиленні речовини. Огляд літератури”. Представлено огляд літератури з проблеми структуроутворення плівкових лазерних конденсатів. Розглянуті питання формування

і транспортування до підкладки пароплазмового потоку; енергетичний спектр і зарядовий стан мікрочастинок, що формують лазерний конденсат; взаємодія пароплазмового потоку з підкладкою. Викладені сучасні уявлення про зародження і ріст тонких плівок з лазерної ерозійної плазми. Особливу увагу приділено розгляду впливу дискретності надходження речовини на підкладку, ролі енергетичного стану формуючих плівку мікрочастинок, тепловим ефектам при конденсації лазерної ерозійної плазми, фазовій і структурній нерівноважності лазерних конденсатів. Відзначено значні досягнення вчених України і країн СНД у галузі фізики структуроутворення, одержані в Київському національному університеті ім. Тараса Шевченка (Находкін Н.Г. із співр.), Ужгородському державному університеті (Фірцак Ю.Ю., Лукша О.В. із співр.), ІПФ РАН (Гапонов С.В. із співр.), МФІ (Биковський Ю.А. із співр.), ІЕ АН Білорусі (Точицький Е.І. із співр.) та ін. Однак структуроутворення при осадженні на підкладці ЛЕП вивчено ще недостатньо повно. Це насамперед стосується дослідження зародження острівців і процесів росту на початкових стадіях конденсації плівки; дослідження впливу металевої пари і газового середовища на структуроутворення при конденсації лазерної ерозійної плазми. Представлені діаграми, що узагальнюють механізми росту плівок при імпульсному лазерному напиленні, розроблені і застосовні для тих проміжків часу, коли пароплазмовий потік існує та інтенсивно взаємодіє з підкладкою і поверхнею зростання плівки. Вони не відбивають постконденсаційних станів і побудовані переважно для плівок складних напівпровідникових матеріалів. Дуже мало досліджень проведено на чистих металах і напівпровідниках. Залишається актуальним питання структури і стабільності аморфного стану і закономірностей фазових перетворень в аморфних плівках. Наприкінці першого розділу сформульовані завдання дисертаційного дослідження.

Розділ 2 “Структурні і морфологічні особливості плівок, формованих лазерним випаром благородних металів” присвячений дослідженню впливу фактора дискретності подачі на підкладку осаджуємого потоку речовини і наявності в ньому високоенергетичних мікрочастинок на структуру плівок благородних металів (Au, Ag і Pd) на всіх стадіях росту. У підрозділі 2.1 викладені питання методики лазерного розпилення мішені, контролю процесу осадження і структурних досліджень. Наведено схеми експериментальної установки і багатоцільового випарного модуля для лазерно-термічного співосадження. Розроблена методика дозволяла одержувати плівкові зразки таких типів. 1. Первинні, тобто конденсовані безпосередньо з ЛЕП на підкладці (включаючи зону виходу випромінювання). 2. Вторинні - конденсовані з потоку розпилених і відбитих атомів. 3. Плівки, отримані при термічному випарі речовини А у плазмі тієї ж речовини А (моноваріантне співосадження) чи в плазмі іншої речовини В (бінарне співосадження). 4. Багатошарові плівки при послідовному лазерному розпиленні різних мішеней. 5. Конденсати, осаджені в контрольованій газовій атмосфері. Мішені розпилювали сфокусованим оптичним випромінюванням лазера в двох режимах. У режимі мілісекундних імпульсів (МІ) було використано лазер на рубіні (довжина хвилі випромінювання $\lambda=0,69$ мкм, тривалість світлового імпульсу $\tau_i=1,2$ мс, густина потужності випромінювання на поверхні мішені $q=10^5-10^7$ Вт·см⁻²). У режимі наносекундних імпульсів (НІ) використовували лазер на АІГ: Nd³⁺ зі східчастим регулюванням частоти проходження імпульсів ν від 12,5 до 100 Гц. У цьому випадку $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_i=15$ нс і $q=(1-5)\cdot 10^9$ Вт·см⁻².

Встановлено, що при розпиленні мішеней Au, Ag і Pd у вакуумі в режимі НІ і при подальшій конденсації лазерної ерозійної плазми на (100), (110) чи (111) поверхні кристалів ЛГК температура епітаксійного росту плівки T_{ep} знижується аж до кімнатної (293 К), а стадія суцільності настає вже при ефективній товщині плівки $d_e \approx 4$ нм. При термічному випарі (ТВ) і осадженні золота на (001)КСІ епітаксійний ріст відбувається при $T_e \approx 430$ К, а суцільність настає при $d_e \approx 20$ нм. Настільки значне зниження T_e обумовлене імпульсним характером надходження речовини на підкладку, її очищенням мікрочастинками плазми і створенням у поверхневому шарі орієнтаційно-здатних дефектів типу F- центрів забарвлення. Зі збільшенням кута конденсації β частка подібних дефектів, що генеруються у підкладці, зменшується, внаслідок чого ступінь орієнтованості плівки падає.

Особливості структуроутворення при конденсації ЛЕП досліджені на всіх стадіях росту

плівки. Встановлено, що стадії росту лазерного конденсату аналогічні стадіям росту плівок при термічному випарі у випадку слабого міжфазного зв'язку (механізм росту Фольмера-Вебера): зародження, ріст і коагуляція (чи коалесценція) острівців, утворення каналів і настання суцільності. Однак суттєво, що в режимі НІ всі стадії завершуються при значно менших ефективних товщинах d_e , чим у випадку режиму ТВ. Одна з причин тому - значне підвищення поверхневої густини зародкових острівців металу n_s .

Результати ЕМ досліджень зародкоутворення і початкових стадій росту лазерних конденсатів золота на підкладці ЛГК при кімнатній температурі викладено в підрозділі 2.2. Встановлено, що в режимі НІ значення густини зародків у насиченні $n_s \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$ досягається при $d_e \approx 0,2 \text{ нм}$ і залишається практично незмінним аж до стадії коагуляції ($d_e \geq 0,6 \text{ нм}$). Статистичний аналіз просторового розподілу острівців (ПРО), проведений ЕМ методом комірок, показав, що їхнє розташування на підкладці носить не випадковий, а зкорельований характер, пов'язаний з переважним зародженням острівців металу на дефектах поверхні ЛГК. Відповідно до критерію "Хі квадрат" Пірсона розподіл емпіричних частот локалізації острівців на різних ділянках підкладки відповідає нормальному розподілу Гаусса, а не розподілу Пуассона, що характеризує статистично незалежні положення острівців (рис. 1). Графіки побудовані для випадку, коли обсяг вибірки $m=200$; вибіркоче середнє число частинок в комірці $\bar{k}_B = 8,03$ і вибіркоче середнє квадратичне відхилення $\sigma_B = 1,77$.

Рис. 1. Просторовий розподіл острівців Au, осаджених з лазерної ерозійної плазми. 1 – полігон частот, що спостерігаються, X_k появи к острівців в комірці. 2 - полігон теоретичних частот $Y_k = m \frac{\bar{k}_B^k}{k!} \exp \left\{ -\bar{k}_B \right\}$, що відповідають розподілу Пуассона. 3 - нормальна крива (розподіл Гаусса), побудована за вирівнюючими частотами $Y'_k = m \frac{1}{\sigma_B \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(k - \bar{k}_B)^2}{2\sigma_B^2} \right]$

При лазерному випарі, як і при термічному, острівці розподілені не хаотично, а оточені збідненою зародками "мертвою зоною", розмір якої зменшується з ростом n_s . Про це свідчить вигляд бінарної кореляційної функції $W(r) = 1 - A \cdot e^{-ar}/n_s r$ (рис. 2), що характеризує імовірність перебування острівця на відстані r від фіксованого. Радіус взаємодії частинок $a^{-1} \approx 7,1 \text{ нм}$ близький до середньої відстані між ними $(n_s)^{-0,5} = 7,7 \text{ нм}$, що відповідає взаємодії острівця лише з найближчим сусідом. Значення a^{-1} і $(n_s)^{-0,5}$ також близькі до радіуса кореляції дефектів у ЛГК (порядку 10 нм), що свідчить про переважне утворення центрів кристалізації металу на дефектах підкладки. Іонне опромінення ініціює утворення на поверхні ЛГК дефектів, що є як активними орієнтаційно спроможними центрами кристалізації (наприклад, F-центри забарвлення), так і малоактивними орієнтаційно не спроможними центрами (продукти агрегації F-центрів). Про це свідчить наявність неупорядкованої фракції на тлі виразної переважної орієнтації острівців в орієнтаційному співвідношенні $[110](001)\text{Au} // [110](001)\text{KCl}$.

При імпульсному надходженні речовини на підкладку середній час чекання приходу адатома до центра кристалізації є меншим, ніж при безперервному, що підвищує імовірність утворення зародка на малоактивному центрі. Тому в імпульсному режимі осадження адатоми захоплюються пастками всіх типів, а в стаціонарному - лише найбільш ефективними. Природно, що при фіксованій густині дефектів у випадку імпульсного осадження величина n_s буде вищою, ніж у випадку безперервного.

Рис. 2. Бінарні кореляційні функції при різних значеннях поверхневої густини острівців n_s на (001)KCl. 1 - лазерний випар: $n_s = 1,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$; 2, 3 - термічний випар (Трофімов В.І., 1975 р.) при $n_s = 4,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ і $6,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ відповідно

Зі збільшенням маси осажденного металу ріст плівки відбувається переважно за рахунок укрупнення острівців без істотної зміни n_s аж до стадії коагуляції (якщо $T_n \leq 1/3T_{пл}$) чи коалесценції (коли $1/3T_{пл} \leq T_n \leq 2/3T_{пл}$). $T_{пл}$ є температура плавлення речовини плівки. При цьому ступінь орієнтованості плівки різко зростає за рахунок підстроювання острівців під ударами іонів лазерної плазми до потенційного рельєфу підкладки з орієнтаційно спроможними дефектами. Зрощення острівців без коалесценції приводить до формування лабіринтної структури і до високої густини мікродвійників і дефектів упакування ($10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$) на стадії суцільності. У плівках орієнтації (111) формується мозаїчна структура з розміром блоків мозаїки $\sim 25 \text{ нм}$.

У заключній частині розділу 2 (підрозділ 2.4) розглянуті структурні і морфологічні особливості плівок, що ростуть у зоні виходу лазерного променя (режим НІ) із прозорої підкладки. У центрі такої зони речовина не осаджується внаслідок інтенсивного ревіпарування. У периферійних областях плівка конденсується як модульована за товщиною з утворенням одномірної періодичної структури. Період модуляції L залежить від кута конденсації плазми β як $\lambda/\cos\beta$ і не зв'язаний з видом речовини, що осаджується, і типом підкладки. Як і у випадку лазерного відпалу, ефект зв'язаний з селективним ревіпаруванням і плавленням речовини в місцях формування інтерференційних максимумів при взаємодії пройшовшої і розсіяної на поверхневих дефектах електромагнітних хвиль.

Розділ 3 “Розмірні ефекти і нерівноважність лазерних конденсатів золота”. Зі зменшенням товщини плівки d відношення її поверхні до об'єму росте як d^{-1} за умови збереження суцільності і монокристалічності конденсованого шару. Така умова для лазерних конденсатів Au може бути виконана аж до $d \leq 4 \text{ нм}$, що дає можливість дослідження ефектів електронної дифракції на моношарі поверхні плівки. На електронограмах від надтонких плівок золота орієнтації (001) була встановлена наявність рефлексів різної парності (110, 310, 510 і ін.), що заборонені кінематичним структурним фактором Φ_{hkl} для масивного ГЦК кристала. Ідентифікація таких рефлексів проведена методами електронографії з нахилом зразка навколо осі $[1 \bar{1} 0]$ Au. Розподіл інтенсивності електронної дифракції визначається розмірами кристала. Тому вузли зворотних ґрат перетворюються в стрижні, довжина яких у зворотному просторі $\sim 2/d^{(S)}$ ($d^{(S)}$ – відповідний лінійний розмір когерентно-розсіюючого середовища). Визначено товщину шару, відповідального за формування рефлексів різної парності $d^{(S)} \approx 0,2 \text{ нм}$, що відповідає половині періоду елементарної комірки a_0 чи одному моношару атомів. У кінематичному наближенні розраховано амплітуди хвиль $F_{hkl}^{(1)}, F_{hkl}^{(2)}, \dots, F_{hkl}^{(p)}$ електронів, розсіюваних при дифракції на кристалі із 1, 2... p атомних моношарів Au. Для цього кристалічні ґрати були представлені як послідовне накладення квадратних центрованих вузлових сіток $\alpha\beta\alpha\dots$ з числом комірок $N_1 \cdot N_2$ кожна, зміщених одна відносно одної на $1/2 a_0 [011]$. Кожній сітці відповідає один моношар атомів Au у площині (001); два моношари ($p=2$) утворюють кристалічний шар товщиною a_0 . Тоді амплітуда $F_{hkl}^{(p)}$ може бути представлена у вигляді:

$$F_{hkl}^{(p)} = \left[\frac{p+1}{2} \right] F_{hkl}^{(1)} + \left[\frac{p}{2} \right] \left(F_{hkl}^{(e)} - F_{hkl}^{(o)} \right), \quad (1)$$

де $[x]$ є ціла частина від x (функція Антьє). Згідно (1) дифракцію на кристалі, що містить непарне число моношарів $p=2n+1$, можна розглядати як суперпозицію дифракції на одному моношарі і на

об'ємній матриці, що містить по висоті ціле число n елементарних комірок Au, тобто $F_{hkl}^{(2n+1)} = F_{hkl}^{(1)} + nF_{hkl}^{(2)}$ ($nF_{hkl}^{(2)} = F_{hkl}^{(2n)}$). Чисельні значення ряду $F_{hkl}^{(p)}$ (поділені на $f(\theta) \cdot N_1 \cdot N_2$, де $f(\theta)$ є атомною амплітудою розсіювання на кут θ) наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Амплітуди хвиль електронів, розсіяних при дифракції на кристалі з різним числом моношарів Au по [001]

hkl	$F_{hkl}^{(1)}$	$F_{hkl}^{(2n)}$	$F_{hkl}^{(2n+1)}$	hkl	$F_{hkl}^{(1)}$	$F_{hkl}^{(2n)}$	$F_{hkl}^{(2n+1)}$
100	0	0	0	220	2	4n	2(2n+1)
110	2	0	2	300	0	0	0
200	2	4n	2(2n+1)	310	2	0	2
210	0	0	0	510	2	0	2

Відповідно до цієї таблиці, амплітуда $F_{hkl}^{(p)}$ для рефлексів (110), (310) і (510) відрізняється від нуля за рахунок дифракції на одному моношарі поверхні кристала. Крім того, для рефлексів (220) і (200) амплітуда $F_{hkl}^{(p)}$ відрізняється від нуля як при дифракції на одному моношарі, так і при дифракції на матриці Au, що відповідає поділу рефлексів, який спостерігається при нахилі зразка. Дано оцінку відносної інтенсивності $J^{(S)}/J$ поверхневих рефлексів у порівнянні з гратними. З ростом d вона зменшується як d^{-2} . Наприклад, для плівок Au товщиною $d \sim 4$ нм відношення $J_{110}/J_{200} = 0,4\%$, а при $d \sim 20$ нм воно дорівнює $0,016\%$. Зроблено висновок, що явище дифракції електронів на поверхневому моношарі кристала слід відносити до категорії розмірних ефектів.

За даними дифракції швидких електронів на моношарі (001)Au визначені такі характеристики поверхні. **1.** Вимір періоду елементарної комірки золота a_0 за рефлексами $110^{(S)}$ (рефлекси від поверхні з індексом $^{(S)}$) тонкопліткових лазерних конденсатів дали значення $0,4058$ нм, тоді як a_0 , визначене за матричними рефлексами 220, дорівнює $0,4066$ нм (табличне значення для масивного зразка $0,4078$ нм). Ці дані вказують на деформацію стиском ($\sim 0,2\%$) поверхневого шару золота. **2.** Виміряно температурний коефіцієнт лінійного розширення поверхневого шару $\alpha_{II}^{(S)}$ (по тангенціалі до поверхні) і об'єму $\alpha^{(V)}$. Коефіцієнт $\alpha_{II}^{(S)}$ визначений за температурним зсувом рефлексів $310^{(S)}$, а $\alpha^{(V)}$ – за зсувом рефлексів 200 і 220 в інтервалі температур від кімнатної до азотної. Встановлено, що величина $\alpha_{II}^{(S)}$ для поверхні (001) більше коефіцієнта $\alpha^{(V)}$ для матриці плівки: $\alpha_{II}^{(S)} = 46 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; $\alpha^{(V)} = 31 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; $\alpha^{(m)} = 13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, де $\alpha^{(m)}$ – термічний коефіцієнт лінійного розширення Au у масивному стані. **3.** Запропонована й експериментально обґрунтована модель поверхні зростання (001)Au, що формується при конденсації лазерної плазми (рис. 3).

Вільна поверхня плівки містить численні уступи, обумовлені виходами площин залягання $\{111\}$ дефектів упакування (ростового походження) на поверхню кристала. Кожен уступ розділяє собою області з парним і непарним числом моношарів p , так що в місці дефекту упакування завжди буде "зайвий" моношар золота, що приводить до дифракції з вектором \vec{g}_{hkl} (при h і k однакової парності). Вимірним значенням $\alpha_{II}^{(S)}$ і $\alpha^{(V)}$ відповідає товщина приповерхневого шару $\Delta d \approx 1$ нм (при $d \approx 4$ нм), що за динамікою ґрат відрізняється від об'ємного. Оскільки $\alpha_{II}^{(S)} > \alpha^{(V)}$, поверхневий шар Au відчуває значні деформації зсуву. Їхньому зняттю сприяє формування поверхневих острівців і уступів моноатомної товщини, а також підвищена концентрація вакансій у поверхневому шарі, упорядкування яких призводить до формування вакансійних підґрат зі збільшеним періодом (вакансійна В-модель Лендера і Моррісона). Існування останньої підтвержене експериментально при реєстрації рефлексів $100^{(S)}$, що заборонені як для масивного кристала, так і для одного моношару Au (табл. 1).

Рис. 3. Поверхня кристала Au(001). Стрілкою А позначений моноатомний уступ, що розділяє області з парною і непарною кількістю моношарів по осі [001]. Показано періоди ґрат, відповідальні за формування рефлексів з дифракційними векторами \vec{g}_{110} , \vec{g}_{220} , а також \vec{g}_{100} за рахунок

У підрозділі 3.3 досліджено субструктурну нерівноважність, обумовлену внеском поверхні тонкоплівкового лазерного конденсату. Специфіка умов лазерної конденсації припускає такі її причини. **1.** Наявність мікропор і висока концентрація вакансій, мікродвійників і дефектів упакування в плівках. **2.** Мала товщина плівки d за умови її суцільності також припускає нерівноважність, обумовлену значною часткою поверхневої енергії, оскільки $\Delta d \sim d$. Усе це повинно викликати внутрішньофазові процеси релаксації, що супроводжуються зміною субструктури і морфології плівки за умови збереження її хімічного складу і типу кристалічних ґрат. Тому було проведено електронномікроскопічне дослідження плівок після природного старіння на підкладці та у вільному стані на повітрі при кімнатній температурі протягом трьох років.

Установлено, що процес релаксації плівок не супроводжується переорієнтацією (001)→(111)Au (яка усуває дефекти упакування і мікродвійники), а проявляється в розвитку мікропористості, що у вільних плівках і в плівках на підкладці протікає неоднаково. У вільних плівках мікропори були розподілені рівномірно по всій площі і не мали вираженого кристалографічного огранювання. У плівках Au на (001)KCl відповідно до анізотропії підкладки пори мали переважно прямокутну форму з огранюванням по площинах (100) і (010). Характеристики мікропористості плівок зведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики мікропористості в тонкоплівкових лазерних конденсатах золота після їх трирічного природного старіння на повітрі

N	Величина	Вільні плівки	На (001) KCl
1	$\eta(\%)$	33	40
2	$\rho(\text{см}^{-2})$	$8,6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$
3	\bar{D} (мкм)	0,022	0,110
4	σ_B (мкм)	0,013	0,014
5	$K(\%)$	59	12,7
6	D_{\min} (нм)	2 - 4	5 - 8

Примітка. η - коефіцієнт заповнення поверхні плівки порами; ρ - густина пор; \bar{D} - середній розмір пори; σ_B - середньоквадратичне відхилення D ; K - коефіцієнт варіації, рівний σ_B/\bar{D} ; D_{\min} - мінімальний діаметр виявлених мікропор.

Згідно з таблицею середній розмір і загальний об'єм пор у плівках Au на підкладці є вищим, ніж у вільних, а розсіювання їхніх розмірів (коефіцієнт варіації K) - меншим. Розвиток мікропористості трактується як результат загального зниження поверхневої енергії системи плівка-підкладка. Визначені критичні радіуси, що відповідають стабільній порі як у вільній плівці $r_{\text{п}}^* \approx 0,5 d$, так і в плівці на підкладці $r_{\text{пс}}^* \approx d(1 + \gamma_{\text{пс}}/\gamma_{\text{п}} - \gamma_{\text{с}}/\gamma_{\text{п}})^{-1}$, $\gamma_{\text{п}}$, $\gamma_{\text{с}}$ і $\gamma_{\text{пс}}$ є поверхневі енергії плівки, підкладки і границі розділу плівка- підкладка. Оцінка величини критичного радіуса для пори в плівці Au на підкладці (001)KCl дає значення $r_{\text{пс}}^* = 0,96 d$.

Рушійною силою зміни розміру пори є тиск P , що оцінений як похідна від поверхневої енергії F по r , віднесена до одиниці площі поверхні. Графічно ця залежність показана на рис. 4. Вона пояснює велике значення ρ і K для вільних плівок (табл. 2). Унаслідок конденсації вакансій

і злиття острівців (на стадії коагуляції) у плівках первісно присутні пори з радіусами від r_1 до r_2 (1-6 нм). Тоді здатними до росту будуть ті з них, що мають розмір більше критичного $r_{п}^*$ (чи $r_{пс}^*$), для яких $P(r) > 0$. Інші пори під дією тиску будуть стягуватися і згодом зникнуть.

Оскільки $r_{пс}^* > r_{п}^*$, то і інтервал $r_{п}^* - r_2$ є ширшим, ніж інтервал $r_{пс}^* - r_2$ і число зростаючих пор у вільних плівках буде більше, ніж у плівках на підкладці. Суттєво, що з ростом товщини плівки d критичні радіуси $r_{п}^*$ і $r_{пс}^*$ ростуть $\sim d$, а інтервал $r_1 - r_2$ залишається практично незмінним. Цим пояснюється і розмірний характер явища. З ростом товщини, коли починають виконуватися нерівності $d \approx r_{пс}^* > r_2$ (для плівки на підкладці) чи $d \approx 2r_{п}^* > 2r_2$ (вільні плівки), порушення суцільності плівок при природному старінні не відбувається, оскільки розміри первісно присутніх пор у свіжоосаджених плівках є меншими за критичний. Наприкінці розділу відзначено можливість використання надтонких плівок, перфорованих порами, для розв'язання практичних задач електронної мікроскопії.

Розділ 4 “Формування плівкових гомо- і гетероструктур при лазерно-термічних методах співосадження”. Експериментально доведено, що вплив пароплазмового потоку (у режимі ПІ) на поверхню зростання супроводжується інтенсивним ревіпаровуванням і розпиленням осадженого шару. Це значно знижує ефективну швидкість росту плівки V_E . З метою компенсації втрат речовини розроблено методи підживлення лазерної ерозійної плазми потоком пари за рахунок термічного випару речовини. У випадку моноваріантного співосадження ми використовували спільне лазерне і термічне співосадження того самого металу. У випадку бінарного співосадження випаровували різні метали. Обидва методи засновані на можливості створення штучних центрів зародження орієнтованого шару з первинного потоку лазерної ерозійної плазми. Досягнуто істотне підвищення V_E і ступеня орієнтованості плівки за рахунок початкового завдання орієнтуючих центрів кристалізації. При кімнатній температурі підкладки отримані епітаксціальні шари металів, що не ростуть епітаксціально безпосередньо з лазерної ерозійної плазми (Cu і Al) на підкладках ЛГК при кімнатній температурі.

У підрозділі 4.2 наведені результати досліджень структурних перебудов, що відбуваються при відпалі низькотемпературних епітаксціальних лазерних конденсатів золота. Їхня висока дисперсність визначає такі процеси. (1). Усунення блочності в плівках орієнтації (111) за допомогою дислокаційного розпаду малокутових границь і утворення вертикальних двійникових границь $\{211\}$. (2). Розростання мікродвійників, що викликає переорієнтацію (001) \rightarrow (111) у плівках з початковою (001) орієнтацією. (3). Розвиток пористості і наступну втрату суцільності плівок. Доведено, що мікродвійники є центрами двопозиційного зародження і росту зерен нової орієнтації (111), що при контактуванні формують границі нахилу спеціального типу ($\Sigma=3$ і $\Sigma=13$). Рекристалізація з переорієнтацією (001) \rightarrow (111)Au усуває в плівці дислокації, мікродвійники і дефекти упакування. Дано оцінку рушійних сил (табл. 3) і зроблений висновок, що зі зменшенням товщини плівки вплив рушійної сили, пов'язаної зі зменшенням поверхневої енергії, зростає. Відсутність переорієнтації (001) \rightarrow (111)Au при тривалому природному старінні плівок на повітрі при кімнатній температурі пов'язана з низькою рухомістю фронту рекристалізації.

Особливості фазоутворення в системі Au-Al при бінарному лазерно-термічному співосадженні, а так само умови, що сприяють як прискоренню, так і гальмуванню реакційної

взаємодії елементів, досліджені в підрозділі 4.3. У тому випадку, коли не відбувається окислювання розпилюваної речовини, високоенергетичні мікрочастинки плазми ініціюють радіаційно прискорену дифузію золота в алюміній та утворення інтерметаліду. Так, при термічному випарі Al у плазмі Au і при лазерній конденсації золота на плівку алюмінію розвивається реакційна дифузія з утворенням Au_2Al при кімнатній температурі підкладки. Однак супроводжуване захопленням кисню лазерне осадження алюмінію на золото не супроводжується реакційною взаємодією елементів внаслідок утворення аморфного прошарку Al_2O_3 , що відіграє роль ефективного дифузійного бар'єра.

Таблиця 3
Рушійні сили переорієнтації при рекристалізації плівок золота

Процес	P_i ($H \cdot m^{-2}$)
Зниження густини дислокацій, P_D	$8 \cdot 10^5$
Зниження площі границь, P_G	$1,1 \cdot 10^7$
Зменшення енергії поверхні, P_{II}	$5,8 \cdot 10^7$
Сумарне значення, P_C	$6,98 \cdot 10^7$

Установлено, що специфіка структури вільної поверхні лазерних конденсатів $(001)Au$ (деформація поверхневого шару стиском і кристалогеометричний фактор) також сприяє прискоренню реакційної взаємодії Au-Al. Наявність граничних кутів, пов'язаних з виходом мікродвійників і дефектів упакування на поверхню плівки, ініціює в цих місцях двопозиційне зародження і епітаксціальний ріст інтерметаліду Au_2Al в орієнтаційних співвідношеннях $(100)[010](Au_2Al)_1 // (001)[110]Au$ і $(100)[010](Au_2Al)_2 // (001)[\bar{1} 10]Au$, що є одним з варіантів графоепітаксії (графоепітаксії на атомарному рівні).

Можливості методу бінарного лазерно-термічного співосадження не обмежені одержанням епітаксціальних плівок металів і інтерметалідів. У підрозділі 4.4 наведені результати досліджень тонкопліткових гетеропар аморфний $Sb_2S_3 // (001)Au$. Їх одержували послідовним лазерним осадженням золота (суцільні тонкі плівки товщиною $d_{Au} \sim 4-5$ нм) і термічним осадженням Sb_2S_3 ($d_{Sb_2S_3} \sim 20-30$ нм). Чистота міжфазної поверхні була забезпечена безперервністю процесу конденсації речовини на підкладку при кімнатній температурі. Досліджено стадії епітаксціальної кристалізації аморфної фази Sb_2S_3 і вплив міжфазної границі на поведінку нестехіометричних домішок Sb у процесі відпалу плівки у вакуумі. Фазовий перехід аморфний \rightarrow кристалічний Sb_2S_3 на поверхні $(100)Au$ протікає двома стадіями. На першій стадії ($T \geq 370$ K) проходить переважна кристалізація надлишкової сурми і склад аморфного шару наближається до стехіометричного. На вільній поверхні і в об'ємі аморфного шару виділяються неорієнтовані острівці Sb. Перша стадія припиняється після досягнення метастабільної рівноваги кристалічна сурма – аморфний Sb_2S_3 . На другій стадії (при $T \geq 480$ K) протікає поліморфна кристалізація Sb_2S_3 . Кристали Sb_2S_3 орієнтуються по двох взаємно перпендикулярних напрямках, у кожному з яких формується аксіальна текстура з віссю $[001]Sb_2S_3 // [001]Au$ (умовно текстура I) чи $[001]Sb_2S_3 // [010]Au$ (умовно текстура II). Кристали кожної з текстур мають один спільний напрямок $[001]$, але сполучаються з підкладкою різними площинами, що належать зоні з віссю $[001]Sb_2S_3$. Орієнтування, що експериментально спостерігаються, зведені в табл. 4. Напрямок осі $[001]$ аксіальної текстури кристалів Sb_2S_3 по $[001]$ і $[010]Au$ відповідає сполученню напрямків з найбільш близькими періодами ґрат Sb_2S_3 і Au (0,384 і 0,407 нм відповідно) і є проявом кристалогеометричного фактора.

У підрозділі 4.5 проведено на основі теорії 0-ґрат Боллмана моделювання й аналіз орієнтаційних співвідношень між кристалами Sb_2S_3 (ріст в аморфній плівці) і підкладкою $(001)Au$, а також між кристалами Au_2Al і підкладкою $(001)Au$. Установлено, що оптимальне сполучення плівка / підкладка досягається при розорієнтаціях θ , що відповідають особливим точкам (мінімуми і точки переходу через 0) на залежності $\det(1-A^{-1})$ від θ . A є невивороченим

лінійним однорідним перетворенням, що зв'язує радіуси-вектори вузлів ґрат сполучуваних кристалів. У табл. 4 порівняно експериментальні дані орієнтації Sb_2S_3 , що задаються кутом розвороту θ осей $[100]\text{Au}$ і $[100]\text{Sb}_2\text{S}_3$, з орієнтаціями θ_{m1} і θ_{m2} (m – ціле позитивне число, включаючи 0), при яких на залежності $\det(1-\mathbf{A}^{-1})$ від θ є особливі точки.

Аналіз розмірності 0-елементів дозволив виявити домінуючі і побічні орієнтації кристалів. Більшість з них збігається з точністю до 0,1 град. з кутами $\theta_{m1}^{(\min)}$ чи $\theta_{m2}^{(\min)}$, при яких визначники дістають мінімальні значення. У випадку епітаксiального співвідношення (3) кут розорієнтації $\theta = 26,7^\circ$, що також є близьким до значення $\theta_{31}^{(0)} = 26,3^\circ$, при якому визначник при $m=3$ обертається в нуль. У цьому випадку елементами 0-ґрат є вже не 0 -точки, а 0 -лінії. Відповідно до теорії Боллмана кращою є така орієнтація границі, при якій відповідні їй 0 -грати утворено елементами найбільшої мірності. Перевага цієї орієнтації Sb_2S_3 на фоні аксіальної текстури чітко виявляється зі збільшенням часу і температури відпалу по збільшенню інтенсивності рефлексів (121) і (240). Це відповідає сполученню ґрат щільнопакованими рядами іонів підкладки і речовини, що кристалізується, оскільки площини типу (120) і (210) Sb_2S_3 є площинами стрічок $(\text{Sb}_4\text{S}_6)_n$.

Таблиця 4
Орієнтування кристалів Sb_2S_3 (текстура I) на (100) Au

№	Орієнтація Sb_2S_3 // Au	θ , градуси	Особливі точки, градуси
1	[001] (100) // [001] (100)	0	$\theta_{01}^{(\min)} = 0$; $\theta_{02}^{(\min)} = 0$
2	[001] (110) // [001] (010)	45,2	$\theta_{21}^{(\min)} = 45,1$; $\theta_{22}^{(\min)} = 45,1$
3	[001] (120) // [001] (010)	26,7	$\theta_{11}^{(\min)} = 26,6$; $\theta_{31}^{(0)} = 26,3$
4	[001] (130) // [001] (010)	18,6	$\theta_{62}^{(\min)} = 18,5$
5	[001] (310) // [001] (010)	71,7	$\theta_{61}^{(\min)} = 71,6$
6	[001] (230) // [001] (010)	33,9	$\theta_{32}^{(\min)} = 33,8$
7	[001] (320) // [001] (010)	56,5	$\theta_{31}^{(\min)} = 56,4$
8	[001] (430) // [001] (010)	53,3	-
9	[001] (510) // [001] (010)	78,8	-
10	[001] (520) // [001] (010)	68,3	$\theta_{51}^{(\min)} = 68,3$

Ідентичність розташування атомів і уступів на поверхні золота в двох взаємоперпендикулярних напрямках визначає як двопозиційну аксіальну текстуру при кристалізації аморфної фази (Sb_2S_3), так і двопозиційний орієнтований ріст при безпосередньому контакті кристалів (Au_2Al). Розходження обумовлене тим, що при кристалізації аморфної фази орієнтуючий вплив підкладки на зростаючий кристал ослаблено аморфним прошарком. Підстроювання зростаючого кристала до потенційного рельєфу підкладки відбувається шляхом його обертання в аморфній матриці в міру просування фронту кристалізації до границі поділу. Оскільки орієнтація кристала при його зародженні в аморфній матриці є випадковою, то й на кінцевій стадії реалізується не одна, а набір орієнтацій. Домінуюча ж орієнтація відповідає тим кристалам, зародження яких відбулося безпосередньо на міжфазній границі.

Розділ 5 “Особливості структуроутворення при лазерному випарі золота в газовому середовищі”. Досліджено плівки, отримані лазерним розпиленням мішеней золота високої чистоти в атмосфері кисню й аргону. Показано, що в цьому варіанті лазерний метод одержання тонкопліткових конденсатів забезпечує весь спектр структурних і фазових станів: від монокристалічного до аморфізованого. Виявлено умови і механізм формування епітаксiальних, полікристалічних і аморфізованих газонасичених структур.

Для випадку осадження золота в атмосфері кисню на підкладку (001) KCl при кімнатній температурі побудовано діаграму структурних станів у координатах β (кут осадження плазми) – P (тиск, Па). Ступінь орієнтованості плівок зменшується з ростом β і P. При нормальному

осадженні потоку ($\beta=0$) паралельна орієнтація плівок золота відсутня, коли $P(O_2)$ вище критичного значення $P_{K1} \approx 10$ Па. При $P(O_2) \geq P_{K2} \approx 90$ Па формуються аморфізовані конденсати. При $P > 100$ Па, коли довжина вільного пробігу $l_0 \ll L$ (L - відстань мішень – підкладка) у процесі транспортування випаровуваної речовини від мішені до підкладки, в газовій атмосфері відбувається зародження і коагуляція некрystalографічних комплексів. На підкладці формується аморфний конденсат об'ємного (ізолювані мікрочастинки) і поверхневого (суцільний шар) походження. Зі збільшенням температури підкладки значення критичних тисків P_{K1} і P_{K2} , при яких відбуваються зміни структурних станів плівки, монотонно зростають. Це обумовлено збільшенням міграційної рухомості адатомів і острівців на поверхні зростання плівки. У координатах $T_{II} - \lg P$ побудовано діаграму наявності аморфізованих, полікристалічних і епітаксialьних структур золота (рис. 5). При формуванні суцільності в кристалічних плівках на нагрітих підкладках стадія коагуляції замінюється стадією коалесценції острівців, коли $2/3T_{II} > T_{II} > 1/3T_{II}$. У залежності від величини тиску газу у випарній камері ріст плівки йде по механізму пара – кристал з повною чи неповною коалесценцією.

Рис. 5. Діаграма структурних станів лазерних конденсатів золота, що осаджуються в газовому середовищі: I - аморфні фази; II - полікристалічні і III - частково упорядковані і монокристалічні структури

Основну увагу в даному розділі приділено некрystalічним твердотілими структурам (НТС) золота, що лазерним випаром отримано і досліджено вперше. Виняткова властивість золота не утворювати НТС у тонкоплівковому стані при кімнатній температурі зв'язана з відсутністю поліморфних форм, з нерозчинністю в ньому газових домішок і з інертністю до утворення хімічних сполук з ними.

Аморфізовані конденсати золота є аморфними, а не полікристалічними структурами. Положення дифузійних гало на електронограмах не відповідає положенню дифракційних максимумів кристалічного золота (рис. 6). Формування НТС золота обумовлено іонізацією випаровуваної речовини і газового середовища, що активізує адсорбцію і замурування газових домішок у шарі, який осаджується. Утворення аморфних і полікристалічних структур визначено також чергуванням стадій очищення і адсорбції газових домішок, що блокують міграцію адатомів і коалесценцію острівців на поверхні зростання плівки.

Відомо, що кисень практично не розчинюється ні в рідкому, ні тим більше в кристалічному золоті. При лазерному випарі золота в атмосфері кисню формуються пухкі газонасичені структури. Зі збільшенням тиску $P(O_2)$ у випарній камері концентрація кисню в плівках $C(O)$ монотонно зростає і досягає ~ 16 ат. % при $P(O_2) \approx 100$ Па. Густина такої речовини на 40% нижче густини кристалічного золота, а питомий електроопір складає 0,1-0,5 Ом·м, що відповідає напівпровідниковим матеріалам, а не металу. Значення радіусів координаційних сфер ($R_1 = 0,264$ нм і $R_2 = 0,355$ нм) і координаційних чисел ($N_1 = 4$, $N_2 = 12$) атомів золота в аморфізованих лазерних конденсатах також відрізняються від відповідних значень як для кристалічного, так і для рідкого золота. При цьому в області ближнього порядку в НТС реалізовані такі варіанти розташування атомів Au, що відповідають упакуванням тригональних дипірамід симетрії D_3 (згідно з моделлю Г.З. Пінскера).

Рис. 6. Криві фотометрування електронограм від аморфізованого конденсату золота до часткової кристалізації (крива 1) і після неї (крива 2)

Фазовий перехід з аморфного в кристалічний стан в аморфізованих лазерних конденсатах золота відбувається при температурі T_{AK} , що перевищує 362 К. При цьому відновлюються електропровідність і кристалічні ГЦК грати золота. Ніяких нових фаз і хімполук Au-O не утворюється (рис. 6). Кристалізація плівок відбувається за участю проміжного рідкофазного стану за схемою: Au-O (аморфний) \rightarrow Au (рідина) + O₂ (газ) \rightarrow Au (кристал) + O₂ (газ). При рівномірному термічному відпалі плівки на підкладці перетворення має “нормальний” характер. Ударна кристалізація відбувається при локальному імпульсному радіаційному впливі на плівку потоку електронів (рис. 7).

Рис. 7. Формування концентричних швів (а) і виділення бульбашок газу в зернах (б) при ударній кристалізації аморфізованих газонасичених лазерних конденсатів золота

Вона характеризується радіальним розростанням кристалів від центра локалізації електронного променя і наявністю концентричних швів, пов'язаних з періодичним гальмуванням фронту кристалізації газовими домішками. Впроваджені в плівку газові домішки що стабілізують аморфний стан конденсату, після кристалізації виділяються у вигляді газонаповнених бульбашок усередині і по границях зерен металу.

На підставі отриманих експериментальних даних про властивості і структуру аморфних газонасичених конденсатів золота побудована конгломератна модель НТС, яка є близькою до полікластерної. Вона містить області локального упорядкування - локально регулярні кластери (ЛРК), розділені тривимірними границями локального непорядку, що найбільш повно збагачені газовими домішками. Атоми золота в областях ЛРК (які практично не містять домішок газу) упорядковані в тому сенсі, що кожен з них знаходиться в об'ємі тригональної дипіраміди симетрії D₃. Проведений аналіз атомних конфігурацій в області ближнього порядку служить цьому підтвердженням. Наявність пухких границь, що містять газ, дозволяє пояснити низькі значення густини й електропровідності конденсату. При кристалізації області локального непорядку стають джерелом утворення газонаповнених бульбашок. Проміжний рідкофазний стан золота є результатом коалесценції локально регулярних кластерів.

Розділ 6 “Структура і фазові перетворення в плівках перехідних металів, осаджених лазерним випаровуванням”. Проведено дослідження структури, фазового складу і релаксованих станів після відпалу плівок, отриманих конденсацією у вакуумі і в газовому середовищі пароплазмових потоків, формованих перехідними 3-d металами (зокрема, Co, Fe і Cr) з різною здатністю до хемосорбції газових домішок. Різноманіття досліджуваних структурних і фазових станів, реалізоване в тонкопліткових лазерних конденсатах, класифіковано шляхом побудови діаграми, представленої на рис. 8.

Рис. 8. Діаграма структурних станів плівок, осаджених лазерним розпиленням

Установлено, що першорядними в структуроутворенні є такі фактори. 1- густина пароплазмового потоку розпилюваного металу $J_1(t)$. 2- густина потоку газових часток атмосфери випарної камери $J_2(t)$. 3- здатність металу до адсорбції газових домішок і до утворення хім. сполук з ними. 4- тип, орієнтація і температура підкладки T . 5- наявність іонного компонента в осаджуємому потоці. Для спрощення діаграми перші два фактори зведені в єдиний (безрозмірний) параметр Γ_U , який дорівнює відношенню потоку атомів газу, що падає на поверхню зростання плівки за час періоду проходження імпульсів лазерного випромінювання τ , до потоку атомів металу за час імпульсу конденсації ерозійної плазми τ_1 :

$$\Gamma_U = \frac{\int_0^{\tau} J_2 dt}{\int_0^{\tau_1} J_1 dt}. \quad (2)$$

Різні верхні межі інтегрування в (2) відображають імпульсний характер надходження речовини на підкладку. Як другий незалежний параметр, що відображає адсорбційну і хімічну активність металу, обрано величину початкової теплоти адсорбції кисню Q_0 на напиленних металевих плівках при 298 К, оскільки саме цей газ впливає на фазовий склад конденсату. Крім того, значення Q_0 є дуже близькими до значень ентальпій утворення ($-\Delta H$) відповідних оксидів. Діаграма побудована для випадку конденсації металу на підкладці при кімнатній температурі.

Область (I) відповідає металевим конденсатам, як правило, з полікристалічною структурою. Реалізується в широкому інтервалі Γ_U для малоактивних металів, таких, як Au, Ag, і Pd. Інтервал Γ_U області (I) з підвищенням активності металу різко звужується (Fe, Cr, Ti), що на практиці відповідає вимозі розпилення мішені в умовах високого вакууму. В області (I) пунктиром виділено підобласть (I') як окремий випадок осадження плівки на підкладці ЛГК, коли утворюються орієнтовані і епітаксціальні структури. Область (II)- полікристалічні структури з аморфною складовою між зернами металу. Міжзернові прошарки збагачені киснем і при відпалі кристалізуються з утворенням оксидних фаз. Область (III) відповідає аморфним конгломератним структурам, де некристалічні кластери розділені аморфними прошарками, збагаченими киснем (рис. 9). Зі збільшенням Γ_U (тобто при підвищенні $P(O)$ чи при зменшенні густини пароплазмового потоку металу J_1) об'ємна частка прошарків зростає, а їхній склад наближається до стехіометричного складу оксидної фази. Область (IV)- склад конденсованої фази близький до стехіометричного оксиду. Як правило, реалізується аморфний стан (наприклад, Cr_2O_3).

Рис. 9. Структурні зміни при природному старінні аморфних конденсатів заліза. 1- феромагнітна фаза. 2- суперпарамагнітна фаза

Полікристалічні плівки Co (α і β модифікації), Fe (α -Fe) і Cr (область I діаграми) формуються як при термічному випаровуванні, так і при лазерному розпиленні металу у вакуумі імпульсами випромінювання мілісекундної тривалості. В обох випадках у потоках, що осаджуються, високоенергетичні мікрочастинки відсутні, що визначає подібність структурних станів плівок. При лазерному розпиленні мішеней Co, Fe і Cr імпульсами випромінювання наносекундної тривалості в режимі модульованої добротності у вакуумі ($P \geq 10^{-5}$ Па) і в атмосфері кисню (область III діаграми) формуються аморфні конгломератні структури, де некристалічні кластери металу розділені аморфними прошарками, збагаченими киснем. При зменшенні густини пароплазмового потоку металу (підвищення тиску кисню у випарній камері) об'ємна частка прошарків зростає, а їхній склад наближається до стехіометричного складу оксидної фази

(область IV діаграми). Структура аморфізованих конденсатів Co, Fe і Cr відповідає конгломератній моделі (рис. 9), де локально регулярні кластери металу (атоми металу знаходяться усередині багатогранників упакування у вигляді тригональних дипірамід симетрії D_3) розділені областями локального непорядку, збагаченими газовими домішками.

Мішені заліза містили 95% ізотопу ^{57}Fe , що дозволяло проводити дослідження плівок методами мессбауерівської спектроскопії конверсійних електронів (МСКЕ). Установлено, що тимчасова еволюція мессбауерівських спектрів відображає структурну нестабільність аморфізованих плівок. У рамках конгломератної моделі конденсат заліза безпосередньо після осадження складається з аморфних кластерів феромагнітної фази, що розділені границями, збагаченими киснем (рис. 9а), і де залізо перебуває в стані Fe^{3+} (суперпарамагнітна фаза). Частка границь росте в міру природного старіння плівки на повітрі (рис. 9б) і в остаточному підсумку склад відповідає оксидній суперпарамагнітній фазі в аморфному стані (рис. 9в).

Формування некристалічних твердотільних структур при лазерному розпиленні мішеней Co, Fe і Cr визначено такими факторами. Це загартування нерівноважних станів, що утворюються на підкладці безпосередньо після осадження кожної порції речовини; хемосорбція і впровадження в плівку газових домішок, які активовані високоенергетичними мікрочастинками лазерної ерозійної плазми; стримування міграції адатомів і коалесценції некристалічних комплексів шаром газу, адсорбованого на поверхні зростання плівки під час паузи між імпульсами конденсації плазми. Аморфізований стан лазерних конденсатів метастабільний. При термічному впливі відбувається кристалізація, що супроводжується зменшенням питомого об'єму та електроопору. Кінетика кристалізації плівки залежить від її складу і характеру теплового впливу. Аморфізовані конденсати кобальту з малим вмістом газових домішок кристалізуються поліморфно з виділенням кристалів Co α і β модифікацій. У випадку конденсатів на основі заліза і хрому встановлений переважний, поліморфний і евтектичний тип перетворення (рис. 10).

При малих швидкостях ($\ll 10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) нагрівання плівок, що містять кисень (області III діаграми рис. 8), на першій стадії відбувається переважна кристалізація з виділенням первинних кристалів металу в аморфній матриці і збагаченням її киснем. На другій стадії перетворення протікає поліморфна кристалізація оксидних прошарків між первинними кристалами металу. Евтектична кристалізація з одночасним виділенням двох кристалічних фаз металу і його оксиду відбувається при імпульсному нагріванні плівки.

Рис. 10. Кристалізація аморфізованого конденсату Fe-O. Умови одержання відповідають області (III) діаграми рис. 8: а- переважна кристалізація, виділення кристалів $\alpha\text{-Fe}$ (1) в аморфній матриці (2); б- поліморфна кристалізація Fe_2O_3 (2); в- евтектична кристалізація (3) тієї ж плівки

З ростом тиску кисню у випарній камері його вміст у плівках монотонно зростає і досягає значення, що відповідає стехіометричному оксиду (область IV діаграми). При відпалі плівок відбувається поліморфне перетворення з виділенням кристалічних оксидів стехіометричної сполуки, що ростуть за сферолітним механізмом.

Розділ 7 “Плівки елементів підгруп IVa-VIa періодичної системи”. Вивчено лазерні конденсати селену, телуру і сурми. Наявність декількох поліморфних форм і високі приведені температури кристалізації $T_{\text{ПК}}$ визначають значну схильність до утворення аморфних тонкоплівкових станів цих елементів. Так, для селену виявлено сім поліморфних форм, а $T_{\text{ПК}} = 0,75$. Однак при температурі вище 313 K стає помітним процес спонтанної кристалізації, що істотно знижує область його технічного застосування. Серед легуючих домішок особливе місце

займає кисень, оскільки він поліпшує параметри фотопровідних шарів, а також чинить стабілізуючу дію на аморфну фазу. У випадку термічного випару Se в атмосфері O_2 концентрація кисню в плівці $C(O)$ не перевищує 0,12 ат. %, що відповідає насиченню киснем металевих домішок і кінців селенових ланцюгів. Значно підвищити вміст кисню в плівках дозволила методика імпульсного лазерного розпилення селену в атмосфері кисню (до 9 ат. % при тиску ~ 260 Па). При фіксованому тиску концентрація кисню в плівках монотонно зменшується зі збільшенням частоти проходження розпилюючих імпульсів внаслідок зменшення часу впливу молекул газу на поверхню зростання плівки та її очищення високоенергетичними мікрочастинками лазерної ерозійної плазми.

В усьому вивченому інтервалі тисків кисню плівки Se, отримані лазерним випаровуванням, були аморфними (при кімнатній температурі підкладки). Аналіз аморфного стану проведено з використанням ФРП. Показано, що при лазерному розпиленні селену як у вакуумі, так і в атмосфері кисню на підкладці формується структура, близька до другої аморфної модифікації, що складається з коротких ланцюгових молекул типу Se_{∞} , зв'язаних між собою полімеризуючими атомами селену. При 373 К плівки були цілком закристалізовані і положення максимумів на експериментальних кривих інтенсивності $I_0(S)$ відповідало дифракції на чистому селені гексагональної модифікації.

Виявлено два типи реакцій кристалізації. У вакуумних (без кисню) конденсатах Se відбувається поліморфна кристалізація. Аморфна фаза переходить у кристалічну за рахунок утворення і росту волоконподібних сферолітів. Стрічкові блоки сфероліта розділені малокутовими границями і розходяться в радіальних напрямках. Вісь [001] орієнтована, як правило, перпендикулярно до площини плівки. Коли вміст кисню в плівці перевищує критичний (вище 0,12 ат. %), відбувається двостадійне перетворення з розшаруванням за схемою: Se-O (аморфний) \rightarrow Se (аморфний) + O_2 (газ) \rightarrow Se (кристал) + O_2 (газ). На першій стадії перетворення відбувається поділ аморфної фази на дві складові: Se і надлишковий кисень, що виділяється в аморфній плівці у вигляді бульбашок і мікропор. На цій стадії досягалася метастабільна рівновага системи: аморфний Se + газоподібний O_2 . Пізніше або при вищій температурі відпалу протікає друга стадія - поліморфна кристалізація селену. Зростаючі сфероліти селену мають пористу структуру внаслідок захоплення газових бульбашок з аморфної матриці. Утворення оксидних фаз не відбувається.

Досліджено кінетику кристалізації селену в процесі ізотермічного відпалу на підкладці плівок фіксованої товщини з різним вмістом кисню. Відпал проводили на підкладці КС1 із проміжним вуглецевим підшаром, що усуває електричний рельєф поверхні і пов'язану з ним анізотропію швидкості росту кристалів Se у тангенціальних і нормальному до площини підкладки напрямках. Установлено, що залежність радіальної швидкості переміщення фронту кристалізації сфероліта від температури $V_p(T)$ описується рівнянням Арреніуса: $V_p = V_0 \exp(-U_p/RT)$. V_0 - це стала з розмірністю швидкості (мкм/с); U_p - енергія активації росту (кДж/моль); R - газова стала. Значення U_p , V_0 і енергії активації кристалізації U_a , визначені при різних концентраціях кисню $C(O)$ у плівках, наведені в табл. 5.

Одним з параметрів процесу кристалізації є характерний кінетичний час τ_e , протягом якого частка аморфної фази зменшується в e разів. Криві залежності τ_e від температури відпалу плівок з різним вмістом кисню наведено на рис. 11. Згідно з рис. 11 плівки з малим вмістом кисню мають більші значення τ_e при фіксованій температурі відпалу. Деяке зниження стабільності аморфних конденсатів зі збільшенням $C(O)$ пов'язано зі зміною характеру перетворення. Дві нижні криві відповідають кристалізації з поділом матриці на Se і O_2 , а верхні - поліморфній кристалізації (тобто на електронномікроскопічному рівні поділ не виявлений). При цьому істотної зміни густини зародків не відбувається. Однак виділення газонаповнених бульбашок ініціює виникнення стискуючих напруг і підвищення тиску в аморфній матриці. Відповідно до принципу Ле Шательє підвищення тиску ініціює процес, при якому питомий об'єм конденсату зменшується. Таким процесом є кристалізація аморфного селену, оскільки зростання густини при цьому дорівнює $\sim 11\%$.

Концентрація кисню і параметри кристалізації аморфних плівок Se-O

$P(O_2)$, Па	$C(O)$, ат. %	V_0 , мкм/с	U_p , кДж/моль	U_a , кДж/моль
$1,3 \cdot 10^{-3}$	-	$8,1 \cdot 10^{14}$	123	133
0,133	0,2	$3,6 \cdot 10^{14}$	120	130
13,3	1,4	$1,8 \cdot 10^{14}$	117	123
133	7,2	$1,5 \cdot 10^{14}$	117	122

Наявність стискуючих напружень сприяє зниженню енергії активації U_p (табл. 5) і прискоренню росту кристалів. У цілому ж стабільність лазерних конденсатів Se і Se-O не нижче стабільності конденсатів, що одержуються термічним випаровуванням. В останньому випадку значення енергії активації росту складають 75-96 кДж/моль.

Рис. 11. Залежність характерного кінетичного часу τ_c кристалізації плівок від температури відпалу

Кисень у селені практично не розчинюється. Тому адсорбція і наступне замурування атомів і молекул кисню в плівці, що росте з лазерної ерозійної плазми селену, приводить до формування аморфних конгломератних структур. Надлишковий кисень входить до газонасичених прошарків, що розділяють кластери селену зі структурою другої аморфної модифікації. Усередині аморфних кластерів селен легований зв'язуванням кисню зі структурними дефектами, такими, як кінці молекулярних ланцюгів. При відпалі плівки міжгранулярні границі руйнуються, а надлишковий кисень виділяється у вигляді мікропор і бульбашок; хімічної взаємодії із селеном не відбувається.

Для Te і Sb схильність до утворення аморфних станів у плівках та їхня термічна стабільність є значно нижчими. При лазерному осадженні у вакуумі утворюються як кристалічні, так і аморфні шари. Встановлено, що на підкладках при кімнатній температурі збільшення частоти проходження розпилюючих імпульсів лазерного випромінювання приводить до зміни механізму конденсації телуру пара-аморфна фаза на пара-кристал. Формування кристалічного конденсату обумовлене збільшенням рівня теплової енергії, накопиченої конденсатом, що збільшує рухомість адатомів Te і сприяє формуванню кристалічних зародків. На орієнтуючих підкладках ЛГК орієнтації (001) відбувається двопозиційний ріст плівок в орієнтаційних співвідношеннях: (1010) [0001] Te// (001) [110] KCl і (1010) [0001] Te// (001) [$\bar{1}$ 1 0] KCl. Якщо зменшувати рухомість адатомів, зберігаючи значення частоти проходження імпульсів, при яких реалізується механізм конденсації пара-кристал, то відновлюється механізм росту пара-аморфна фаза. У роботі це показано на прикладі розпилення Te в атмосфері O_2 . Адсорбція газових молекул на поверхні зростання стримує міграцію адатомів Te; росте аморфний конденсат. При напиленні Te в атмосфері O_2 частина атомів кисню, адсорбованого на поверхні зростання і згодом замуруваних у плівці, хімічно взаємодіє з телуром. Тому кристалізація аморфних лазерних конденсатів Te-O протікає за схемою: Te-O (аморфн.) \rightarrow TeO₂ (крист.) + Te (аморфн.) \rightarrow TeO₂ (крист.) + Te (крист.).

При $v < 50$ Гц ріст плівки Sb відбувається за механізмом пара-аморфна фаза, а при $v \geq 50$ Гц

- за механізмом пара- аморфна фаза - кристал. Окремі ділянки аморфної плівки сурми в ході конденсації і безпосередньо після неї спонтанно кристалізуються з утворенням сферолітоподібних структур. З ростом тиску кисню у випарній камері частка кристалічної сурми в плівці зменшується. При $P(O_2) \approx 5,3$ Па формується аморфний конденсат. Його кристалізація супроводжується виділенням в аморфній матриці дрібнозернистих кристалів оксиду $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Надлишковий кисень, що не вступив у реакцію із сурмою, виділяється у вигляді газонаповнених бульбашок і пор на стадії, що передує кристалізації плівки.

У заключній частині роботи визначено, що існує певна залежність структури лазерного конденсату від положення елемента в таблиці Менделєєва. Дані табл. 6 свідчать про зростання схильності до утворення кристалічних фаз з ростом атомного номера Z усередині підгрупи періодичної системи, що обумовлено збільшенням ролі металевого зв'язку матеріалу, який розпилюється.

Всі елементи підгруп IVa-VIa є p -елементами (з ростом атомного номера електронами заповнюються p -орбіталі). Більшість з них у вигляді простих речовин виявляють напівпровідникові властивості. У табл. 6 вони виділені суцільною ламаною лінією і знаходяться праворуч границі Цинтля (пунктирна стрілка). При лазерній конденсації елементів цієї області, як правило, утворюються аморфні фази. Елементи, що знаходяться над нижньою границею області (5-й період), утворюють як аморфні, так і кристалічні конденсати. Елементи, що знаходяться під нижньою границею області (6-й період), строго утворюють кристалічні плівки. Це метали і напівметали. Елементи, що знаходяться усередині виділеної області, в структурах простих речовин утворюють ковалентні зв'язки відповідно до правила октету: кожен атом має 8- N найближчих сусідів (N - номер групи). У конденсованому стані вони легко утворюють аморфні і склоподібні фази. Оскільки ковалентний зв'язок є спрямованим і насиченим, то для утворення кристалічної структури недостатньо простого зближення частинки з фронтом кристалізації на відстань дії міжатомних сил (як у випадку кристалізації металів). Необхідною умовою є також орієнтація частинки в таке положення, коли утвориться найбільше число зв'язків із сусідами з дотриманням необхідних величин валентних кутів. Тому елементарний акт кристалізації є двостадійним і включає зближення й орієнтацію частинки. При конденсації лазерної ерозійної плазми протікання другої стадії утруднено внаслідок високої миттєвої швидкості конденсації. Відбувається загартування нерівноважних станів і формування аморфних структур. Їхня стабільність є тим вищою, чим більше поліморфних модифікацій може утворювати елемент.

Таблиця 6
Структура лазерних конденсатів різних елементів періодичної системи

Період	Підгрупа				
	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
2	⊙ B	⊙ C	N	O	F
3	□ Al	⊙ Si	P	□ S	Cl
4	Ga	⊙ Ge	As	⊙ Se	Br
5	□ In	⊙ Sn	⊙ Sb	⊙ Te	□ I
6	Tl	□ Pb	□ Bi	Po	□ At

Примітка. ⊙ - аморфні фази; ◼ - аморфні і кристалічні фази; □ - кристалічні фази.

ВИСНОВКИ

У дисертації вирішена наукова проблема, що стосується експериментального встановлення основних видів і фізичних механізмів формування екстремальних структурних станів, а також фазових перетворень при імпульсній лазерній конденсації металевих, оксидних і напівпровідникових плівок. У роботі вперше виявлені та класифіковані основні типи структурних і фазових станів, характер нерівноважності і типи релаксаційних процесів, що протікають в лазерних конденсатах у постконденсаційний період.

Основні наукові и практичні результати роботи такі:

1. Установлено, що основними фізичними параметрами, які визначають формування структури досліджених металевих лазерних конденсатів в умовах імпульсного випару мішені з густиною потоку випромінювання $(1-5) \cdot 10^9 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, ϵ : густина пароплазмового потоку металу, що розпилюється; густина потоку газових частинок атмосфери випарної камери; схильність металу до адсорбції газових домішок і до утворення з ними хімічних сполук; наявність іонного компонента в потоці, що осаджується; тип підкладки (аморфна, кристалічна), її орієнтація та температура.
2. Експериментальні дані про структурний стан лазерних конденсатів узагальнені у вигляді діаграми, побудованої в координатах Γ_U (безрозмірний параметр, що дорівнює відношенню потоку атомів газу, який падає на поверхню росту конденсату за час періоду проходження імпульсів, до потоку атомів металу за час імпульсу осадження) - Q_0 (величина початкової теплоти адсорбції кисню, яка відбиває адсорбційну і хімічну активність металу). Виділені області формування металевих моно- і полікристалічних плівок, полікристалічних структур з аморфною складовою по границях зерен, аморфних конгломератних структур і стехіометричних оксидів.
3. Специфічними для методу імпульсної лазерної конденсації є плівки благородних металів (Au, Ag, Pd) в екстремальному структурному стані - суцільні, надтонкі, епітаксійні та гранично насичені дефектами кристалічної будови.
 - Їх формування зумовлене впливом високенергетичної компоненти плазми, що конденсується, яка ініціює зростання густини центрів зародження і міграційну коагуляцію острівців металу. При осадженні на ЛГК реалізуються ті самі стадії росту, що й при безперервному термічному осадженні. Однак всі стадії завершуються при значно менших ефективних товщинах t_e . Стадія суцільності настає при $t_e \leq 5 \text{ нм}$, а температура епітаксії знижується до 290 К.
 - Концентрація дефектів у плівках істотно знижується, коли коагуляція замінюється коалесценцією острівців, що відбувається при $2/3T_{пл} > T_{п} > 1/3T_{пл}$.
 - Для надтонких плівок золота в орієнтації [001] запропонована та експериментально обґрунтована модель поверхні, яка містить виходи дефектів упакування, по різні боки яких укладається парне і непарне число моношарів. В останньому випадку ГЦК-грати виявляються недобудованими, що обумовлює ефект двовимірної електронної дифракції. Виміряна величина температурного коефіцієнта лінійного розширення поверхневого шару $\alpha^{(S)}_{II}$, яка виявилася більшою, ніж аналогічний коефіцієнт $\alpha^{(V)}$ для матриці, що вказує на деформацію поверхні стиском.
4. Встановлено ефект розмірної нестабільності лазерних конденсатів (001) Au, що знаходяться в екстремальному структурному стані, який виявляється в порушенні суцільності через розростання мікропор, діаметр яких вище критичного діаметру, залежного від товщини плівки.
5. При відпалі високодисперсних епітаксимальних плівок відбувається переорієнтація (001) \rightarrow (111) Au. Встановлено, що мікродвійники є центрами двопозиційного зародження і росту зерен (111) Au, які при контактуванні формують границі нахилу спеціального типу ($\Sigma=3$

- і $\Sigma=13$). У процесі рекристалізації знижується густина дислокацій, мікродвійників і вільна енергія поверхні плівки.
6. Розроблено методику сумісного лазерного і термічного осадження плівок, що дозволяє істотно підвищувати швидкість росту і досягати ефекту низькотемпературної епітаксії за рахунок іонного бомбардування і введення орієнтуючих центрів кристалізації, створених лазерною плазмою. При лазерно-термічному співосажденні металів, які утворюють інтерметаліди, знижується температура їх реакційної взаємодії.
 7. Вперше показано, що варіюванням тиску кисню у випарній камері можна одержати весь спектр структурних станів лазерних конденсатів золота: монокристали, полікристали, аморфізовані конденсати. Останні є пухкими газонасиченими структурами. Їхня густина та електропровідність значно нижчі за густину кристалічного Au. Кристалізація відбувається при 362 К за участю проміжного рідкофазного стану за схемою Au-O (аморфний) \rightarrow Au (рідина) + O₂ (газ) \rightarrow Au (кристал) + O₂ (газ).
 8. Розвинута і обґрунтована конгломератна (близька до полікластерної) модель структури аморфізованих газонасичених конденсатів Au, Co, Fe і Cr. Вона представлена локально регулярними кластерами та поділяючими їх прошарками локального не порядку, збагаченими газовими домішками.
 - У межах конгломератної моделі плівка заліза складається з аморфних кластерів феромагнітної фази, розділених границями, де залізо знаходиться в стані Fe³⁺ (суперпарамагнітна фаза). Границі збагачені киснем та їх об'ємна частка зростає з природним старінням плівки у повітрі.
 - В залежності від складу і виду теплового впливу на аморфну плівку, її кристалізація має переважний, поліморфний або евтектичний характер.
 9. Вперше отримані і досліджені гранично насичені киснем аморфні конденсати Se. Плівки з малим вмістом газових домішок кристалізуються поліморфно з утворенням кристалів селену гексагональної модифікації. Коли вміст кисню в плівці перевищує критичний, відбувається двостадійне перетворення з розшаруванням за схемою: Se-O (аморфний) \rightarrow Se (аморфний) + O₂ (газ) \rightarrow Se (кристал) + O₂ (газ). Характерний кінетичний час кристалізації плівок Se-O зменшується з підвищенням концентрації кисню за рахунок збільшення радіальної швидкості росту сферолітів селену.
 10. Встановлено, що при лазерному розпиленні одноелементних мішеней схильність до утворення кристалічних конденсатів зростає з ростом атомного номера Z усередині підгруп періодичної системи, що обумовлено збільшенням ролі металевого зв'язку в матеріалі, який розпилюється.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ З ТЕМИ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Тепловое расширение тонких монокристалльных пленок золота / А.Т. Пугачев, А.Г. Багмут, Н.П. Чуракова, Ю.А. Волков // Письма в ЖЭТФ.- 1983.- Т. 38, №9.- С.444 - 445.
2. Багмут А.Г., Сокол А.А. Структура и морфология металлических и полупроводниковых пленок, осажженных в зоне взаимодействия лазерного излучения с подложкой // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1985.- №11.- С. 54 – 57.
3. Дифракционные эффекты и термическое расширение, обусловленные поверхностной структурой эпитаксиальных пленок золота / А.Г. Багмут, А.Т. Пугачев, А.А. Сокол, В.М. Косевич.- Поверхность. Физика, химия, механика.- 1986.- №2.- С. 127 - 134.
4. Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П. Рост конденсированных пленок, стимулированный лазерной эрозионной плазмой // Физика и химия обработки материалов.- 1988.- №3.- С.74 - 81.
5. Багмут А.Г., Косевич В.М. Николайчук Г.П. Особенности фазообразования в пленочной системе Al-Au при лазерном испарении // Физика и химия обработки материалов.-1989.- № 4.- С. 78 - 83.

6. Багмут А.Г., Косевич В.М., Николайчук Г.П. Структура и фазовые превращения в аморфных пленках, осажденных лазерным испарением переходных металлов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. ядерно-физические исследования (теория и эксперимент).- 1990.- № 4(12).- С. 59 - 64.
7. Структура и фазовый состав конденсатов Со, полученных лазерным испарением в газовой среде / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук, В.Ф. Лукаш, А.М. Богодельный.- Вопросы атомной науки и техники. Сер. ядерно-физические исследования (теория и эксперимент).- 1990.- № 4(12).- С. 82 - 88.
8. Багмут А.Г. Влияние кислородной среды при лазерном напылении пленок золота // Письма в ЖТФ.- 1991.- Т. 17, № 12.- С. 56 – 59.
9. Фазовый состав аморфных пленок на основе железа по данным селективной мессбауэровской спектроскопии / Г.П. Николайчук, А.Г. Багмут, В.М. Косевич, В.Ю. Рыжых, И.А. Дубовцев.- Письма в ЖТФ.- 1991.- Т. 17, № 20.- С. 56 – 60.
10. Багмут А. Г. Особенности структурообразования при лазерном распылении золота в газовой среде // Известия АН России. Сер. физическая.- 1993.- Т.57, № 2.- С. 112– 116.
11. Багмут А. Г., Сарана В. Д., Машкаров Ю. Г. Получение и структурный анализ кислородосодержащих пленок селена, осажденных из лазерной эрозионной плазмы // Вопросы атомной науки и техники. Сер. ядерно-физические исследования (теория и эксперимент).- 1994.- №1(27).- С. 63-68.
12. Bagmut A.G. Morphology and crystallization kinetics of Se – O films deposited by laser sputtering // Functional Materials.- 1996.- V.3, № 1.- P. 42 – 46.
13. Bagmut A.G. Spatial distribution of nuclei and epitaxy on initial growth stages of laser condensates of gold // Functional Materials.- 1997.- V.4, № 2.- P. 213 – 219.
14. Bagmut A.G. Dimensional instability of epitaxial gold films deposited using laser sputtering // Functional Materials.- 1997.- V.4, № 3.- P. 365 – 369.
15. Bagmut A.G. Recrystallization in gold thin films deposited by pulse laser sputtering // Functional Materials.- 1997.- V.4, № 4.- P. 487 – 494.
16. Bagmut A.G. Growth of crystals in amorphized condensates of gold // Functional Materials.- 1999.- V.6, № 2.- P. 357 – 363.
17. Аморфизированные лазерные конденсаты золота: получение, структура и свойства / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, В.Д. Сарана, Г.П. Николайчук, Е.И. Зубарев, М.В. Бурлакова.- Вопросы атомной науки и техники. Сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.- 1999.- № 1(9).- С. 63– 68.
18. Изменение плотности и электросопротивления при кристаллизации аморфизированных лазерных конденсатов железа и хрома / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук, М.В. Бурлакова, В.Д. Сарана.- Вопросы атомной науки и техники. Сер. вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.- 1999.- № 2(10).-С. 85– 89.
19. Bagmut A.G. Formation condition and crystallization features of amorphized laser condensates of gold // Functional Materials.- 1999.- V.6, №4.- P. 666 – 673.
20. Oxygen influence on structurization in transitional metal films, deposited from laser erosion plasma / A.G. Bagmut, V.M. Kosevich, G.P. Nikolaychuk, V.G. Kirichenko, V.D. Sarana.- Functional Materials.- 1999.- V.6, №5.- P. 951 – 957.
21. Bagmut A.G., Kosevich V.M., Nikolaychuk G.P. The peculiarities of Sb₂S₃ amorphous layer crystallization in contact with (100)Au // Functional Materials.- 2000.- V.7, № 4 (2).- P. 836 – 842.
22. Bagmut A.G. Structure formation at the laser sputtering of targets of IVa–VIa subgroup elements // Functional Materials.- 2001.- V.8, № 2.- P. 361 - 368.
23. А. с. № 1689794 СССР, МКИ G 01 N 9 / 00. Способ определения относительного изменения плотности / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук (СССР).- № 4713629 / 25; Заявл. 04.07.89; Опубл. 07.11.91, Бюл. № 41.
24. Пат. № 1814665 СССР, МКИ С 23 С 14 / 28. Способ получения аморфных металлических пленок / А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук (СССР).- № 5017325 / 21; Заявл. 04.10.91; Опубл. 07.05.93, Бюл. № 17.

25. Применение ядернофизических методов для изучения аморфных металлов / В.Г. Кириченко, А.Г. Багмут, Г.П. Николайчук, И.М. Долганюк.- Проблемы ядерной физики и космических лучей.- Харьков: Выща школа, 1989.-Вып. 31.- С.68 – 71.
26. Багмут А.Г., Зозуля Л.Ф., Гянджиев А.Ш. Формирование периодических структур в пленках, полученных лазерным испарением // Тез. докл. II Всес. конф. по физике и технологии тонких пленок.- Часть 1.- Ивано-Франковск: АН УССР.- 1984.- С. 70.
27. Багмут А.Г., Зозуля Л.Ф. Исследование кристаллизационных процессов в тонкопленочных системах типа полупроводник – металл и полупроводник – полупроводник // Тез. докл. VI Всес. конф. по росту кристаллов.- Том 3.- Ереван: АН Армянской ССР.- 1985.- С. 46–47.
28. Багмут А.Г., Пугачев А.Т., Косевич В.М. Структура и термическое расширение поверхностного слоя эпитаксиальных пленок золота // Тез. докл. Всес. конф. “Физические методы исследования поверхности и диагностика материалов и элементов вычислительной техники”.- Кишинев: Штиинца.- 1986.- С. 91.
29. Багмут А.Г., Николайчук Г.П. Влияние внутренних границ раздела на переориентацию пленок, полученных лазерным испарением // Тез. докл. II Всес. конф. “Структура и электронные свойства границ зерен в металлах и полупроводниках” (ВКГЗ-2).- Воронеж: ВПИ.- 1987.- С. 41.
30. Багмут А.Г., Николайчук Г.П. Рекристаллизация мелкодисперсных и аморфизированных пленок // Тез. докл. пятой Всес. конф. “Текстуры и рекристаллизация в металлах и сплавах”.- Часть I.- Уфа: Институт проблем сверхпластичности металлов АН СССР.- 1987.- С. 98.
31. Багмут А.Г., Николайчук Г.П. Моделирование ориентированной кристаллизации аморфного Sb_2S_3 и Au_2Al на поверхности (001)Au // Тез. докл. II Всес. конф. “Моделирование роста кристаллов”.- Том I.- Рига: ЛГУ.- 1987.- С. 183 - 185.
32. Bagmut A.G., Nikolaychuck G.P., Kosevich V..M. Growth characterization of films, prepared by laser evaporation of transition metals // Collected Abstr. “Twelfth European crystallographic meeting” (XII ECM).- Vol. 1.- Moscow (USSR).- 1989.- P. 267.
33. Исследование фазового состава аморфных пленок железа методом селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии / Г.П. Николайчук, А.Г. Багмут, В.Ю. Рыжих, М.И. Бабенков, И.А. Дубовцев.- Матер. III Всесоюзного совещания по ядерно–спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий. - Алма-Ата: Издательство МГУ.-1990.- С. 189 – 194.
34. Багмут А.Г., Николайчук Г.П., Косевич В.М. Электронномикроскопическое исследование структурообразования при лазерной конденсации металлов в газовой среде // Тез. докл. XIV Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. - Москва: ИКАН.- 1990.- С. 158 - 159.
35. Багмут А.Г. Рост пленок золота из лазерной плазмы: от аморфной фазы до монокристалла // Расширенные тез. докл. “8 Всесоюзн. конф. по росту кристаллов” (РК 8).- Том 1.- Харьков: Институт монокристаллов.- 1992.- С. 46 –48.
36. Багмут А.Г. Формирование градиентных пленочных структур при лазерном испарении полупроводников // Мат. доп. V-ї Української конф. “Фізика і технологія тонких плівок складних напівпровідників”.- Ужгород: Ужг. друк.- 1992.- С. 147 - 148.
37. Багмут А.Г. Лазерное распыление металлов: структурные и фазовые состояния в тонких пленках // Материалы 2-й конф. “Физические явления в твердых телах”.-Харьков: ХГУ МО Украины.- 1995.- С. 46.
38. Багмут А.Г., Сарана В.Д. Влияние условий распыления на механизм конденсации теллура на нейтральных и ориентирующих подложках // Труды Украинского вакуумного общества. Т.2.- Харьков: ННЦ ХФТИ.- 1996.- С. 69 -73.
39. Эпитаксия при лазерном распылении металлических мишеней / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук, В.Д. Сарана.- Труды Украинского вакуумного общества. Т.3.- Харьков: ННЦ ХФТИ.- 1997.- С. 299-308.
40. Формирование аморфных и кристаллических конденсатов при лазерном распылении одноэлементных мишеней в вакууме / А.Г. Багмут, В.М. Косевич, Г.П. Николайчук, В.Д.

Сарана.- Материалы VII научно- технической конф. “Вакуумная наука и техника” (ВАКУУМ – 2000).- Москва: МГИЭМ.- 2000.-С.231 – 235.

41. Багмут А.Г. Формирование структуры и фазовые превращения при импульсной лазерной конденсации пленок // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” (ISTFE-12).- Харьков.- 2001.- С. 145 – 150.

Багмут О.Г. Формування структури і фазові перетворення при імпульсній лазерній конденсації металевих, оксидних і напівпровідникових плівок.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.- Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, 2003.

Дисертація присвячена розв'язанню проблеми встановлення фізичних механізмів формування структури при дискретному осадженні на підкладку пароплазмового потоку, сформованого імпульсним лазерним розпиленням одноелементних металевих і напівпровідникових мішеней, а також дослідженню структурних і фазових перетворень у плівках у постконденсаційний період. Запропоновані моделі і встановлені умови утворення епітаксійних, полікристалічних і аморфізованих газонасичених конгломератних структур. Детально досліджені стадії росту й експериментально обґрунтована модель поверхні епітаксiального лазерного конденсату, що визначає структурні перебудови при подальшому відпалі чи при природному старінні. На підставі узагальнення всіх отриманих даних уперше виявлені і класифіковані основні типи структурних і фазових станів, характер нерівноважності і типи релаксаційних процесів, що протікають у постконденсаційний період у лазерних конденсатах ряду металів з різним ступенем хімічної активності.

Ключові слова: фізика тонких плівок, структура, епітаксія, фазове перетворення, кристалізація, лазерний випар, метали, напівпровідники, електронна мікроскопія, електронографія.

Bagmut A.G. Formation of structure and phase transformations during pulse laser condensation of metal, oxide and semiconductor films.- Manuscript.

Dissertation to get the degree of doctor of science in physics and mathematics, speciality 01.04.07 - solid-state physics.- V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2003.

The dissertation is devoted to the solution of a problem of establishment of physical mechanism of structure formation at discrete deposition on a substrate of a vapour-plasmas stream, generated by pulse laser sputtering of single-element metal and semiconductor targets, as well as to the research of structural and phase transformations in films in the post-condensation period. The models are proposed and the conditions of formation of epitaxial, polycrystalline and amorphous gas saturated conglomerate structures are established. The stages of growth are in details investigated and the model of epitaxial laser condensate surface which predetermines structural reorganizations at subsequent annealing or aging is experimentally proved. On the basis of generalization of all received data, the basic types of structural and phase condition, character of nonequilibrium and types of relaxational processes in post-condensation period in laser condensates of metals with various degree of chemical activity were discovered and classified for the first time.

Key words: thin-films physics, structure, epitaxy, phase transformation, crystallization, laser evaporation, metals, semiconductors, electron microscopy, electronography.

Багмут А.Г. Формирование структуры и фазовые превращения при импульсной лазерной конденсации металлических, оксидных и полупроводниковых пленок.- Рукопись.

Дисертація на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела.- Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, 2003.

Дисертація посвящена решению проблемы установления физических механизмов

формирования структуры при дискретном осаждении на подложку пароплазменного потока, сформированного импульсным лазерным распылением одноэлементных металлических и полупроводниковых мишеней, а также исследованию структурных и фазовых превращений в пленках в постконденсационный период.

Предложены модели и экспериментально установлены условия образования эпитаксиальных, поликристаллических и аморфизированных газонасыщенных конгломератных структур. Построена диаграмма, отражающая структурное состояние лазерного конденсата, на которой выделены следующие области: I- кристаллический металл (Au, Ag, Pd, Co, Fe, Cr). II- поликристаллические структуры с аморфной составляющей по границам зерен. III- аморфные конгломератные структуры, где некристаллические кластеры разделены аморфными прослойками, обогащенными газовыми примесями. Установлены следующие виды фазовых превращений: взрывная кристаллизация с расслоением среды на газ и металл; преимущественная кристаллизация с выделением кристаллов металла в аморфной матрице; полиморфная кристаллизация аморфных прослоек; эвтектическая кристаллизация металла и его оксида. IV- область преимущественно аморфных фаз с составом, близким к стехиометрическим оксидам.

В результате воздействия ионной компоненты конденсируемой плазмы происходит понижение температуры эпитаксиального роста, что обусловлено существенным увеличением числа ориентирующих зародышей и миграционной коагуляцией островков металла. При импульсном лазерном осаждении благородных металлов на ЩГК реализуются те же стадии роста, что и при непрерывном термическом осаждении, однако все они завершаются при значительно меньших эффективных толщинах. Детально исследованы стадии роста и экспериментально обоснована модель поверхности эпитаксиального лазерного конденсата, предопределяющая структурные перестройки при последующем его отжиге или естественном старении.

Специфическими для лазерных конденсатов структурами являются сверхтонкие сплошные пленки и пленки, насыщенные дефектами кристаллического строения. Для сверхтонких пленок золота в ориентации 001 предложена и экспериментально обоснована модель поверхности, которая содержит выходы дефектов упаковки, по разные стороны которых укладывается четное и нечетное число монослоев. В последнем случае ГЦК- решетка оказывается недостроенной, что проявляется в присутствии на электронограммах рефлексов разной четности. С использованием этих рефлексов измерена величина температурного коэффициента линейного расширения поверхностного слоя $\alpha^{(S)}$, которая оказалась больше аналогичного коэффициента $\alpha^{(V)}$ для матрицы, что указывает на его деформацию сжатием.

Установлено, что при лазерном распылении одноэлементных мишеней склонность к образованию кристаллических конденсатов возрастает с ростом атомного номера Z внутри подгруппы периодической системы, что обусловлено увеличением металлических свойств распыляемого материала. Элементы подгрупп IVa-VIa, как правило, формируют аморфные фазы. На подложках при комнатной температуре Se конденсируется по механизму пар-аморфная фаза, образуя конденсаты со структурой, близкой ко 2-й аморфной модификации. В случае Te и Sb с увеличением частоты следования распыляющих импульсов происходит изменение механизма конденсации пар-аморфная фаза на пар - кристалл.

На основе обобщения всех полученных данных впервые выявлены и классифицированы основные типы структурных и фазовых состояний, характер неравновесности и типы релаксационных процессов, протекающие в постконденсационный период в лазерных конденсатах ряда металлов с различной степенью химической активности.

Ключевые слова: физика тонких пленок, структура, эпитаксия, фазовое превращение, кристаллизация, лазерное испарение, металлы, полупроводники, электронная микроскопия, электронография.