

УДК 669.24

ВПЛИВ ТОВЩИНИ КОНДЕНСАТІВ Ni, Cu ТА Мо НА СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

О.А. Білоус, В.В. Токмань, А.М. Черноус
Сумський державний університет, м. Суми

Методом просвічуючої електронної мікроскопії та електроннографії вивчені структура та фазовий склад конденсатів нікелю, міді і молибдену. Встановлено, що для ГЦК-конденсатів Cu і Ni середній розмір зерна залежить від товщини на відміну від плівкових зразків ОЦК-Мо.

ВСТУП

Структурні характеристики металевих конденсатів, такі як мікрореформація, розмір, форма та орієнтація кристалітів залежать від умов осадження та явищ, що відбуваються у процесі термообробки [1]. Поряд з цим вони обумовлюють електрофізичні властивості плівок (величину питомої провідності та температурного коефіцієнту опору), дослідженню яких присвячено ряд наших робіт [2, 3]. Теоретичні співвідношення, які описують розмірну залежність у електрофізичних властивостях, а також можуть бути застосовані для розрахунку параметрів електропереносу (середня довжина вільного пробігу, коефіцієнт проходження та розсіювання межі зерен), вимагають надійної інформації про величину середнього розміру зерна. Таким чином, вивчення впливу товщини плівкових зразків на їх структурні характеристики і визначає мету нашої роботи.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Конденсати були отримані у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па, методом термічного (Cu) та електронно-променевого (Ni, Mo) випаровування на підкладках з вуглецю або NaCl (відкол (001)). Швидкість конденсації ω розраховувалась за кінцевою товщиною d , визначеною методом інтерферометрії та часом осадження, і складала 1,5-3 (Cu), 0,2-0,5 (Ni) та 1 нм/с (Mo). Температура підкладки (T_n) вибиралась із умов мінімальної концентрації дефектів у об'ємі зразка [4], оптимального параметру конденсації [5] та не відшарування плівки від підкладки при досить великій товщині [6]. У нашому випадку T_n була рівна 300 (Cu), 600 (Ni) та 700 К (Mo). При вказаних умовах, осаджені плівкові зразки повинні мати мінімальну густину дефектів кристалічної будови, а їх фазовий склад відповідати тим, що мають місце у масивних зразках.

Відмітимо, що вивчення структурних характеристик проводилось у комплексі з дослідженням електрофізичних властивостей. Тому, для того, щоб властивості плівок повторювались, при осадженні підкладки для мікроскопічних досліджень розташовувались паралельно із датчиками для вимірювання опору. З метою стабілізації електрофізичних властивостей і рекристалізації плівкові зразки проходили термообробку за схемою "нагрівання \leftrightarrow охолодження" в інтервалі температур 300...700 К.

Для вивчення фазового складу і кристалічної структури конденсатів проводили електроннографічні та електронно-мікроскопічні дослідження з використанням приладів ПЕМ-125К та ЕММА-4. У випадку товстих конденсатів проводилось хімічне травлення для зменшення товщини за методикою, яка описана у [7, 8]. Відмітимо, що при цьому необхідно чітко знати швидкість вилучення речовини, яка визначалась за відомою товщиною пробної плівки та часом тривалості процесу, після закінчення якого, зразки промивались у дистильованій воді.

Електроннографічні дослідження проводились при роботі мікроскопа у режимі дифракції. Постійна приладу C визначалась за допомогою еталонного зразка – тонкої плівки алюмінію з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електроннограм включала до себе вимірювання діаметру кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, та розрахунок міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметра решітки (а) за допомогою відомих співвідношень [9]:

$$d_{hkl} = \frac{D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0}{D_{hkl}}, \quad (1)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2)$$

де d_{hkl}^0 – міжплощинна відстань для еталону; D_{hkl}^0, D_{hkl}^0 – діаметри дифракційних кілець на електроннограмах від досліджуваного та еталонного зразків; hkl – індекси Міллера.

Для одержання інформації про форму та розмір кристалітів, було отримано мікроснімки структури конденсатів, використовуючи які, проведено вимірювання розміру зерен L та їх концентрації N . На основі цих даних будувались гістограми, за допомогою яких визначали найбільш ймовірні розміри кристалів (L_n), які відповідають максимуму на залежності $N=f(L)$. Для знаходження значення середнього розміру кристалітів використовувалось співвідношення:

$$L = \frac{N_1 L_1 + N_2 L_2 + \dots + N_n L_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n}, \quad (3)$$

де N_i та L_i – концентрація та середнє значення розміру кристалітів в обраному інтервалі ΔL_i .

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

На рис. 1, як ілюстрація, наведено електронограми для плівок міді, нікелю та молібдену різних товщин. Як видно з рисунку, фазовий склад досліджених плівок відповідає ГЦК фазам (Cu, Ni) та ОЦК (Mo). Слід відмітити, що на електронограмах від плівок Cu, поряд з лініями, які належать ГЦК-фазі Cu спостерігаються лінії, що належать домішкочивій фазі, природа якої буде обговорена нами пізніше.

лініями вказано відповідні значення $d_{\text{нл}}^0$ для масивного зразка [9].

Відносна інтенсивність дифракційних ліній для плівок і масивних зразків

Площина	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$I/I_0(\text{Cu})$	1	0,97	0,97	0,98	-
$I/I_0(\text{Ni})$	1	0,94	0,85	0,93	0,95

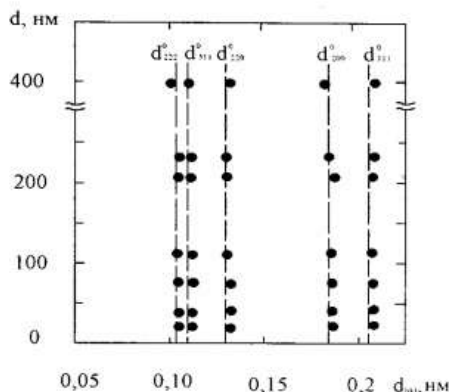
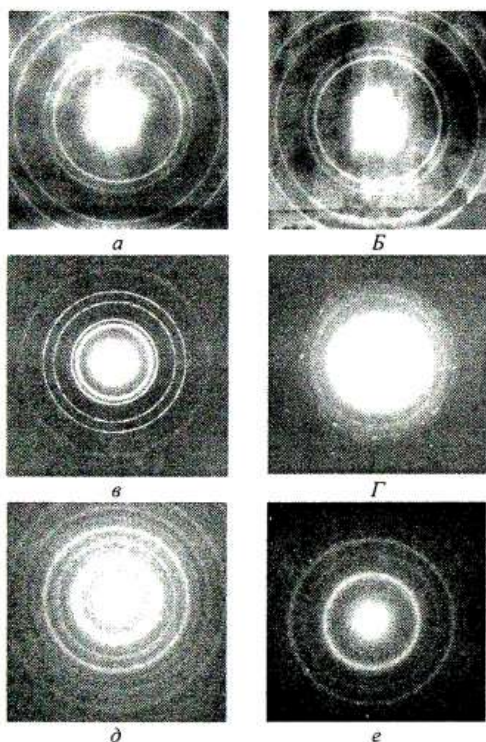


Рис. 2. Залежність міжплосинних відстаней від товщини для плівок зразків Cu

Рис. 1. Електронограми від плівок зразків Cu (а, б), Ni (в, г), Mo (д, е). Товщина, нм: 45(а), 75(б), 100(в), 400(г), 35(д), 50(е)

Для того, щоб визначити відносну інтенсивність (I) ліній на електронограмах та порівняти їх з відомою [9] для масивних зразків (I_0) були проведені фотометричні дослідження. Таблиця дає уявлення про те, як співвідносяться між собою I_0 та I для різних ліній на прикладі зразків Cu ($d=75$ нм) і Ni ($d=100$ нм). Як видно, інтенсивність ліній на електронограмах для плівок непогано узгоджується з даними для масивних зразків [9]. Співвідношення величин I_0 та I говорить про відсутність текстури та ізотропність розподілу кристалітів за розмірами у конденсатах.

З отриманих результатів можна констатувати той факт, що у більшості випадків величина міжплосинних відстаней для плівок є дещо більшою ніж для масивних зразків, та фактично не залежить від товщини конденсату.

Результати розрахунків величини параметра кристалічної решітки за допомогою співвідношення (2), представлені на рис.3. Як видно з цього рисунку, для конденсатів Cu та Ni значення параметра решітки не залежить від товщини, та непогано узгоджується з даними для масивних зразків міді ($a_0=0,3615$ нм) та нікелю ($a_0=0,3524$ нм) [10] (на рисунку вказано штрихованими лініями).

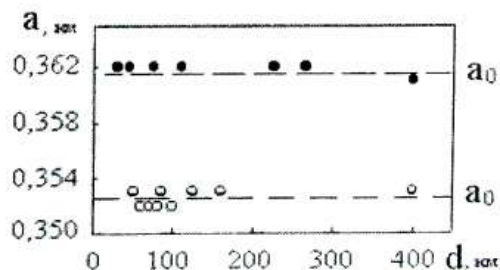


Рис. 3. Залежність параметра решітки від товщини для плівок зразків Cu (●) та Ni (○)

З використанням співвідношення (1) був здійснений розрахунок міжплосинних відстаней та побудовано залежність їх величини від товщини. Рис. 2 ілюструє це на прикладі конденсатів Cu. Штрихованими

На відміну від конденсатів Cu і Ni, плівкові зразки Mo, електронограми від яких наведено на рисунку 1, були отримані на підкладках із (001) NaCl. Використання кристалічних підкладок замість аморфних із вуглецю, пов'язано із утворенням ГЦК-фази з параметром решітки $a=0,415\dots0,418$ нм. Величини параметра решітки для ГЦК фази добре узгоджуються з даними робіт [11-13], у яких обговорювалось питання про природу аномальних фаз у плівках Mo, та відповідними значеннями $a=0,414\dots0,428$ нм для твердого розчину атомів С у Mo, який спостерігається в масивних зразках [14]. Враховуючи результати [11-14] можна стверджувати, що ГЦК-фаза відповідає складу MoC_x ($x \approx 1$), а її утворення відбувається у результаті взаємодії атомів молибдену з матеріалом підкладки у процесі відпалювання у вакуумній камері або пучком електронів при мікроскопічних дослідженнях. Хоча у роботі [15], методом ВІМС було показано, що фаза з ГЦК-решіткою скоріш за все має хімічний склад

MoC_xN_{1-x} . При використанні у якості підкладки монокристалу NaCl у відпалених плівках спостерігається ОЦК-фаза з параметром решітки $a=0,318\dots0,314$ нм, який є розмірно залежним в інтервалі товщин 30...70 нм. Якщо порівняти отримані нами дані з відомими літературними для плівок [15] та масивних зразків [10] молибдену ($a_0=0,314$ нм), то можна зробити висновок про їх узгодження. Для плівок [15] параметр решітки змінюється із ростом товщини, та залежить від швидкості конденсації. Так, якщо товщина змінювалась від 10 до 45 нм, то $a=0,317\dots0,315$ нм ($\omega=0,2$ нм/с) та $a=0,314$ нм ($\omega=1,8$ нм/с).

Обробка мікроскопічних даних (рис.4) дала можливість визначити характер залежності середнього розміру зерна від товщини. Як видно з рис. 5, величина L суттєво залежить від товщини у плівкових зразках Cu та Ni. Що стосується плівок молибдену, то для них в інтервалі товщин 30...70 нм $L \approx 10$ нм.

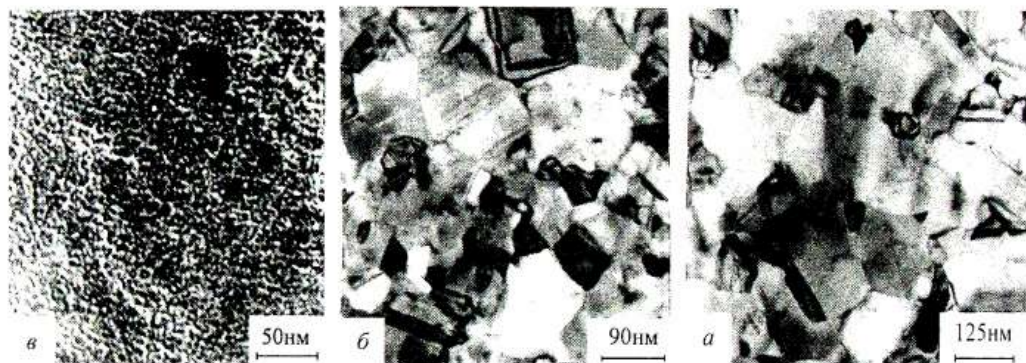


Рис. 4. Мікроструктура плівкових зразків Cu(a), Ni(b), Mo(в). Товщина, нм: 75 (Cu); 100 (Ni); 55 (Mo)

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

При обговоренні наведених вище експериментальних даних з дослідження структури і фазового складу плівкових зразків необхідно звернути увагу на такі факти: утворення домішкової фази у конденсатах Cu; величину міжплощинних відстаней та параметра решітки; вплив товщини на середній розмір зерна.

У плівкових зразках Cu в усьому дослідженому інтервалі товщин має місце збільшення міжплощинних відстаней по відношенню до масивного зразка і, як наслідок, збільшення середнього значення параметра кристалічної решітки. На відміну від Cu, у конденсатах Ni спостерігається менша різниця між величинами міжплощинних відстаней та параметрами кристалічної решітки у порівнянні з масивним зразком. Про це свідчать значення відносної деформації кристалічної решітки (рис.6), яка була розрахована за співвідношенням:

$$\varepsilon = \frac{d_{hkl} - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0} \quad (4)$$

Відмічені збільшення значень d_{hkl} та параметра решітки можуть бути пояснені наслідком впливу домішкових атомів із залишкової атмосфери, які проникають у кристалічну решітку. Цей ефект є типовим для плівкових зразків отриманих у вакуумі порядку $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Па [15-17].

Аналіз результатів для Cu і Ni вказує на те, що накопичення домішкових атомів із газів залишкової атмосфери є найбільш суттєвим за площиною (311). Зменшення величини d_{hkl} для площин (111), (200), яке має місце у деяких досліджених зразках Ni, можна пов'язати з утворенням вакансій у решітці. Що стосується плівкових зразків Mo, то для них найбільш суттєво деформується решітка за площиною (211).

Як було сказано вище, на електронограмах від плівкових зразків Cu спостерігаються додаткові лінії, які належать домішковій фазі Cu_2O з параметром ГЦК-решітки $a=0,424\dots0,425$ нм ($a_0=0,426$ нм [10]).

Спеціальні дослідження показують, що утворення Cu_2O обумовлено відпалюванням зразків пучком електронів у колоні мікроскопу. Після такого відпалу з'являються чіткі лінії (111), (200), (220) на електро-

нограмах, а на знімках мікроструктури — кристали чорного кольору.

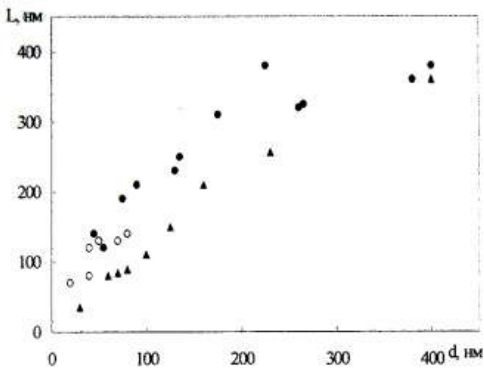


Рис. 5. Залежність середнього розміру зерна від товщини для плівкових зразків Cu (●, ○) та Ni (▲).
○ — дані роботи [16]

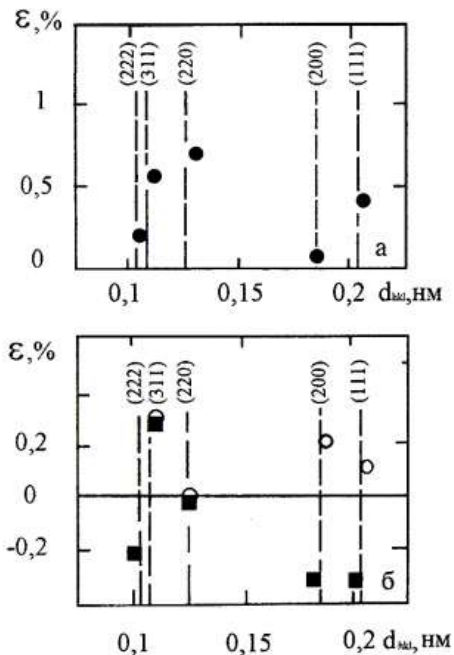


Рис. 6. Відносна зміна величини міжплоскощинних відстаней у конденсатах Cu (а) та Ni (б).
Товщина нм: 75 (●); 85 (■); 125 (○)

Цей висновок непогано узгоджується з відомими літературними даними (див., наприклад, [16]). Необхідно відмітити, що при відпалюванні пучком електронів плівкових зразків ОЦК-молібдену на електронограмах з'являються додаткові лінії, які належать Mo_2O_3 .

Таким чином, незважаючи на те, що у плівкових зразках спостерігається незначне збільшення параметра решітки, а на електронограмах можуть з'являтися додаткові лінії, конденсати досліджених нами металів є достатньо чистими в об'ємі.

Порівняння результатів дослідження кристалічної структури конденсатів Cu, Ni і Mo показують, що вони мають різне значення середнього розміру зерна, який для плівкових зразків Cu і Ni є розмірно залежною величиною.

Для плівкових зразків Ni у інтервалі товщин 30...400 нм можна вважати, що середній розмір зерна є порядку товщини, тобто $L = kd$, де $k \approx 1$. Цей висновок не суперечить даним роботи [18], де були досліджені плівки Ni в інтервалі товщин 30...110 нм.

Значення величини L, яке було отримано у конденсатах міді, також не суперечить відомим результатам [16] (див. рис.5), та має величину $(1,5...2)d$ при $d < 180$ нм. При більших товщинах розмірна залежність середнього розміру зерна є менш виражена.

Порівняння отриманих нами і відомих літературних даних [19, 20 та ін.], вказує на те, що плівкові зразки молібдену мають дрібнозернисту структуру з середнім розміром зерна який фактично не залежить від товщини.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що відносна інтенсивність дифракційних ліній від відповідних кристалографічних площин для плівкових і масивних зразків співпадають, що свідчить про відсутність текстури та ізотропного розподілу кристалів за розмірами у конденсатах Cu, Ni та Mo.

2. Досліджені полікристалічні конденсати мають ГЦК (Cu, Ni), або ОЦК-фазу (Mo) з параметрами решітки $0,3615 \pm 0,001$ (Cu); $0,3525 \pm 0,001$ (Ni); $0,318...0,314$ нм (Mo), які є близькими до аналогічних параметрів у масивних зразках і не залежать від товщини (Cu, Ni) або має слабку розмірну залежність (Mo).

3. Методом просвічуючої електронної мікроскопії вперше проведено вивчення кристалічної структури і встановлено залежність середнього розміру зерна у конденсатах металу від товщини:

- для Ni при $d \leq 400$ нм $L = kd$, де $k \approx 1$;
- для Cu $L = k_2d$, $k_2 \approx (1,5...2)$ при $d < 180$ нм, при більших товщинах середній розмір зерна має слабку розмірну залежність;
- для Mo $L \approx 10$ нм і не залежить від товщини.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф. Комник Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: "Атомиздат", 1979.
2. Е.А. Белоус, А.Н. Черноус Зернограничное рассеяние электронов в пленках меди // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники». 1999, вып.1(9), с.76-78.

3. Е.А. Белоус, С.Ф. Зелев, О.Г. Клименко, В.В. Токмань. Кристаллическая структура и электропроводность пленок никеля // Вісник Сумського державного університету. 2000, №17, с.70-73.
4. D. Schummacher, D. Stark. The influence of deposition temperature on the electrical resistance of thin Cu films // Surface science. 1987, v. 189, №1-3. p. 1103-1110.
5. V.V. Loboda, I.E. Protsenko, A.V. Yaremenko. Scandium thin films structure and electrical resistance. (1). Study on films obtained in a vacuum of 10^{-5} up to 10^{-6} Torr // Krystall und Technik. 1980, v. 15, №1, p.43-53.
6. С.Ю. Єщенко, І.Ю. Проценко, А.В. Фоменко та ін. Розмірні та термодинамічні ефекти в адгензії металевих плівок // Вісник Сумського державного університету. 2000, №17, с. 68-71.
7. К. Беккерт, Х. Клемм. Способы металлографического травления. М.: "Металлургия", 1988.
8. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. М. Глоэра, Л., "Машиностроение", 1980.
9. С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М.: "ГНТИ", 1963.
10. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В.Самсонова. Киев: "Наукова думка", 1965.
11. Ю.И. Суков, С.А. Молодежникова, В.А. Зуев и др. Влияние остаточной атмосферы на структуру вакуумных конденсатов молибдена // ФХОМ. 1980, №2, с.59-61.
12. Ю.И. Суков, С.А. Молодежникова. Структурно-фазовые превращения в вакуумно-осажденных пленках молибдена с ГЦК-структурой при отжиге // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1990, т. 6, с.1333-1334.
13. И.Е. Проценко, В.Г. Шамоля, А.В. Яременко О возможной природе ГЦК-фаз, наблюдаемых в тонких пленках титана и молибдена // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли. Киев: "Наукова думка", 1982. с.42-46.
14. А.А. Бабад-Захряпин, П.Г. Лысенко, Л.М. Герт. Получение и рентгенографическое изучение фаз с кубической решеткой в системах W-C, Mo-C // ФММ. 1966, т.2, №21, с.782-786.
15. И.Е. Проценко. Размерные эффекты в кристаллической структуре и электрофизических свойствах тонких пленок переходных d-металлов: Автореф. дис. д-ра ф.-м. наук: 01.04.07. Киев: ИПМ НАН Украины, 1990.
16. Н.Н. Опанасюк, И.Е. Проценко. Структурные изменения в пленках меди в процессе термического отжига // Труды Укр. вакуумного общества. 1997, т. 3, с. 151-154.
17. Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах Cu, Ag, Au // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы и полупроводники». 1998, вып. 2(3), 3(4), с. 57-66.
18. В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин. Исследование электрических свойств тонких пленок никеля // Металлофизика. 1983, т. 5, №5, с. 69-75.
19. H. Oikawa. Electrical resistivity of vacuum deposited molybdenum films // J.Vac. Sci. and Technol. 1978, v. 15, №3, -p. 1117-1122.
20. С.В. Петренко, И.Е. Проценко, В.Г. Шамоля. Эффект тензочувствительности в дисперсных металлических пленках // Металлы. 1989, №1, с. 180-186.

THICKNESS INFLUENCE OF Ni, Cu AND Mo CONDENSATES TO THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS

*Belous O.A., Tokman V.V., Chornous A.M.
Sumy State University, Sumy*

A crystal structure and phase structure of Ni, Cu, Mo condensates by thickness up to 400 nm are investigated by a transmission electron microscopy and electron diffraction patterns methods. As placed, that for Cu and Ni FCC-condensates the average grain size is dependent of thickness, as against films BCC-Mo films.