

to investigate the effect of defects accumulation on the characteristics of the diffusion processes in crystal structure.

Keywords: austenite, martensite, phase hardening, the degree of stabilization, carbon-free alloy.

Одержано редакцією 02/10/2014

Прийнято до друку 05/11/2014

УДК 538.9

PACS 61.66.Dk, 82.30.Lp

Я.Д. Король, Н.В. Сторожук

КРИСТАЛІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ НАПИЛЕНИХ ШАРІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Досліджено тонкі шари важких металів (Pb, Sn, Bi), нанесені термовакuumним осадженням на підложки з монокристалічного кремнію з різними параметрами шорсткості поверхні. Методами рентгенівської дифрактометрії та фотометодом з коливанням монокристалу детально досліджено кристалоструктурні особливості свинцевих шарів в залежності від ряду параметрів. Показано, що при напиленні на поліровану поверхню кремнію свинцевий шар формує дуже гостру текстуру в напрямку $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно до поверхні підложки – своєрідний «плоский монокристал». При цьому інтенсивність дифракційного піку (111) має аномально високу величину, співставиму з інтенсивністю монокристалічного кварцу. Напилення на шліфовану поверхню підложки приводить до формування плівки, близької до полікристалічного стану. Зроблено висновок про важливу роль топології поверхні у формуванні «плоского монокристалу» при напиленні свинцю у вакуумі.

Досліджено залежність «монокристалності» свинцевого осаду від його товщини. Отримано немонотонний характер зміни інтенсивності основної дифракційної лінії (111) осаду із збільшенням товщини, запропоновано пояснення такої залежності.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, дифрактограма, термовакuumне напилення, тонка плівка, інтенсивність дифракційних максимумів, текстура.

Вступ

В даний час тонкі шари металів і їх сполук широко використовуються в багатьох галузях промисловості – у виробництві оптичних приладів (просвітлюючі покриття і багатошарові інтерференційні системи), в мікроелектроніці (плівкові пасивні та активні

елементи) та ін.[1, 2]. Відповідно дослідженню властивостей металевих плівок на різних підложках, в тому числі плівок важких металів, присвячено ряд робіт [3-6]. Об'єктами досліджень переважно були субмікронні шари, а основними методами дослідження – локальні методи АСМ, електронна растрова мікроскопія, фотоелектронна спектроскопія.

В той же час в ряді задач практичне значення мають покриття з товщиною шару 0,5-5 мікрон, в яких спостерігається ряд особливостей кристалічної будови.

В даній роботі експериментально досліджувались тонкі металеві шари свинцю, олова та вісмуту. Було встановлено кристалографічні закономірності їх будови в залежності від товщини напиленого шару. Основним методом дослідження є рентгеноструктурний аналіз як інтегральний метод, добре розроблений для застосування до тонких плівок [7].

Постановка експерименту та результати

Зразки для подальшого аналізу було отримано на вакуумному посту ВУП-4 шляхом термічного вакуумного випаровування з танталових нагрівачів і осадження на діелектричні підкладки з шліфованого та полірованого кремнію, скла та слюди (мусковіту). Глибина вакууму відповідала технічним даним системи ВУП-4, швидкість осадження металу складала близько 10 нм/с.

Дослідження проводились в дискретному режимі на рентгенівському дифрактометрі ДРОН у характеристичному випромінюванні залізної трубки. На рис.1 представлено фрагмент дифрактограми напиленого шару Pb на полірованій площині (400) монокрис-талічної Si – пластини та відповідна ділянка дифрактограми масивного свинцю марки СЗ.

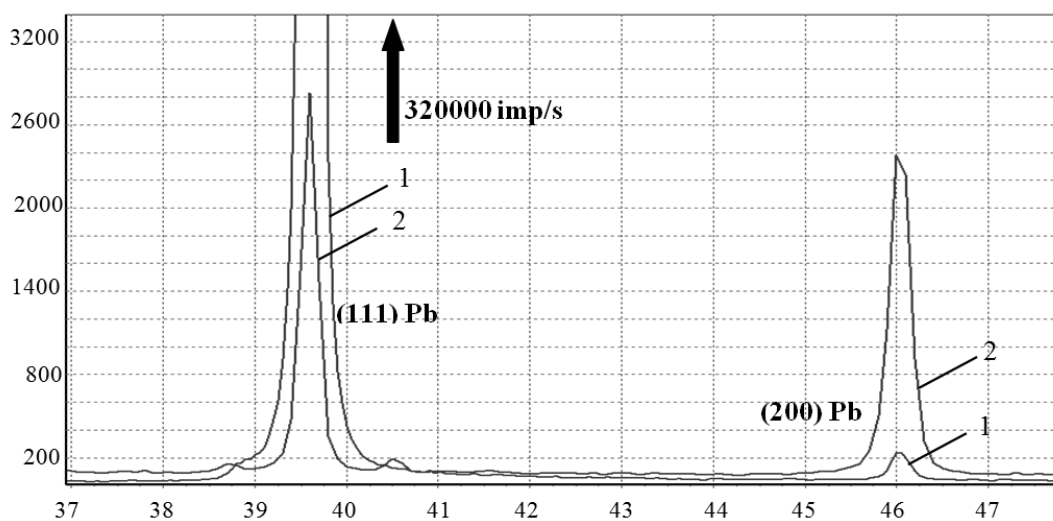


Рис.1. Ділянка дифрактограми з лініями (111) та (200) свинцю.

FeK α -випромінювання 1 – напилений шар Pb, 2 – масивний свинець.

Особливістю дифрактограми плівки свинцю є аномально висока інтенсивність лінії (111), яка на два порядки перевищує інтенсивність піку полікристалічного зразка та майже повна відсутність інших піків, які згідно з [8] повинні мати інтенсивність 60-20 відсотків інтенсивності піку (111). Такий характер дифрактограми якісно свідчить про утворення в плівці гострої текстури в напрямку [111], перпендикулярному до поверхні підложки. З літературних джерел [9, 10] добре відоме утворення текстурованих плівок металів при електролітичному осадженні, давно відомо про появу текстур при термовакуумному осадженні [11, 12], але така висока інтенсивність

рентгенівського рефлексу, співставима з інтенсивністю від кварцевого монохроматора, спостерігається *вперше?*

Для дослідження кристалічних і орієнтаційних особливостей напилених свинцевих плівок в рентгенівській камері РКВ-86 були отримані їх рентгенограми коливання з фіксацією двовимірної дифракційної картини на фотоплівку. Плоскі зразки кремнію з покриттям, розміром 4x10мм, встановлювалися в камері на гоніометричній голівці вертикально і коливалися на ± 3 градуси відносно бреггівського положення для рефлекса (222). Характерна рентгенограма (рис. 2) показує, що покриття являє собою майже монокристалічний, з невеликою мозаїчністю, масив. Рефлекс (222) лежить на екваторі (поряд з рефлексом (400) кремнієвої підложки), що свідчить про орієнтацію плівки щільноупакованими атомними шарами (111) паралельно підложці. Ці факти пояснюють аномально високу (відносно полікристалічного зразка) інтенсивність лінії (111) на дифрактограмі.

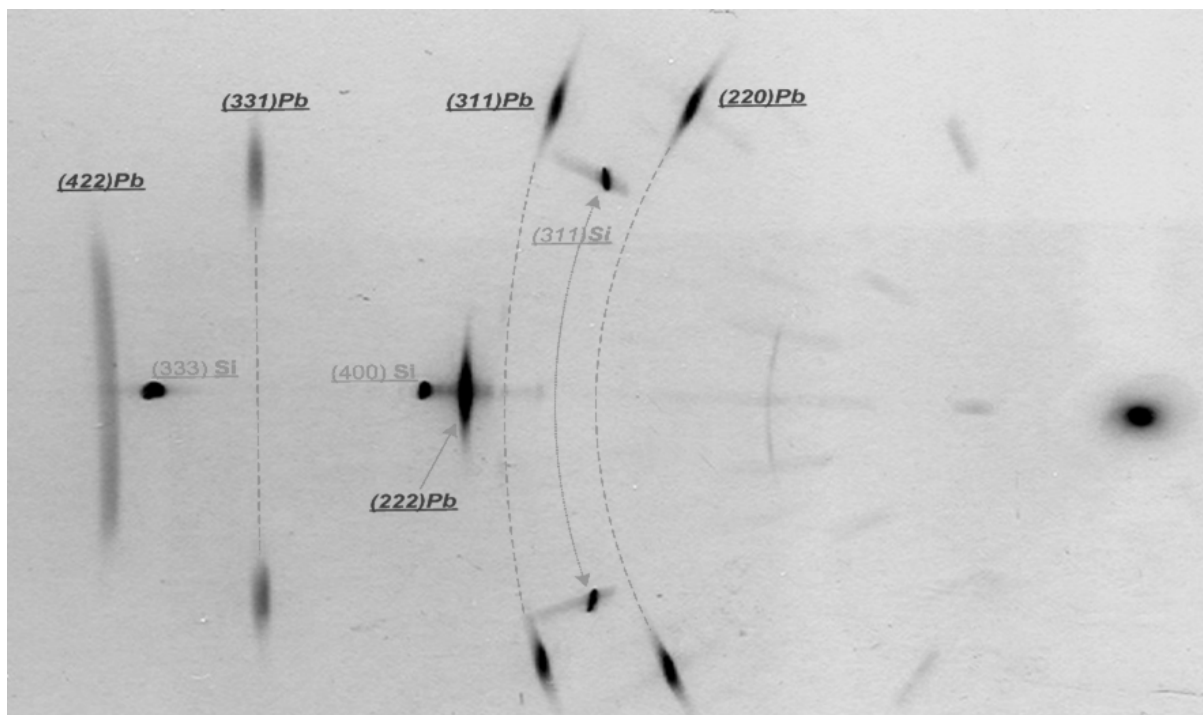
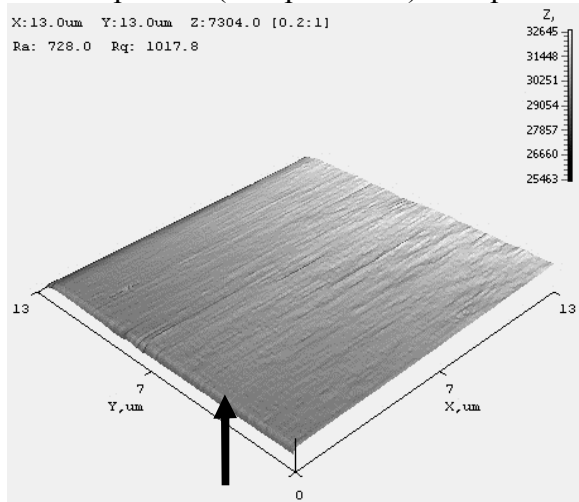


Рис.2. Рентгенограма коливання напиленого шару Pb на монокристалічній підложці Ss. CuK α -випромінювання. І нтервал коливання 6°.

Відомо [13], що характеристики підложки мають суттєвий вплив на формування металевого шару, що напиляється на неї. В даній роботі в якості підложок було використано скло та кремнієві пластини з полірованою і шліфованою поверхнею. Для кількісної оцінки стану поверхні двох останніх було проведено їх дослідження зондовим методом за допомогою атомно-силового мікроскопу NT-206. Було отримано розподіли мікронерівностей та латеральних сил (сил тертя) на кількох ділянках поверхні 13x13 мкм. Отримані зображення поверхні та характерні профілограми наведені на рис. 3, 4.

АСМ-дослідження поверхонь кремнієвої пластини з різною обробкою

Полірована («дзеркальна») поверхня



Шліфована («матова») поверхня

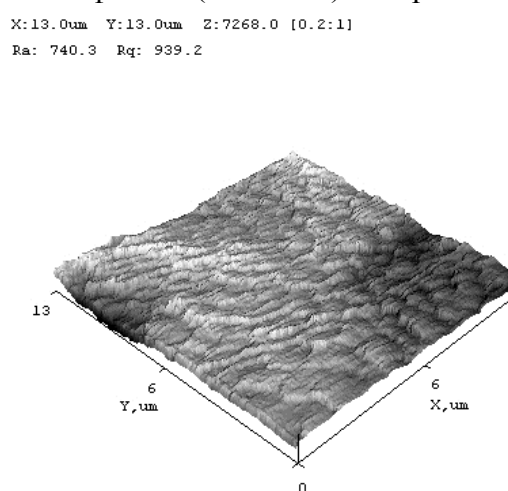


Рис. 3. Аксонометричні зображення ділянок 13x13 мкм зразків з різною поверхнею.

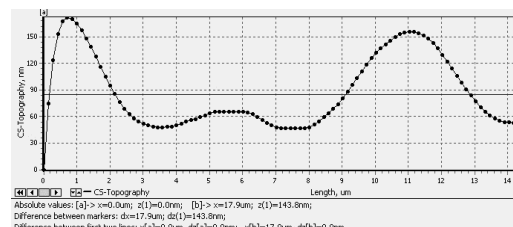
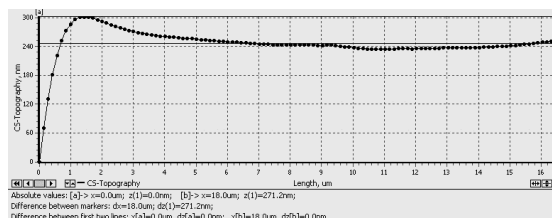


Рис. 4. Поперечні профілограми ділянок відповідних зразків (рис. 3).

З рисунків 3 та 4 видно, що середня висота нерівностей шліфованих поверхонь кремнієвих пластин суттєво більша, ніж полірованих.

Розподілення мікронерівностей по поверхні дозволило встановити середньоарифметичне (Ra) та середньостатистичне (Rq) значення мікронерівностей поверхонь зразків, які складають біля 200 нм для матованої поверхні і в межах 50 нм – для дзеркальної поверхні зразка.

За розподілом латеральних сил по поверхні були встановлені середньостатистичні сили тертя вздовж поверхні зразка, які опосередковано (в умовних одиницях) дозволяють встановити максимальну механічну напруженість в поверхневому шарі (до 1,5 мкм) зразків. Встановлено, що цей показник має приблизно однакове значення для полірованої і шліфованої поверхонь зразка.

Вплив рельєфу поверхні підложки на характер кристалічного осаду вивчено на описаних вище кремнієвих пластинах та скляній підложці. Плівки свинцю формувались одночасно, в ідентичних умовах, методом термовакуумного напилення. Дослідження проведені на дифрактометрі ДРОН в описаних вище умовах. На рис. 5 у співставленні показано дифрактограми трьох зразків. Видно, що аномально висока інтенсивність піку (111) тонкого шару свинцю на полірованій поверхні кремнію не спостерігається у такого ж по товщині шару, зформованому на матовій поверхні. Це свідчить про суттєвий вплив рельєфу підложки на кристалічний стан осажденного шару Pb.

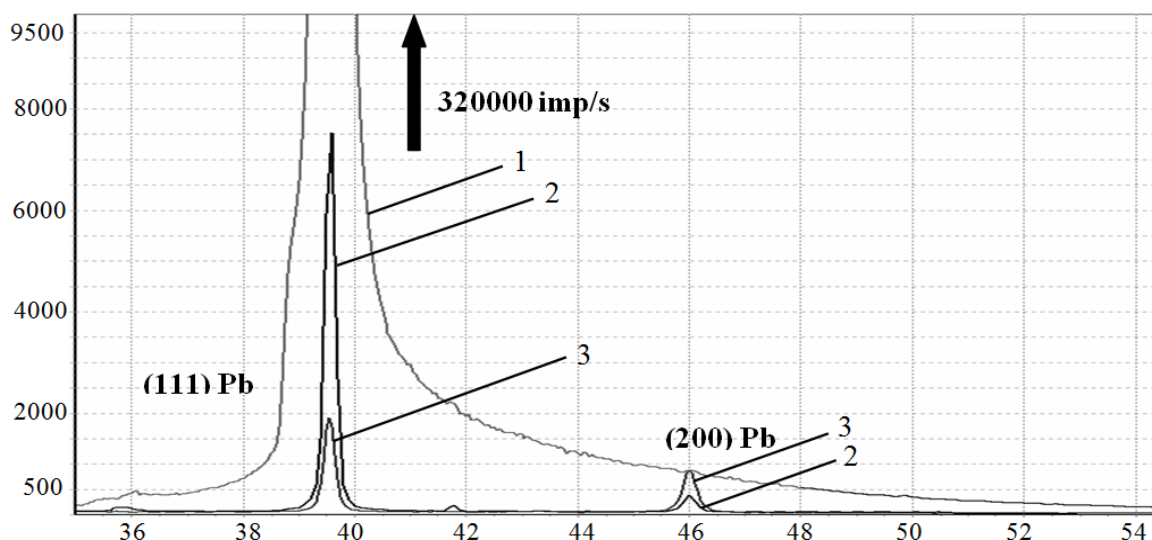


Рис.5. Ділянка дифрактограми з лініями (111) та (200) Pb, напиленого на різні підложки. 1 –полірована (дзеркальна) поверхня (400) монокристалічної Si – пластини, 2 – шліфована (матова), 3 – полікристалічний зразок Pb. FeK α -випромінювання.

Відомо [14], що такі структурні параметри, як параметр ґратки, інтегральна інтенсивність дифракційних максимумів тонкого шару металів залежать від його товщини. Для визначення залежності досліджуваного явища аномального текстуроутворення від товщини шару було виготовлено в ідентичних умовах ряд зразків полірованих кремнієвих підложок з різною товщиною напиленої свинцевої плівки. Для контролю товщини шару при малих (0,1-0,5 мкм) значеннях було використано методику мікроінтерферометрії у варіанті, подібному до [15] та рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Останній метод є достатньо простим у реалізації, але при використанні для збудження флуоресценції плівки неперервного спектру існує невизначеність у виборі ефективної приведеної довжини хвилі первинного випромінювання [16]. Тому вимірювання товщини були проведені з використанням для збудження монохроматичного FeK α – випромінювання по формулам, наведеним у роботах [17, 18]. Вимірювання товщини проводили по інтенсивності флуоресценції від підложки (лінія K-серії Si з енергією 1,74кеВ) та лінії M-серії Pb з енергією 2,39 кеВ від нанесеного шару. Результати вимірювань наведені на рис. 6. На рис. 7, для прикладу, наведено інтерферограму тонкого свинцевого шару на кремнії в області подряпини, нанесеної спеціально для вимірювання товщини шару. Результати вимірювань обома методами співпадали в межах 5%.

Залежність аномального текстуроутворення у свинцевих тонких плівках, утворених термовакуумним осадженням на монокристаліній кремнієвій полірованій підложці була досліджена методом рентгеновської дифрактометрії на ряді зразків з різною товщиною плівки. В якості параметра «монокристалічності» свинцевої плівки було прийнято інтенсивність її дифракційного піка (111). Для зменшення похибок лічильника з-за високої інтенсивності, вимірювання проводили при зниженій потужності трубки. Результати наведені на рис. 9. Достатньо великий розкид значень інтенсивностей пояснюється значною чутливістю процесу напилення до ряду факторів, в першу чергу - від швидкості осадження, залежної від температури випаровувача.

На залежності рис. 8 виділяються дві ділянки – нелінійного швидкого зростання інтенсивності лінії приблизно до товщини осаду 0,45 мкм і повільного зменшення її величини із ростом товщини напилення. Перше, очевидно, пояснюється збільшенням об'єму свинцю, який формує інтенсивність дифракції. Зменшення інтенсивності

максимуму (111) із зростанням товщини шару Pb може бути обумовлене накопиченням різного роду дефектів і, як наслідок, поступового «розсіяння» текстури та переходу до полікристалічного стану. Детальніший опис механізму розмірної еволюції кристалічної структури напилених шарів можливий з залученням теоретичного апарату фізики металів та комп'ютерного моделювання.

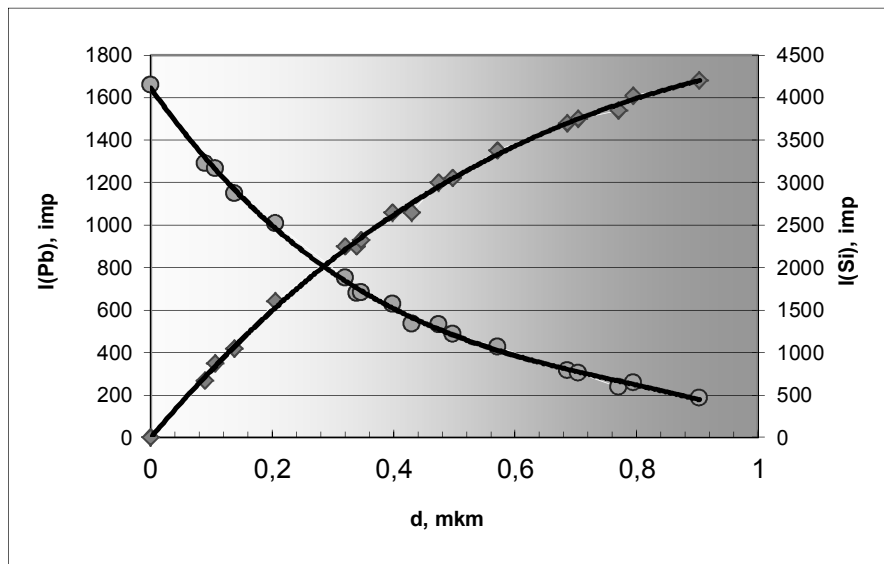


Рис. 6. Залежність інтенсивності флуоресценції Si-підложки (спадаюча крива) та Pb-покриву (зростаюча крива) від товщини шару.

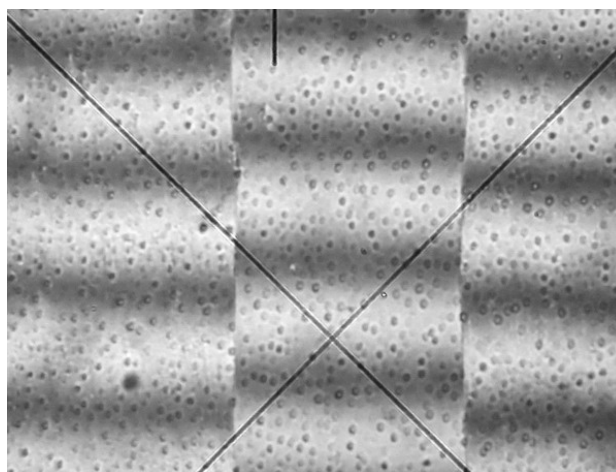


Рис. 7. Картина «товщинної» інтерференції свинцю на кремнії в області подряпини.

Цікавим є питання, наскільки загальним для групи важких металів є явище аномальної текстуризації. Для дослідження цього питання в ідентичних умовах були отримані мікронні шари вісмуту та олова. Дифрактограми шару Ві товщиною 1,6 мкм, напиленого на поліровану пластину кремнію і скло, у співставленні з штрих-діаграмою полікристалічного вісмуту, представлені на рис. 9. Очевидно, що при напиленні утворюється текстура з віссю [003]. Це явище подібне до описаного вище процесу аномального текстуроутворення у напилених плівках свинцю, хоча вісмут має ромбодричну кристалічну ґратку і суттєво відрізняється від структури свинцю.

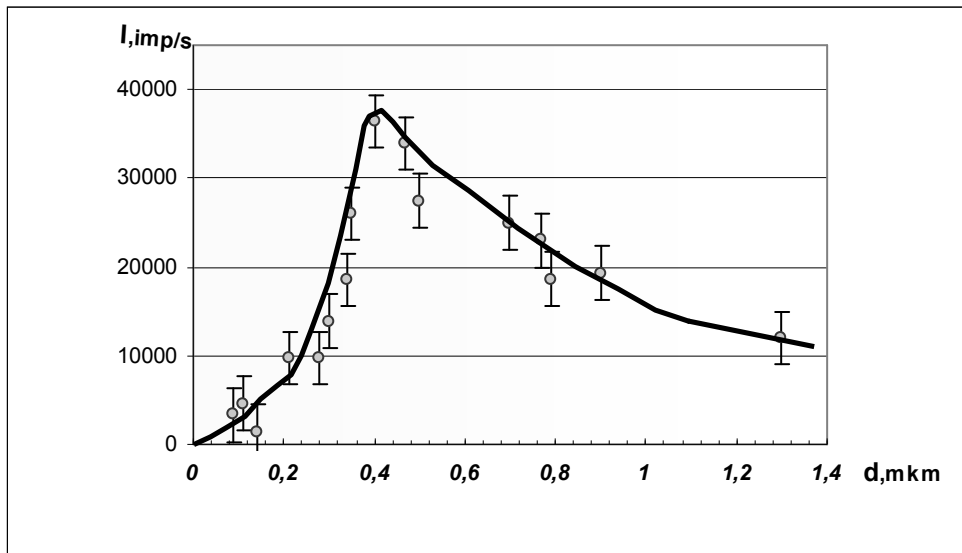


Рис. 8. Залежність інтенсивності лінії (111) напиленого шару Pb від товщини шару.

Тонкі напилени на слюду шари вісмуту вивчались раніше [4], але авторами були використані локальні зондові методи АСМ і основна увага приділена вивченню мікрорельєфу поверхні осадженої плівки Ві. Рентгенівська дифрактометрія, як інтегральний метод, дає інформацію про макроскопічні характеристики структури плівки.

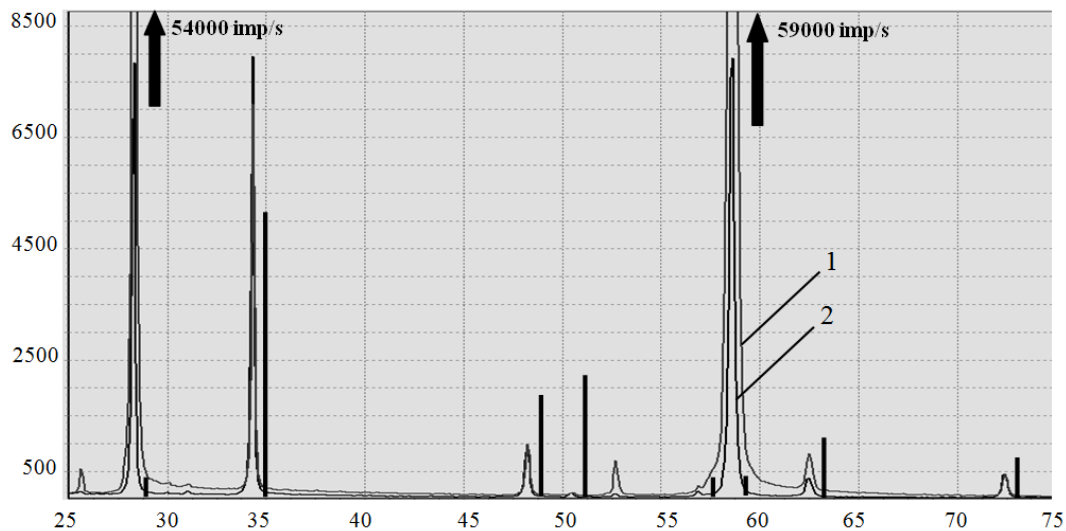


Рис. 9. Ділянка дифрактограми з лініями (003) та (006) вісмуту. FeK α -випромінювання 1 – шар вісмуту, напилений на кремній, 2 – на скло. Чорні відрізки – штрих діаграма полікристалічного вісмуту з [13].

Аналогічне вищеописаним дослідження було проведено з оловом, яке має тетрагональну ґратку. Дифрактограми шару Sn товщиною біля 2 мкм, напиленого на поліровану пластину кремнію і полікристалічного олова, представлені на рис. 10. Видно, що розподіли інтенсивності максимумів у двох зразків дещо відрізняються, але гостра тестура і дифракційні піки аномально високої інтенсивності не утворюються. Це свідчить, що фізика процесів кристалізації важких металів при термовакuumному напиленні є складним багатофакторним процесом, який має бути вичений комплексно, з використанням теоретичних та різноманітних експериментальних підходів.

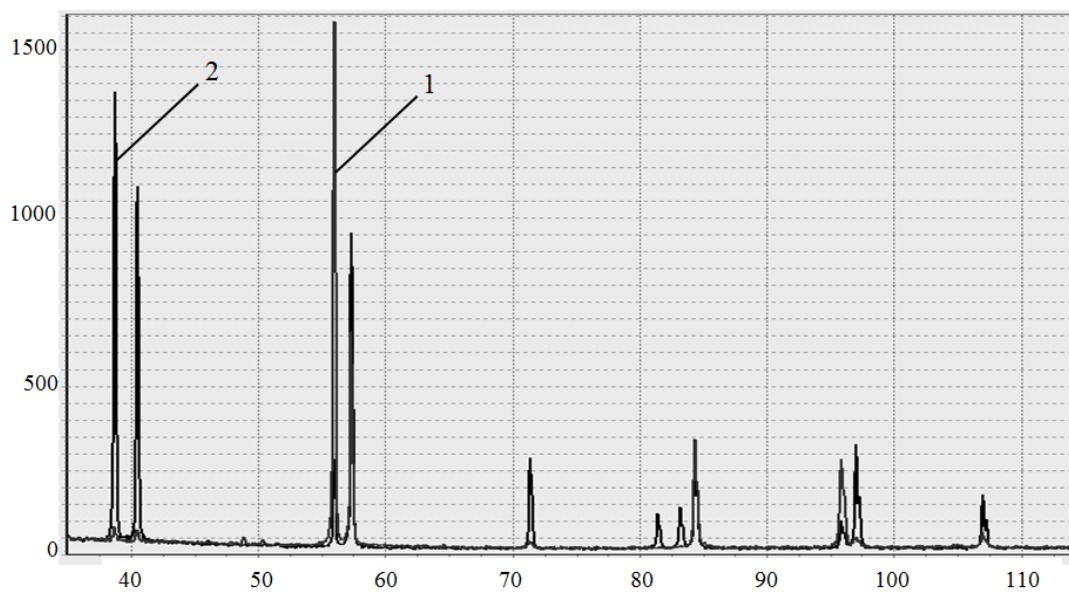


Рис.10. Дифрактограми напиленого на кремній (1) шару олова і масивний полікристалічний зразок (2). FeK α -випромінювання.

Подяки

Автори висловлюють подяку доц. кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету Бондаренку М.О. за СТМ-дослідження поверхні кремнієвих підложок, використаних в роботі.

Література

1. Pauleau Y. Protective Coatings and Thin Films: Synthesis, Characterization, and Applications / Y. Pauleau, P. V. Barna. – New York : Springer Science & Business Media, 1997. – P. 664.
2. Тонкі плівки в техніці // Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок / Ю. Ф. Комник. – М. : Атомиздат, 1979. – 262 с.
3. Антонец И. В. Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов / И. В. Антонец, Л. Н. Котов, С. В. Некипелов, Е. А. Голубев // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, Вып. 3. – С. 24–27.
4. Грабов В. М. Особенности структуры пленок висмута, полученных методом термического испарения в вакууме / В. М. Грабов и др. // Известия РГПУ им. А. И. Герцена. – 2009. – № 95.
5. Perrone A. Comparison of the properties of Pb thin films deposited on Nb substrate using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques / A. Perrone, F. Gontad, A. Lorusso, M. Di. Giulio, Esteban Broitman, M. Ferrario // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2013. – Vol. 729. – P. 451–455.
6. Tu K.-N. Room Temperature Interaction in Bimetallic Thin Film Couples / King-Ning Tu, Robert Rosenberg // Jpn. J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 13. – P. 13 633. – (doi:10.7567/JJAPS.2S1.633)
7. Birkholz M, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering / Mario Birkholz. – Berlin : Wiley, 2006.
8. International Centre for Diffraction Data. – Access : <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>

9. Рыбковский В. Я. Влияние условия электролиза на текстуру электролитического железа / В. Я. Рыбковский, Ю. Н. Петров, Е. А. Мамонтов // Труды. – 1969. – Т. 58. – С. 136.
10. Lashmorel D. S. Electrodeposited Cu-Ni Textured Superlattices / D. S. Lashmorel, M. P. Dariell // Journal of the Electrochemical Society. – 1988. – Vol. 135(5). – P. 1218–1221.
11. Almer J. Strain and texture analysis of coatings using high-energy x-rays / J. Almer, U. Lienert, R. L. Peng, C. Schlauer and M. Odén // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – P. 697.
12. Mattox D. M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing / Donald M. Mattox – Elsevier Inc., 2010. – 771 p.
13. Moutinho1 H. R. Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering / H. R. Moutinho1, F. S. Hasoon1, F. Abulfotuh1 and L. L. Kazmerski1 // J. Vac. Sci. Technol. Section A 13. – 1995. – P. 2877.
14. Табалов А. В. Особенности формирования тонких пленок меди на диэлектрических подложках / А. В. Табалов, В. М. Березин // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 3 (16). – С. 36–38.
15. Мешалкин А. Ю. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4 / А. Ю. Мешалкин, И. С. Андриеш, и др. // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48, №6. – С. 114–118.
16. Назаров В. В. Определение толщины и элементного состава покрытий рентгенфлюоресцентным методом / В. В. Назаров // Заводская лаборатория. – 1991. – № 9. – С. 27–29.
17. Блохин М. А. Определение толщин покрытий с помощью рентгеновского спектрометра КРФС-2 / М. А. Блохин, В. Ф. Волков // Заводская лаборатория. – 1961. – №9 (XXVII). – С. 1110–1111.
18. Карев В. Н. Определение толщины металлических фольг по изменению интенсивности характеристических лучей / В. Н. Карев, А. П. Ключарев, В. Н. Медяник // Заводская лаборатория. – 1962. – №12 (XXVIII). – С. 1449–1451.

Аннотация. *Я.Д. Король, Н.В. Сторожук. Кристаллические особенности напыленных слоев тяжелых металлов. Исследованы тонкие слои тяжелых металлов (Pb, Sn, Bi), нанесенных термовакuumным осаждением на подложки из монокристаллического кремния с различными параметрами шероховатости поверхности. Методами рентгеновской дифрактометрии и фотометодом с колебанием монокристалла подробно исследовано кристаллоструктурные особенности свинцовых слоев в зависимости от ряда параметров. Показано, что при напылении на полированную поверхность кремния свинцовый слой формирует очень острую текстуру в направлении $\langle 111 \rangle$, перпендикулярно к поверхности подложки – своеобразный «плоский монокристалл». При этом интенсивность дифракционного пика (111) имеет аномально высокую величину, сопоставимую с интенсивностью монокристаллического кварца. Напыление на шлифованную поверхность подложки приводит к формированию пленки, близкой к поликристаллическому состоянию. Сделан вывод о важной роли топологии поверхности в формировании «плоского монокристалла» при напылении свинца в вакууме.*

Исследована зависимость «монокристалличности» свинцового осадка от толщины напыленного слоя. Получен немонотонный характер изменения интенсивности основной дифракционной линии (111) осадка с увеличением толщины, предложено объяснение такой зависимости.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, дифрактограмма, термовакuumное напыление, тонкая пленка, интенсивность дифракционных максимумов, текстура.

Summary. *Ya.D. Korol, N.V. Storozhuk. Crystalline peculiarities of heavy metals sputtering layers. Thin layers of heavy metals (Pb, Sn, Bi), deposited by thermal vacuum deposition on a substrate of monocrystalline silicon with different surface roughness parameters, are studied. The crystal structure features of lead layers were studied by X-ray diffraction method and photomethod with monocrystal oscillations. It is shown that deposition of the lead layer on the polished surface of the silicon forms a very sharp texture in the <111> direction perpendicular to the substrate surface – a kind of "flat monocrystal". In this case the intensity of the diffraction peak (111) has the abnormally high value which is comparable with the intensity of the monocrystal quartz. Deposition on the polished surface of the substrate leads to formation of film close to the polycrystalline state. It is concluded that role of the surface topology very important at the formation of "flat monocrystal" during the lead deposition in a vacuum.*

The "monocrystalline" of lead sediment dependence on its thickness is studied. It is shown that the character of change the main diffraction line intensity (111) of the sediment thickness is nonmonotonic, the explanation of this dependence is proposed.

Keywords: X-ray analysis, diffractogram, thermovacuum deposition, thin film, the intensity of the diffraction peaks, texture.

Одержано редакцією 20/10/2014

Прийнято до друку 25/11/2014