

К вопросу о структурных зонах в вакуумных конденсатах

Н. И. Гречанюк, Е. В. Оноприенко*, В. Г. Гречанюк*,

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
*Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Украина, E-mail:
eltechnic@bk.ru

Проанализировано состояние вопроса о структурных зонах в вакуумных конденсатах. Показано, что при получении массивных конденсатов могут одновременно реализоваться как различные механизмы конденсации, так и типы рекристаллизационных процессов, протекающих при конденсации.

Ключевые слова: электронно-лучевое испарение, вакуумные конденсаты, структурные зоны.

Температура подложки является наиболее существенным параметром, определяющим особенности строения конденсированных слоев по сравнению с равновесными объектами. Ее изменение приводит как к количественным (размеры и степень ориентации кристаллитов, уровень дефектности), так и к качественным изменениям структуры конденсатов. К числу последних относятся скачкообразные изменения структурных характеристик материала конденсата в окрестности критических температур подложки, что позволяет выделять структурные зоны с существенно отличающимися свойствами.

Существование структурных зон конденсатов объясняется в рамках двух различных подходов. Согласно Палатнику и Комнику, в зависимости от температуры подложки реализуются различные механизмы конденсации [1, 2]. Мовчан и Демчишин объясняют наличие структурных зон как результат различных типов рекристаллизационных процессов, протекающих при конденсации [3]. При этом считается, что первая модель применима только к тонким пленкам, полученным с малыми скоростями конденсации (при термическом испарении и катодном распылении), а вторая модель реализуется в случае массивных конденсатов, получаемых высокоскоростными методами (электронно-лучевое и лазерное испарение).

Согласно Палатнику, в тонких пленках выявляются две критические температуры подложки Θ_1 и Θ_2 , равные $2/3$ и $1/3$ температуры плавления конденсируемого материала [1]. Считают, что существование этих температур обусловлено изменением механизмов конденсации. В пленках, полученных при температуре выше Θ_1 , конденсация протекает по механизму пар \rightarrow жидкость \rightarrow кристалл (ПЖК). На промежуточное образование жидкой фазы указывает каплеобразная форма кристаллитов, их жидкотекучесть на начальных стадиях конденсации и отсутствие текстуры; наличие жидкости подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями. В интервале температур Θ_2 — Θ_1 конденсация происходит по механизму пар \rightarrow кристалл (ПК). При этом образуются плоские кристаллы, имеющие четко выраженную преимущественную ориентацию относительно плоскости подложки. Для пленок, полученных при температуре менее Θ_2 , в работе [1] предполагается механизм ПЖК, на что указывает округлая форма частиц в конденсатах. Однако при электронно-микроскопическом исследовании не удалось подтвердить наличие жидких зародышей в пленках, полученных при $T_{\text{подл}} < \Theta_2$.

Более детальное рассмотрение структуры тонких пленок в монографии Комника показало, что различные механизмы конденсации реализуются вследствие проявления базовых размерных эффектов [2]. В результате понижения температуры плавления частиц при уменьшении их размеров критические зародыши в конденсатах с $T_{\text{подл}} > \Theta_1$ являются жидкими, а при $T_{\text{подл}} < \Theta_1$ — кристаллическими, что и обуславливает реализацию механизмов ПЖК ($T_{\text{подл}} > \Theta_1$) и ПК ($T_{\text{подл}} = \Theta_2 + \Theta_1$). В то же время высказывается сомнение относительно возможности реализации механизма ПЖК при $T_{\text{подл}} < \Theta_2$. На основании одинакового значения отношения Q/RT (Q — теплота конденсации) для различных материалов предполагается, что изменение структуры конденсатов при Θ_2 вызвано отсутствием условий для зарождения новых кристаллитов в процессе конденсации при $T_{\text{конд}} > \Theta_2$.

Мовчан и Демчишин при исследовании толстых (до 2 мм) конденсатов тугоплавких соединений, полученных методом электронно-лучевого испарения, установили существование трех характерных структурных зон, разделенных граничными температурами T_1 и T_2 , равными 0,22—0,26 и 0,45—0,5 температуры плавления конденсируемого материала [3]. В первой

структурной зоне ($T_{\text{подл}} < T_1$) поверхность конденсатов имеет характерную куполообразную структуру. В сечении материал конденсата первой зоны состоит из конусообразных кристаллитов, сочленение которых происходит без явно выраженных межкристаллитных границ. В окрестности температуры T_1 наблюдается переход к столбчатым кристаллитам второй структурной зоны, сопровождающийся уменьшением микротвердости и размеров кристаллитов. Рентгенографически в конденсатах второй зоны установлено наличие текстуры роста. При температурах подложки выше T_2 реализуется третья структурная зона, в которой образуются равноосные кристаллиты; при этом прочность и пластичность материала конденсата соответствуют значениям, характерным для рекристаллизованных массивных образцов.

Авторы работы [3] объясняют существование структурных зон различным характером рекристаллизационных процессов, протекающих при конденсации. В третьей зоне определяющее влияние на структуру конденсатов оказывают процессы объемной рекристаллизации. Во второй зоне наблюдается поверхностная рекристаллизация тонких слоев конденсата по мере их нарастания. В первой зоне рекристаллизационные процессы не получают развития; рост кристаллитов происходит за счет атомов, попадающих на поверхность из паровой фазы.

Таким образом, предложены две модели, с различных позиций объясняющие строение конденсатов. Однако анализ экспериментальных сведений, представленных в работах [1—3], свидетельствует о значительном подобии строения тонких пленок и массивных конденсатов. В обоих случаях выявлены три структурные зоны, причем характеристики конденсатов в соответствующих зонах аналогичны. Поэтому возможно сочетание двух описанных моделей конденсации.

Описание первой структурной зоны моделью Мовчана и Демчишина представляется вполне обоснованным. При низких температурах подложки адсорбированные из паровой фазы атомы обладают низкой диффузионной подвижностью, вследствие чего в конденсатах не получают развития рекристаллизационные процессы. Образовавшиеся на начальной стадии зародыши в дальнейшем растут за счет поступления атомов из паровой фазы. По мере роста кристаллитов их диаметр увеличивается, что обуславливает характерную конусообразную форму и округлую поверхность. При столкновении двух смежных кристаллитов происходит их срастание с образованием трудноразрешимых межкристаллитных границ. В то же время с описанием строения конденсатов в первой зоне моделью Палатника трудно согласиться. Переход механизма ПК второй зоны в механизм ПЖК первой зоны за счет понижения температуры подложки представляется весьма маловероятным, поскольку ни обосновать теоретически, ни подтвердить экспериментально образование жидкой фазы в этом случае не удастся. Единственный аргумент в пользу существования низкотемпературного механизма ПЖК (каплеобразная форма кристаллитов) легко объясним с точки зрения модели Мовчана—Демчишина, поскольку конусообразные кристаллиты первой зоны при наблюдении сверху подобны каплям. Что касается предложенного Комником объяснения существования критической температуры Θ_2 возможностью образования при $T_{\text{конд}} < \Theta_2$ новых зародышей в процессе конденсации, то данная закономерность не позволяет сделать каких-либо выводов относительно причин существования первой структурной зоны. В частности, требует объяснения механизм влияния вторичного зародышеобразования на формирование структуры конденсатов, что не было сделано в работе [2].

Во второй и третьей зонах, в отличие от первой, формирование структуры конденсатов сопровождается рекристаллизационными процессами. При этом, согласно модели Мовчана—Демчишина, отличие между первой и второй зонами вызвано протеканием в них процессов поверхностной и объемной рекристаллизации соответственно. В то же время в работе [2] весьма аргументированно показано, что во второй зоне критические зародыши являются кристаллическими, а в третьей — жидкими, обуславливая реализацию механизмов ПК и ПЖК. Детальное изучение показывает, что в таком случае различные модели конденсации не только не противоречат, но и взаимно дополняют друг друга, поскольку в работах [1, 2] рассматриваются начальные стадии конденсации и строение зародышей, а в работе [3] — процессы роста конденсатов и их структура.

Во второй структурной зоне критические зародыши являются кристаллическими. Поскольку диффузионная подвижность атомов при $T_{\text{подл}} > T_1$ достаточно велика, при столкновении двух смежных растущих островков происходит, в отличие от первой зоны, не срастание, а жидкоподобная коалесценция за счет поверхностной диффузии [4], что обеспечивает интенсивное протекание процессов поверхностной рекристаллизации. Образующиеся вследствие коалесценции кристаллиты обладают термодинамически наиболее выгодной ориентацией

относительно плоскости подложки, что приводит к появлению текстуры роста во второй зоне. Поскольку образовавшийся конденсат является базисом для последующих нарастающих слоев, формируются характерные столбчатые кристаллиты, размеры которых определяются интенсивностью протекания поверхностной диффузии, то есть температурой подложки. В связи с тем, что критические зародыши являются кристаллическими, объемная диффузия во второй зоне не получает развития.

В третьей зоне при конденсации происходит промежуточное образование жидкой фазы, вследствие чего определяющую роль при формировании конденсатов начинают играть процессы объемной рекристаллизации. При этом образуются равноосные кристаллиты, а по своим характеристикам конденсаты третьей зоны приближаются к материалам, полученным в равновесных условиях. При использовании исходных металлов технической чистоты в третьей зоне в резко неравновесных условиях одновременно образуются примесная и далекая от равновесной жидкая фаза из основных элементов, что способствует, во-первых, формированию слоистых структур, во-вторых, перекристаллизации через жидкую фазу основных элементов, приводящей к созданию композитной структуры слоев.

Таким образом, представления о механизмах ПК и ПЖК, изложенные в настоящей работе, позволяют дополнить модель Мовчана—Демчишина, объясняя причины протекания поверхностной и объемной рекристаллизации во второй и третьей структурных зонах. В связи с этим требует рассмотрения вопрос о значениях критических температур, разделяющих структурные зоны. В тонких пленках эти температуры составляют соответственно $1/3$ и $2/3$, а в толстых конденсатах — $0,22—0,26$ и $0,45—0,50$ температуры плавления конденсируемого материала. Для объяснения наблюдаемого отличия необходимо учесть, что в случае массивных конденсатов, получаемых с высокой скоростью, попадающие на подложку атомы имеют значительную кинетическую энергию. При этом адсорбированные атомы обладают большей подвижностью, вследствие чего рекристаллизационные процессы начинают протекать при более низких температурах, обуславливая меньшие значения критических температур в случае толстых вакуумных конденсатов.

Таким образом, структура конденсированных слоев независимо от способа получения и толщины пленок является подобной и может быть описана в рамках единого подхода, использующего модель Мовчана—Демчишина с привлечением представлений о различных механизмах конденсации.

1. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. И. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. — М.: Наука, 1972. — 320 с.
2. Комник Ю. Р. Физика металлических пленок. — М.: Атомиздат, 1979. — 264 с.
3. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. — 1969. — 28. — № 4. — С. 653—660.
4. *Технология тонких пленок*: (Справ.) / Под. ред. Р. Майссела, Л. Глэнга. — М.: Сов. радио, 1977. — Т. 1, 2.