

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РОСТ ПОР В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

С.В. Дукаров, С.И. Петрушенко, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

Приведены результаты исследования сквозной пористости в поликристаллических плёнках свинца, олова и индия, напыленных на аморфные углеродные подложки. Установлено, что нагрев плёнок вызывает экспоненциальное увеличение среднего размера сквозных пор и не приводит к увеличению их концентрации, которая практически не зависит от температуры вплоть до температуры плавления. Определена энергия активации поверхностной самодиффузии в плёнках этих металлов.

PACS: 98.55.-a

ВВЕДЕНИЕ

Исследования структурных и морфологических изменений, происходящих в тонкоплёночных системах при их нагреве и отжиге, представляют значительный интерес как для понимания фундаментальных диффузионных и релаксационных процессов, протекающих в этих системах, так и для решения разнообразных практических задач. Вследствие широкого использования плёнок в качестве различного рода защитных покрытий изучение сплошной пористости, возникающей при их формировании и термическом воздействии, имеет большое прикладное значение.

Исследования микроструктуры и пористости поликристаллических плёнок металлов имеют многолетнюю историю [1-4]. Как установлено в работе [4], определяющее влияние на структуру плёнок оказывает температура их конденсации. Согласно [4], если температура подложки (T), на которую выполняется конденсация, больше половины температуры плавления конденсируемого вещества (T_s), т. е. $T > 0,5T_s$, формируется структура, состоящая из достаточно крупных монокристаллитов, которые образуются диффузионным путём. При $T < 0,3T_s$ вакуумные конденсаты состоят из мелких куполообразных кристаллитов, имеющих блочное строение и поры по границам. В интервале $0,3T_s < T < 0,5T_s$ образуется столбчатая структура, процесс формирования которой обусловлен поверхностной самодиффузией. Согласно результатам работы [5], для плёнок, конденсированных на подложку при $T \sim 0,5T_s$, концентрация сквозных пор убывает с ростом толщины плёнки по нелинейному закону.

В настоящей работе исследованы процессы порообразования при нагреве и отжиге поликристаллических плёнок легкоплавких металлов различной толщины, конденсированных на аморфные углеродные подложки при комнатной температуре.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследований использовались сплошные поликристаллические плёнки свинца, олова и индия, толщиной 200...2000 нм, конденсированные на углеродный подслоя, который плохо смачивается расплавами изучаемых металлов. Благодаря этому существенно снижается взаимодействие металлической плёнки с материалом подложки,

а изучаемые плёнки в известной степени могут рассматриваться как свободные.

Эксперименты проводили в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. следующим образом. На прямоугольный стеклянный подложкодержатель путём испарения из вольтовой дуги конденсировалась аморфная углеродная плёнка толщиной около 20 нм, на которую из молибденового либо танталового испарителя наносился слой исследуемого металла требуемой толщины. Толщина плёнок определялась в процессе их осаждения с помощью кварцевого резонатора. После прекращения конденсации один конец подложкодержателя нагревался до температуры, превышающей температуру плавления исследуемого металла, а другой – поддерживался при комнатной температуре. В результате этого вдоль подложки устанавливался градиент температур, который контролировался при помощи нескольких хромель-алюмелевых термопар, прижатых к тыльной стороне подложкодержателя. С помощью такого метода можно в одном эксперименте, т. е. для плёнок, сформированных в одинаковых условиях, наблюдать на подложке набор состояний, соответствующих нагреву исследованных систем до различных температур и отжигу в течение одинакового времени [6, 7]. Полученные образцы охлаждались в вакууме до комнатной температуры, извлекались из вакуумной установки и затем исследовались при помощи растрового электронного микроскопа Jeol JSM-840.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали электронно-микроскопические исследования, полученные плёнки в разных частях подложки имеют различную морфологию. В области подложки, температура которой превышала равновесную температуру плавления изучаемого металла, плёнка представляла собой отдельные сферические закристаллизовавшиеся капли. Ниже температуры плавления плёнка оставалась сплошной поликристаллической. В этой области в результате процессов конденсации образовывались сквозные поры, площадь которых изменялась в процессе нагрева и отжига. Поскольку температуры плавления индия, олова и свинца составляют 429,3; 505 и 600,6 К соответственно, а конденсация выполнялась на подложку, имеющую комнатную температуру (293 К), для изучаемых плёнок согласно [4] харак-

терно формирование крупнокристаллитной и столбчатой структур.

Для количественного изучения электронно-микроскопических изображений изучаемых плёнок была разработана компьютерная программа, позволяющая определять размеры пор, кристаллитов, а также коэффициент заполнения подложки плёнкой. На электронно-микроскопических сним-

ках (рис. 1) плёнок металлов, напыленных на углеродную подложку, видно, что при переходе в область, соответствующую меньшим температурам, наблюдаются поры меньших размеров, и возрастает коэффициент заполнения пленкой подложки. Результаты измерений средней площади пор и степени заполнения подложки в зависимости от ее температуры показаны на рис. 2.

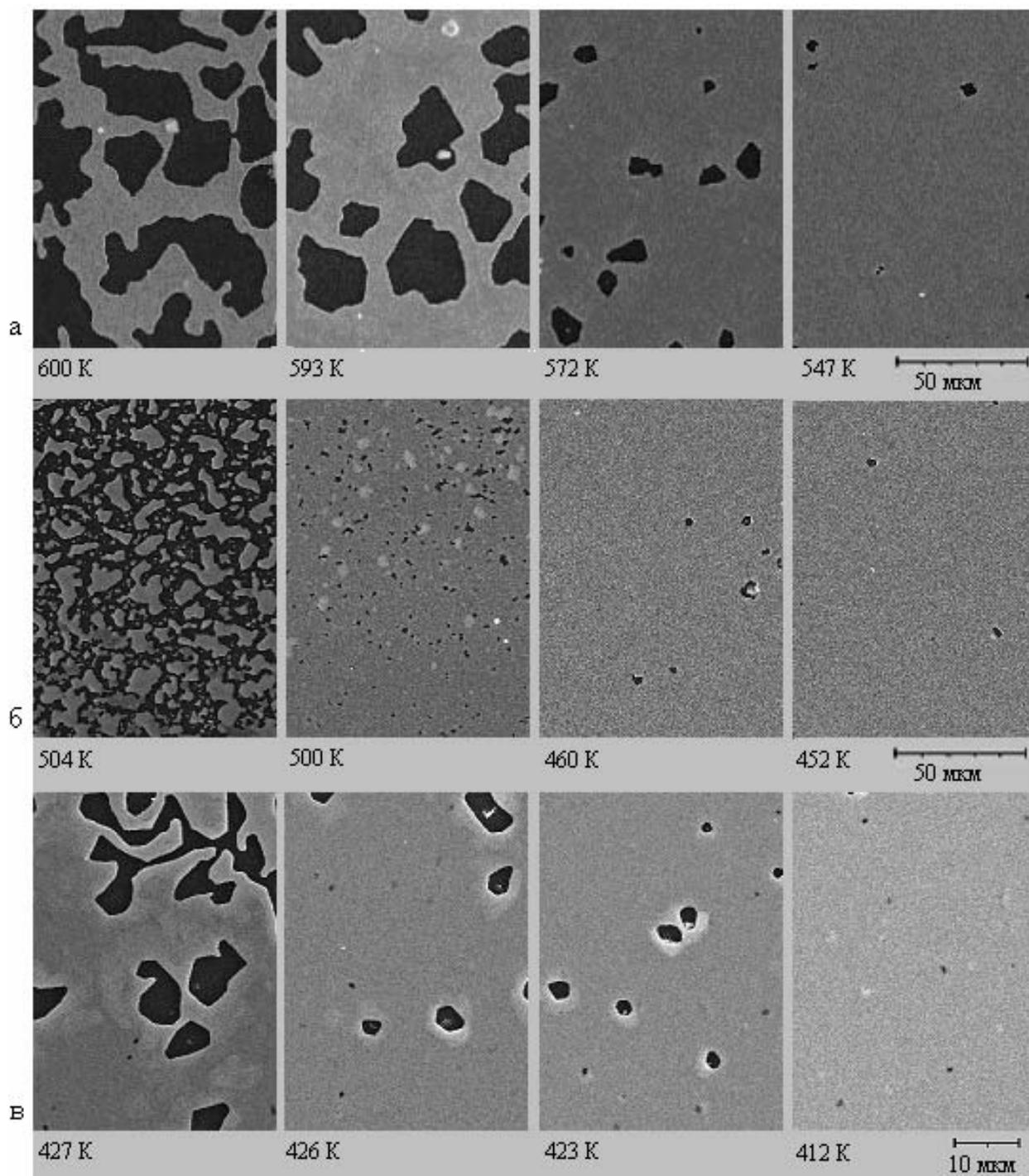


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки плёнок свинца (а), олова (б) и индия (в), соответствующие различным температурам (указаны под снимками)

Из приведенных графиков видно, что выше температуры плавления, т. е. в области, в которой плёнка полностью расплавлена, степень заполнения подложки плёнкой стремится к небольшому постоянному значению (степень заполнения для полностью расплавленных плёнок свинца и индия составляет примерно 6%, олова – 12%). По мере смещения в область меньших температур степень заполнения подложки плёнкой увеличивается, а средний размер пор уменьшается по экспоненциальному закону.

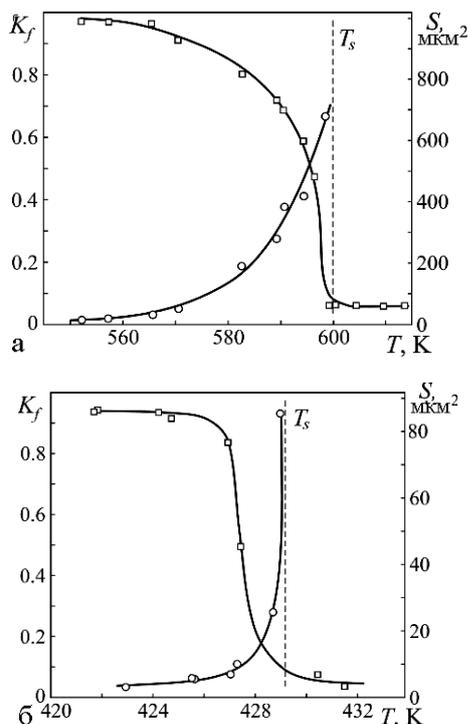


Рис. 2. Зависимость коэффициента заполнения подложки (□) и средней площади (○) пор от температуры для плёнок свинца (а) и индия (б)

Зависимость среднего размера пор от температуры в координатах $\ln(R) - 1/T$ для всех изученных металлов имеет линейный характер (рис. 3).

Согласно [1, 8] кинетика роста пор определяется поверхностной самодиффузией и описывается выражением:

$$\ln(R) = \ln \frac{2D_0 \frac{\mu\sigma}{L} e^{\frac{E_a}{kT}} t\Omega}{h^2 kT} = \frac{E_a}{kT} + \ln \frac{2D_0 \frac{\mu\sigma}{L} t\Omega}{h^2 kT}, \quad (1)$$

где R – радиус поры; D_0 – коэффициент поверхностной самодиффузии; L – средний характерный размер кристаллитов, окружающих пору; t – время отжига; σ – удельная поверхностная энергия; Ω – атомный объём; μ – ширина граничного слоя; E_a – энергия активации поверхностной самодиффузии; k – постоянная Больцмана; T – температура; h – толщина плёнки.

В [8] показано, что в интересующем нас интервале температур можно пренебречь температурной зависимостью второго члена уравнения (1) и считать его постоянным. Тогда энергия активации поверхностной самодиффузии может быть определена из выражения:

$$E_a = \alpha k, \quad (2)$$

где α – тангенс угла наклона графика Аррениуса (см. рис. 3).

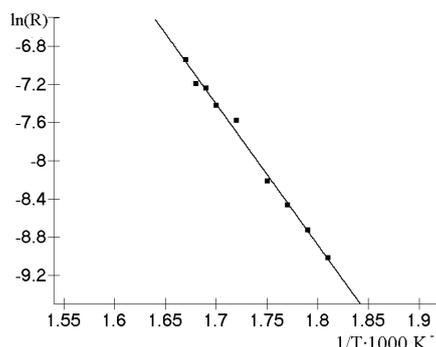


Рис. 3. Зависимость логарифма среднего размера поры от обратной температуры в плёнках свинца

Определённые таким способом значения энергии активации поверхностной самодиффузии составляют 1,22; 1,62 и 1,7 эВ для свинца, олова и индия соответственно.

В литературе встречаются следующие значения энергии активации объёмной самодиффузии: 1,11; 1,07 и 0,6 эВ для свинца, олова и индия соответственно. Так как обычно энергия активации поверхностной самодиффузии больше объёмной на 20...50%, и с учётом возрастания энергии активации самодиффузии при приближении к температуре плавления металла [9], полученные значения представляются разумными.

Процессы поверхностной самодиффузии, обеспечивающей рост пор, приводят к оттоку вещества из растущей поры на её границу, формированию вокруг растущих пор наростов металла и способствуют округлению поверхностей, ограничивающих поры. Это хорошо видно на электронно-микроскопических снимках, снятых под острым углом к плоскости подложки (рис. 4).

Исследования зависимости плотности пор, т. е. их количества на единицу площади плёнки, от температуры, показали, что, несмотря на увеличение среднего размера пор с температурой, их плотность при этом, практически, не меняется. Вместе с тем, наблюдается сильная зависимость плотности пор от толщины изучаемых плёнок, а именно, её возрастание с уменьшением толщины (рис. 5). Это согласуется с моделью, предложенной в работах [10-12], согласно которой для достаточно толстых плёнок плотность пор падает с ростом толщины по закону $\approx h^2 e^{-Bh}$ (B – постоянная).

Такой характер поведения плотности пор в зависимости от температуры отжига свидетельствует о том, что наблюдаемые нами поры не образуются непосредственно во время нагрева и отжига плёнки, а возникают в ней в процессе напыления [13], причём их количество возрастает с уменьшением толщины. Это согласуется с результатами работ [14-17], авторами которых проведено исследование формирования пористости в осаждаемых плёнках. В наших экспериментах средние значения плотности кристаллитов в исследованных плёнках свинца на-

ходятся в интервале $(4,5...7,7) \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$. Среднее значение отношения плотности пор к плотности кристаллитов для плёнок свинца составляет около 0,015, т. е. зародыши пор возникают только у 1,5% кристаллитов. В процессе нагрева образовавшиеся во время напыления поры лишь увеличиваются в размерах.

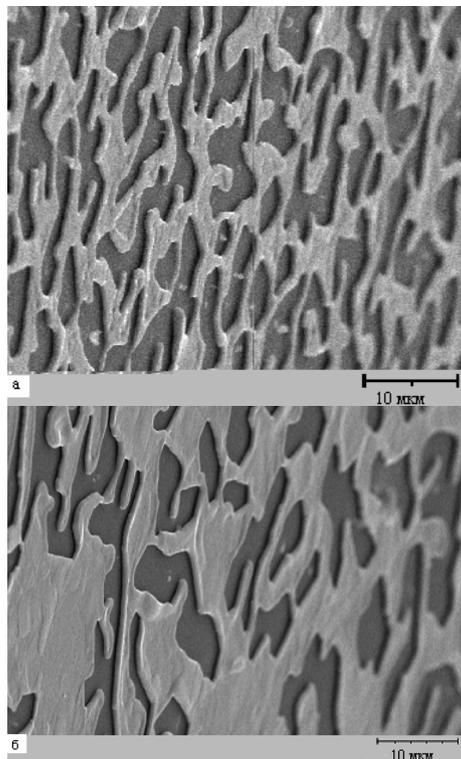


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки плёнок In (а) и Pb (б). Угол наклона подложки 60°

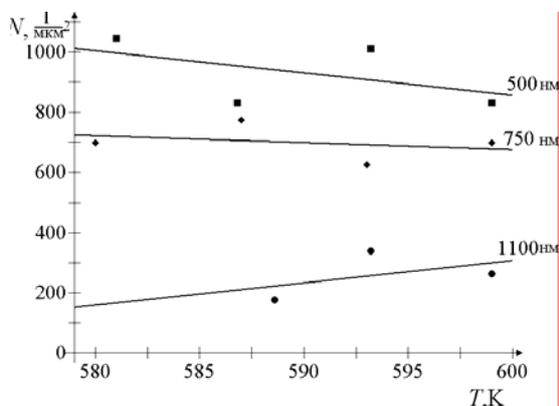


Рис. 5. Зависимость плотности пор от температуры для плёнок свинца различной толщины (указана на графике)

Зародыши пор образуются в местах скопления большого количества межзёрненных границ, которыми обычно являются тройные стыки зёрен. Из очевидных геометрических соображений следует, что число тройных стыков в случае монокристаллических по толщине плёнок, состоящих из гексагонально-упакованных в плоскости кристаллитов, в два раза превышает число зёрен. Таким образом, поры в исследованных плёнках Pb/C возникают лишь около 0,75% тройных стыков. Это, по-видимому, связано с

тем, что согласно [1] зародышами пор могут быть только тройные стыки, которые образованы зёрнами, имеющими высокую степень взаимной разориентировки и связанную с ней значительную избыточную энергию.

Низкая степень объединения пор при температурах подложки, близких к температуре плавления массивных образцов, свидетельствует об обеднении межпорового пространства вакансиями, концентрация которых определяет динамику движения пор. Хорошими стоками для вакансий служат растущие поры, рост которых и обуславливается вакансиями, в результате чего существенно замедляется объединение пор, и поры приобретают неправильную, изломанную форму (см. рис. 1). Это также хорошо видно на рис. 4, на котором участок плёнки, соответствующий предплавленной области, снят под углом 60° .

ВЫВОДЫ

В работе определена энергия активации поверхностной самодиффузии для плёнок свинца, олова и индия. Установлено, что нагрев и отжиг образцов не приводит к возрастанию концентрации сквозных пор, а лишь увеличивает их средний размер. Показано, что вследствие обеднения межпорового пространства вакансиями, хорошими стоками для которых являются растущие поры, в сплошных поликристаллических плёнках свинца толщиной более 500 нм объединение пор, практически, не наблюдается вплоть до температур плавления.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Л.С. Палатник, П.Г. Черемской, М.Я. Фукс. *Поры в плёнках*. М.: «Энергоатомиздат», 1982, 216 с.
2. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок*. М.: «Наука», 1972, 320 с.
3. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. *Поры в твёрдом теле*. М.: «Энергоатомиздат», 1990, 375 с.
4. Б.А. Мовчан, А.В. Демчишин. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // *Физика металлов и металловедение*. 1969, т. 28, №4, с. 654-660.
5. С.А. Леонов, В.А. Белоус, В.М. Хороших. Антикоррозионные свойства покрытий на основе алюминия и его окислов, осаждаемых из сепарированных потоков плазмы вакуумной дуги // *Труды III Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование» ISTV*. Харьков, 1999, т. 3, с. 25-28.
6. С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов. Особенности плавления металлических пленок на несмачиваемых поверхностях // *Вестник Харьковского национального университета. Серия «Физика»*. 2009, №865, с. 77-80.
7. Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках*. Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004, 276 с.

8. В.Н. Сухов, С.В. Дукаров, И.Г. Чурилов, С.И. Петрушенко, А.В. Павлов. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца и висмута на аморфной углеродной подложке // *Вестник Харьковского национального университета. Серия «Физика»*. 2011, №965, с. 69-73.

9. А.А. Лбов. Применение радиоактивных изотопов для изучения диффузии в твёрдых телах // *Успехи физических наук*. 1950, т. 42, в. 3, с. 409-432.

10. Л.Н. Ларииков, В.И. Исайчев. *Структура и свойства металлов и сплавов. Диффузия в металлах и сплавах*. Киев: «Наукова думка», 1987, 512 с.

11. Г.А. Куров, Э.А. Жильков. *Технология плёнок и ГИС*. М.: МИЭТ, ч. 2, 1974, с. 302.

12. Г.А. Куров, Э.А. Жильков, В.М. Дубодел. Кинетика образования сквозных макроскопических пор в тонких плёнках и пленочных структурах // *Физика твёрдого тела*. 1974, т. 16, №10, с. 2873-2878.

13. Г.А. Куров, Э.А. Жильков, В.М. Дубодел. Макроскопические дефекты в тонких металлических пленках // *Доклады академии наук СССР*. 1974, т. 219, №3, с. 582-585.

14. И.Г. Марченко. Образование наноструктуры тонких пленок меди при низкотемпературном осаждении // *Вестник Харьковского национального университета. Серия «Ядра, частицы, поля»*. 2006, №710, с. 73-78.

15. К.Н. Muller. Ion-beam-induced epitaxial vapor-phase growth: A molecular-dynamics study // *Phys. Rev. B*. 1987, v. 35, p. 7906-7913.

16. R.W. Smith, D.J. Srolovitz. Void formation during film growth: A molecular dynamics simulation study // *J. Appl. Phys.* 1966, v. 79(3), p. 1448-1457.

17. E.F.C. Haddeman, B.S. Bunnik, and B.J. Thijsse. Thin film growth and ion-beam modification: MD simulations going beyond simple systems // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2000, p. 103-106.

Статья поступила в редакцию 20.11.2013 г.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА РІСТ ПОР У ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКАХ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ

С.В. Дукаров, С.І. Петрушенко, В.М. Сухов, І.Г. Чурилов

Наведено результати дослідження наскрізної пористості в полікристалічних плівках свинцю, олова та індію, що напилені на аморфні вуглецеві підкладки. Встановлено, що нагрівання плівок викликає експоненційне зростання середнього розміру пор та не призводить до збільшення їх концентрації, яка залишається незмінною майже до температури плавлення. Визначено енергію активації поверхневої самодифузії в плівках цих металів.

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE PORES GROWTH IN THE POLYCRYSTALLINE FILMS OF FUSIBLE METALS

S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov

The paper presents the results of study through porosity in polycrystalline films of lead, tin and indium deposited on amorphous carbon substrate. It is established that the heating of film exponentially increases of the average size of through pores and do not leads to an increase of their concentration, which is practically independent of the temperature until to the melting point. We have determined the activation energy of the surface self in the films of these metals.