

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

С. Н. Салтыков, А. А. Максименко, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.09.2009 г.

Аннотация. Изучено формирование пленок меди на кремниевой подложке и осуществлено сопоставление их характеристик с таковыми пленок железа. Показано, что при напылении медь кристаллизуется в виде смеси двух кристаллографически различных модификаций с объемноцентрированной кубической ячейкой. В ходе фотонного отжига осуществляется полная трансформация решетки одной из модификаций в другую с уменьшением межплоскостного расстояния. Определены кристаллографические характеристики модификаций пленок меди до и после отжига. Показано, что зерна-кристаллиты в структуре пленки после отжига объединяются в крупные образования на участках, отвечающих исходной кристаллографической модификации до отжига.

Ключевые слова: медь, железо, пленка, структура, кристаллит, отжиг, ячейка.

Abstract. The forming of copper films on silicon substrate is researched and matching of their characteristics relative to iron is carried out. It is shown that during sputtering the copper is crystallized as two different modifications in cubic centrosymmetrical cell. During photon annealing the complete transformation of cell is proceed and cleavage spacing is decreased. Crystallographic parameters of copper films modifications are determined before and after annealing. It is shown that the grains in film structure after annealing is combined to large formations on areas which correspond to initial crystallographic modification before annealing.

Keywords: copper, iron, film, structure, crystallite, photon annealing, cell.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной металлофизики является механизм взаимодействия двух или нескольких металлов и их взаимное влияние на физико-химические и механические свойства сплава [1]. Так, легирование железоуглеродистых сплавов некоторыми металлами приводит либо к обогащению отдельных фазовых и структурных составляющих легирующим элементом, либо к выделению вторичных фаз на межзеренных или межфазных границах, что определяет механические и физико-химические свойства сплавов. Общеизвестно, что введение меди в небольших количествах в решетку ферритной составляющей сталей приводит к изменению температурного интервала аустенитно-перлитного перехода, определяющего свойства ферритной и перлитной составляющих, а также закалочных структур [2]. Однако четкий физико-химический механизм взаимодействия меди и железа на уровне кристаллической решетки в настоящее время отсутствует. Изучение системы Fe—Cu в тонкопленочном состоянии позволит полностью исключить влияние «третьих» элементов, неизбежно

присутствующих в макрообъекте, таких как углерод, растворяющийся в ОЦК-решетке железа без изменения ее параметров. Ранее [3] нами было изучено строение пленок железа и показано его формирование в двух кристаллографических модификациях. Целью настоящей работы является исследование особенностей строения пленок меди на кремниевой подложке в сравнении с исследованными пленками железа [3].

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленку меди наносили на плоскость (111) кремниевой подложки магнетронным напылением в вакууме [4] при остаточном давлении в камере не более $3 \cdot 10^{-3}$ Па с возбуждением разряда при напряжении 620 В и токе 0,23 А. Содержание примесей в медной мишени не превышало 0,01 ат.%. Химическую чистоту полученных пленок контролировали по результатам рентгено-люминесцентного анализа (прибор СУР-01 «Реном») на медном излучении. Часть образцов подвергали последующему фотонному отжигу при температуре 500°С в течение 1 часа для гомогенизации микроструктуры. Последнюю изучали методом рентгено-фазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA (медное излучение,

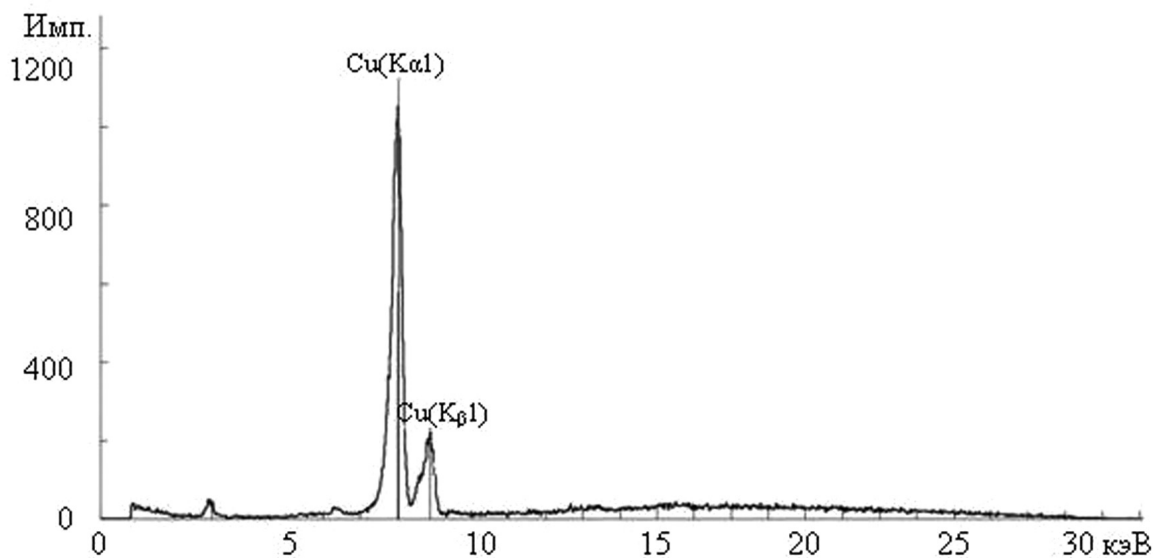


Рис. 1. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа пленки Cu—Si (111)

$\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$) с анализом результатов на основе стандартной базы данных ICDD [5]. Для исследования скола пленки применяли растровую электронную микроскопию (прибор JSM-6380 LV), а топографию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии (микроскоп Solver P47 Pro) с определением среднего диаметра зерна методом секущих.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Представленный на рис. 1 рентгено-люминесцентный спектр полученных пленок меди содержит все линии, характерные для меди ($K\alpha 1$, $K\beta 1$, Cu_{esc}) и подтверждает химическую чистоту пленок. Дифрактограммы пленок меди как до, так и после фотонного отжига (рис. 2 кривая 1) содержат по три рефлекса, два из которых лежат в интервале углов 2θ от 42° до 44° . Анализ базы дифрактометрических данных ICDD по меди свидетельствует, что последняя существует в нескольких кристаллографических модификациях, дающих рефлексы, отвечающие различным значениям межплоскостного расстояния. Однако в указанном диапазоне углов 2θ все эти модификации содержат только один рефлекс, тогда как полученная пленка без фотонного отжига (рис. 2 кривая 2) содержит два четко выраженных рефлекса на значениях углов, представленных в табл. 1. Это позволяет утверждать, что в действительности пленка представляет смесь двух кристаллографических модификаций, которые в настоящей работе обозначены как Cu^1 и Cu^2 . Обе модификации принадлежат группе симметрии $Fm\text{-}3m$ и имеют объемноцентрированную кубиче-

скую ячейку с параметром, различающимся примерно на $0,03 \text{ \AA}$. Аналогичную картину наблюдали ранее на пленках железа, также состоящих из двух модификаций. Однако в отличие от пленок железа плоскость, соответствующая полученным рефлексам на медной пленке, имеет кристаллографические индексы (111), что отвечает ее сопряжению с исходной ориентировкой плоскости кремниевой подложки, тогда как таковой плоскостью железа являлась плоскость (100) [3]. Кроме того, на дифрактограмме медной пленки имеется дополнительный слабый рефлекс от плоскости (200), местоположение которого соответствует модификации Cu^1 , в то время, как вторичные рефлексы на дифрактограммах пленок железа отсутствовали, что свидетельствует о ее большей текстурированности.

Микрофотография скола пленки (рис. 3а) свидетельствует о ее внешней однородности. Результаты изучения топографии поверхности обнаруживают мелкозернистую структуру пленки, визуализированную в виде 3d-изображения на рис. 4а. На основе профиля поверхности (рис. 4д) определен средний диаметр зерна, значения которого представлены в табл. 1. Следует отметить, что в аналогичных условиях пленка железа имела блочное линейное строение [3], что свидетельствует о более выраженном наследственном влиянии подложки на микроструктуру пленки железа, чем меди.

Фотонный отжиг пленки приводит к тому, что на дифрактограмме медной пленки (рис. 2 кривая 2) остается только один рефлекс, отвечающий модификации Cu^2 . Кроме того, происходит смещение рефлекса плоскости (200) к межплоскостному рас-

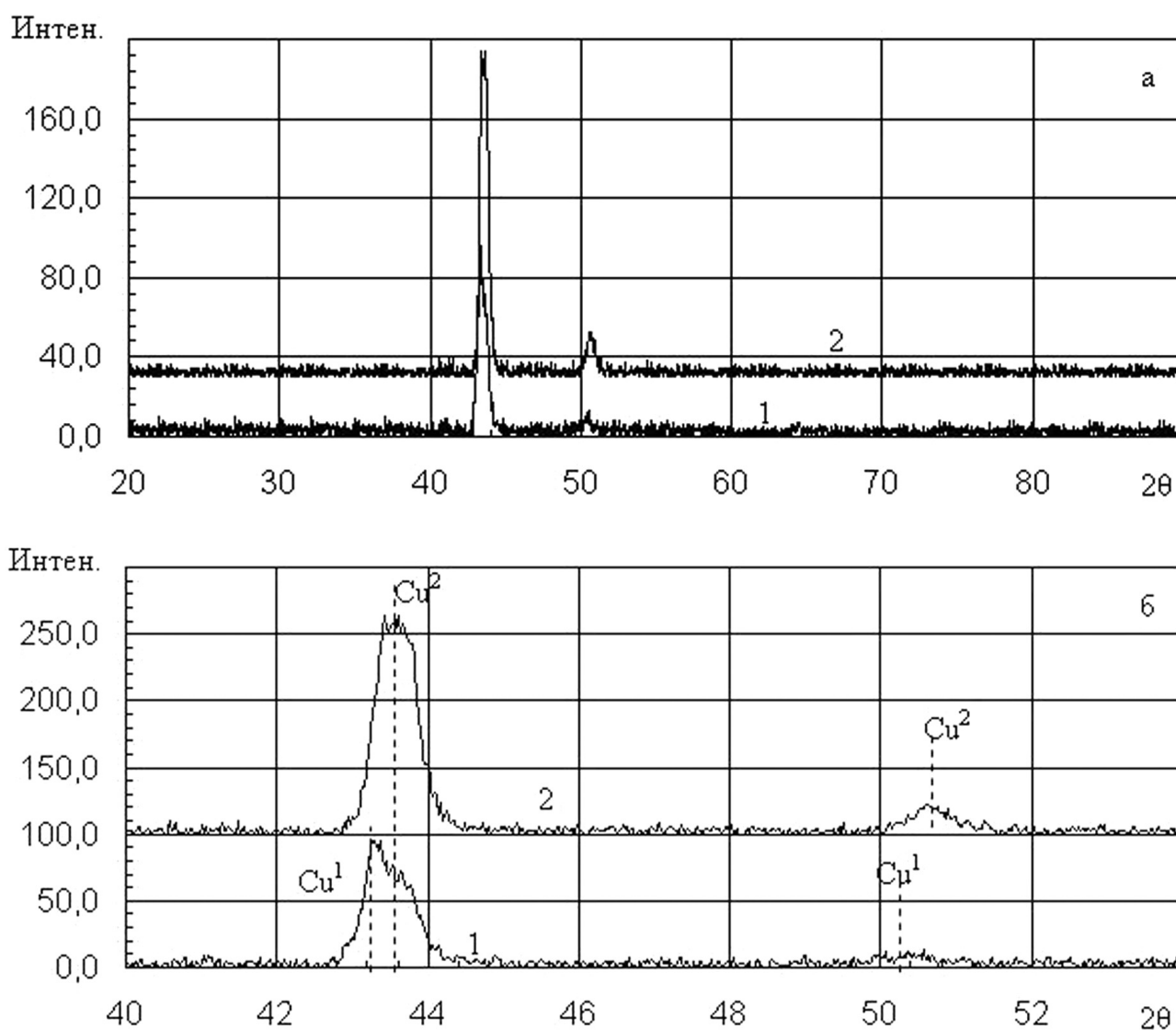


Рис. 2. Дифрактограммы (а) пленок Cu-Si (111) до (1) и после (2) фотонного отжига (500° С, 1 час) и их фрагмент (б)

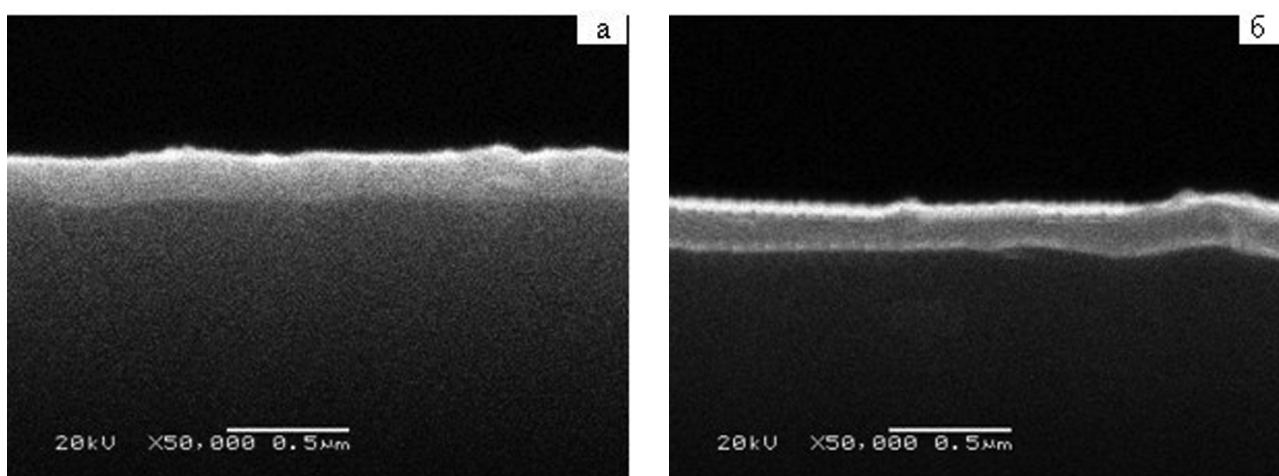


Рис. 3. Электронные микрофотографии скола пленки меди до (а) и после (б) фотонного отжига

стоянию, отвечающему Cu^2 . Это означает, что в ходе отжига решетка Cu^1 полностью трансформируется в Cu^2 с уменьшением межплоскостного расстояния и параметра ячейки. В пленках железа также наблюдали схожую трансформацию решетки, однако, в отличие от медной пленки, после отжига смесь модификаций сохранялась [3], тогда как пленка меди представлена только одной модификацией. Скол пленки меди после отжига (рис. 3б), также как и в исходном состоянии является вполне однородным. Однако топография по-

верхности, визуализированная в 3d-виде (рис. 4б), свидетельствует, что на фоне исходной мелкозернистой структуры появляются довольно крупные зеренные образования, что не было отмечено на пленках железа [3]. Поскольку их формирование сопровождается трансформацией решетки Cu^1 в Cu^2 , а исходная структура представляет смесь двух модификаций, можно полагать, что участки поверхности, содержащие указанные образования, соответствовали модификации Cu^1 до отжига, а реализация перехода $\text{Cu}^1 \rightarrow \text{Cu}^2$ приводит к укрупнению

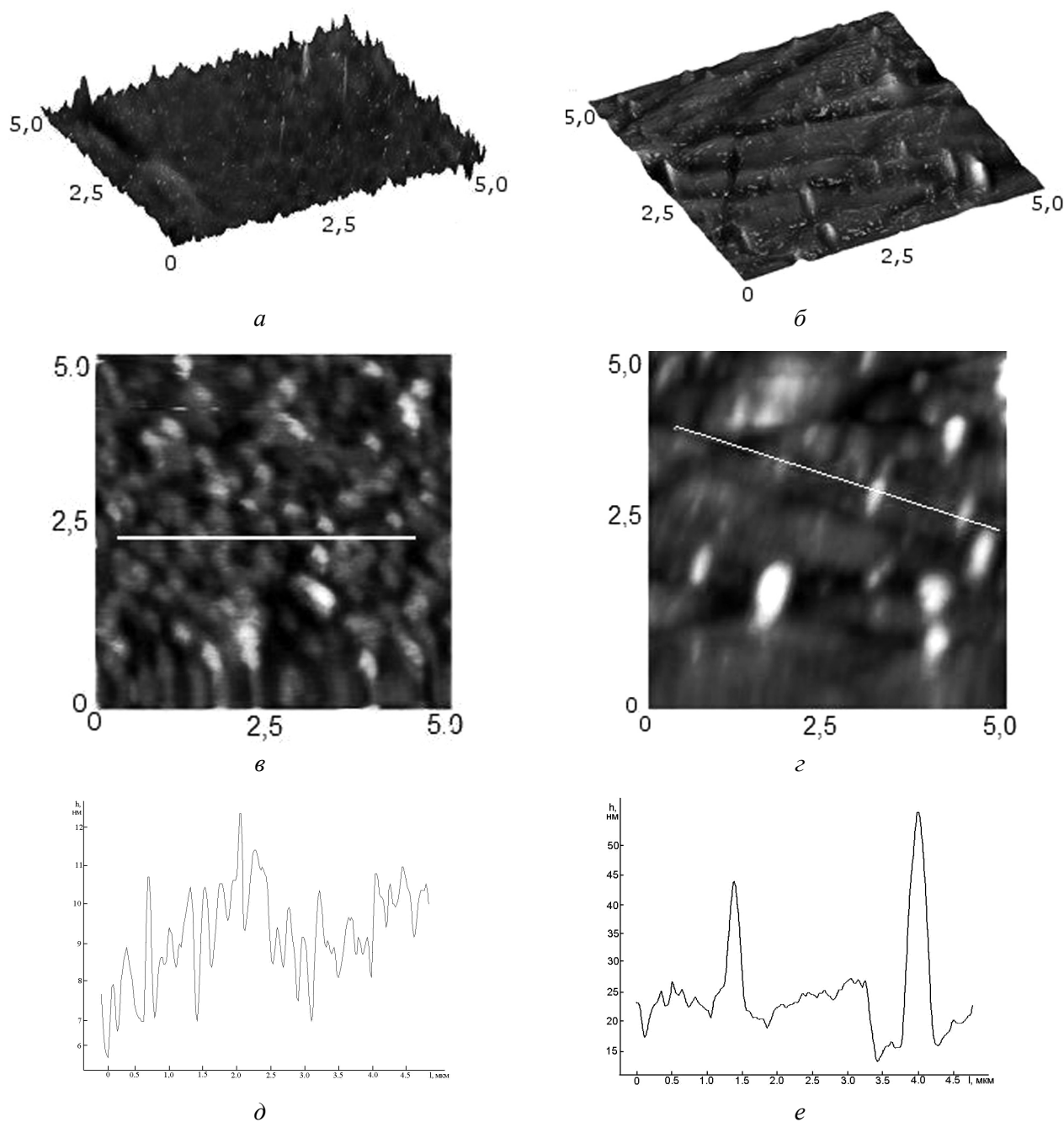


Рис. 4. 3d-изображения (а, б), топография (в, г) и профили (д, е) поверхности вдоль секущих пленки Cu-Si (111) без (а, в, д) и после (б, г, е) фотонного отжига. Разрешение 5×5 мкм

Кристаллографические¹ и геометрические² характеристики микроструктуры пленок меди до и после фотонного отжига

Условия обработки пленки	Основной рефлекс на дифрактограмме, 2θ , °	Межплоскостное расстояние, А	Индексы плоскости $h : k : l$	Группа симметрии, тип и параметр ячейки, А	Диаметр зерна, нм
без отжига	43,1903 (Cu ¹)	2,09289	111	$Fm-3m$, ОЦК, $a = 3,625$	100—150
	43,4716 (Cu ²)	2,08000	111	$Fm-3m$, ОЦК, $a = 3,597$	
	50,2991 (Cu ¹)	1,81250	200	$Fm-3m$, ОЦК, $a = 3,625$	
фотонный отжиг	43,4716 (Cu ²)	2,08000	111	$Fm-3m$, ОЦК, $a = 3,597$	200—300
	50,6730 (Cu ²)	1,80000	200	$Fm-3m$, ОЦК, $a = 3,597$	

¹ — результаты проанализированы на основе дифрактометрической базы данных ICDD; ² — диаметр зерен определен на основе результатов атомно-силовой микроскопии.

зерен, средний диаметр которых представлен в табл. 1 и определен на основании анализа профиля поверхности (рис. 4е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что пленка меди, полученная магнетронным напылением на кремниевой подложке, представляет смесь двух кристаллографических модификаций Cu¹ и Cu², принадлежащих одной группе симметрии и отличающихся параметром ячейки. Фотонный отжиг пленок приводит к реализации процесса трансформации одной модификации в другую с уменьшением межплоскостного расстояния и параметра ячейки. После отжига пленка состоит только из одной кристаллографической модификации меди.

Микроструктура пленок меди без отжига является однородной и мелкозернистой, а после отжига на мелкозернистом поле формируются крупные образования, соответствующие участкам исходной модификации Cu¹, трансформирующейся в ходе отжига в модификацию Cu².

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов в 2-х книгах. Кн. 1. — М.: Мир. 1977. — 420 с.
2. Ляхтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. — М.: Металлургия. 1993. — 448с.
3. Салтыков С.Н., Харин А.Н., Ховив А.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т.11. №2. С. 147—151.
4. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. — М.: Радио и связь. 1982. — 72 с.
5. PDF-2/Release 2007 RDB 2.0704.

Салтыков Сергей Николаевич — докторант Воронежского государственного университета, доцент Липецкого государственного технического университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Максименко Александр Александрович — с.н.с. Технопарк Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Ховив Александр Михайлович — профессор, первый проректор, Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208289, e-mail khoviv@mail.vsu.ru

Saltykov Sergey N. — person working for doctor's degree of Voronezh State University, associate professor of Lipetsk State Technical University; tel.: (4732) 276303, e-mail: saltsn@lipetsk.ru

Maksimenko Aleksander A. — research assistant of Voronezh State University; tel.: (4732) 276303, e-mail: maximencoalex@mail.ru

Khoviv Alexander M. — the first pro-rector, professor Voronezh State University; tel.: (4732) 208289, e-mail khoviv@mail.vsu.ru