

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

А. И. ШЛЯНКЕВИЧ, Г. К. АБРАМЯН

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВА
 Cu—Ti ВАКУУМНЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Тонкие пленки металлов и сплавов находят все большее применение в целом ряде областей техники: в микрорадиоэлектронике, в электротехнике при создании новых контактных материалов, в материаловедении для создания композитных материалов, в качестве декоративных и защитных покрытий и др. Кроме того, тонкие пленки являются удобными объектами для металлофизических исследований с помощью таких современных методов, как электронная микроскопия и электронография.

Одним из наиболее распространенных методов получения тонких пленок металлов является вакуумное напыление. Получение этим способом сплавов заданного состава является весьма сложной задачей, так как при испарении массивного образца за счет разных парциальных давлений, а следовательно, разных скоростей испарения происходит частичное или полное фракционирование сплава. Поэтому использование вакуумного испарения сплава для получения пленок заданного состава ограничено небольшим количеством сплавов, не подверженных нежелательному разложению на компоненты в процессе испарения (например, Al—Cu, Sn, Cu нихром, хромель [1]). Для получения пленок сплавов, компоненты которых имеют сильно различающиеся давления паров, может быть применен метод одновременного испарения компонент из отдельных испарителей [2]. Однако, для обеспечения заданного сплава необходимо контролировать условия напыления, поддерживая в течение всего процесса требуемое соотношение атомов компонентов в потоке, падающем на поверхность осаждения. В настоящей работе изучалась возможность получения указанным способом тонких пленок сплава Cu—Ti.

1. Для получения двухкомпонентного сплава с весовым соотношением компонентов P_1 и P_2 необходимо знать соответствующие скорости конденсации v_{k_1} и v_{k_2} на поверхности осаждения:

$$v_{k_1} = \frac{P_1}{t_1} \quad \text{и} \quad v_{k_2} = \frac{P_2}{t_2}, \quad (1)$$

где t — время испарения.

Очевидно, что однородной по составу пленка будет при выполнении двух условий: $v_k = \text{const}$; $t_1 = t_2$.

Из второго условия следует, что

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_k}{v_{k1}} \quad (2)$$

Скорость конденсации, т. е. вес конденсирующегося за единицу времени вещества, зависит от скорости испарения v_{k1} , от площади конденсирующей поверхности S и ее расстояния до испарителя R , а также от коэффициента конденсации α .

Нетрудно показать, что эта зависимость выражается формулой

$$v_k = \frac{v_{k1} \cdot S \cdot \alpha}{4\pi \cdot R^2} \quad (3)$$

в предположении, что точечный испаритель со сферической эмиссионной характеристикой удален от поверхности конденсации на расстоянии, значительно превышающее линейные размеры пленки.

Подставляя (3) в (2) и считая $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, имеем:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_{k1}}{v_{k2}} \cdot \frac{R_2^2}{R_1^2} \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что состав сплава может регулироваться изменением как скорости испарения, так и расстояния между испарителем и конденсатом. Имеющиеся в литературе данные по скоростям испарения различных веществ в вакууме не могут быть непосредственно использованы для расчета по формуле (4), так как они относятся, как правило, к единице поверхности испаряемого вещества, которое в процессе испарения непрерывно изменяется. Кроме того, отсутствуют достаточно надежные сведения по температурной зависимости скоростей испарения, что не позволяет изменять заданным образом эту величину. В связи с этим нами было проведено экспериментальное определение скоростей испарения для меди и титана и исследована их зависимость от температуры испарения.

2. В качестве исходных материалов был использован подвидный титан и медь марки МО. Медь и титан испарялись из конических испарителей, изготовленных из вольфрамовой проволоки 0,5 мм, при давлении $5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В качестве поверхности конденсации служили обезжиренные покровные стекла размером 22×22 мм. Вес напыленной пленки P определялся по разности весов до и после напыления на микроаналитических весах ВМ-1 с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г. Температура испарителя определялась оптическим пирометром ОИПир-09. По известному весу пленки и времени испарения рассчитывалась скорость конденсации v_k , которая по (3) затем пересчитывалась в скорость испарения. В связи с тем, что конический испаритель не является точечным и его эмиссионная характеристика отличается от сферической [3], полученное по формуле (3) значение v_{k1} является условным, приведенным к условиям точечного испарителя. Величина приведенной скорости v_k характеризует скорость испарения

из точечного испарителя, который, находясь на расстоянии R от конденсата, обеспечивает ту же скорость конденсации, что и реализуемая в данных экспериментальных условиях.

Графический анализ полученных зависимостей $V_n = f(T)$ показал, что они достаточно точно аппроксимируются уравнением типа

$$V_n = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right).$$

Для меди $A = 4,08 \cdot 10^{-2}$ г/сек; $B = 9600$ К;

для титана $A = 1,7 \cdot 10^3$ г/сек; $B = 51800$ К.

Полученные данные были использованы для напыления медно-титанового сплава с 5% титана по весу. Испарение меди велось при температуре 1920° С ($V_n = 5,97 \cdot 10^{-1}$ г/сек); испарение титана — при 2050° С ($V_n = 0,28 \cdot 10^{-1}$ г/сек). Время испарения составляло 16 сек. при этом образовывалась пленка толщиной порядка 150 Å. Напыленные на угольную подложку пленки исследовались с помощью электронного микроскопа ПЕМ-6А в режиме дифракции и изображения. В качестве эталона, необходимого для надежного определения параметра кристаллической решетки сплава, использовалась медь, напыленная в тех же условиях на угольную подложку.

3. Как видно из приведенной на рис. 1 электронной микрофотографии, пленка сплава имеет мелкокристаллическую структуру и соответствующая ей электронограмма (рис. 2) имеет вид четких Де-



Рис. 1. Электронная микрофотография напыленной пленки сплава $\text{Cu}-5\%$ Ti $\times 13000$.

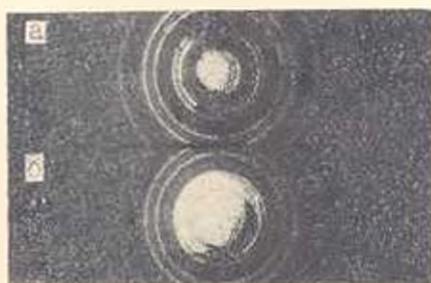


Рис. 2. Электронограммы напыленных пленок: а) медь, б) сплав $\text{Cu}-5\%$ Ti.

бай-шереровских колец, типичных для поликристаллического образца. В табл. 1 приведены результаты расчета электронограммы сплава $\text{Cu}-5\%$ Ti.

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что большинство линий на электронограмме (за исключением линий 1 и 4) могут быть отнесены к гранецентрированной кубической решетке с периодом $a = 3,623$ Å. Тот факт, что полученное значение периода превышает величину периода кристаллической решетки эталонной меди $a = 3,615$ Å укладывает, что пленка представляет собой твердый

Таблица 1

Результаты расчета электронограммы напыленной пленки сплава $\text{Cu}-5\% \text{Ti}$

Экспериментальные данные				Литературные данные [4]									
№ линии	$\lambda, \text{Å}$	Интенсивность J	d_{001}	Cu		Ti		Cu_2O					
				λ	J	λ	J	λ	J				
1	2,44	сл.	—	—	—	2,56	40	3,00	3				
				—	—	2,34	40	2,45	100				
				—	—	2,24	100	—	—				
2	2,09	о. сл.	111	2,08	100	—	—	2,12	31				
				3	1,812	с	200	1,81	53	1,78	40		
				4	1,49	сл.	—	—	1,48	40	1,51	41	
				5	1,281	сп.	220	1,277	33	1,336	50	1,283	31
								—	—	1,249	40	—	—
6	1,093	сп.	311	—	—	1,233	30	1,228	5				
				—	—	1,176	10	—	—				
				—	—	1,125	10	—	—				
				7	1,046	сл.	222	1,089	33	1,065	20	1,065	3
				—	—	—	1,043	9	—	—	—	—	
8	0,831	сл.	331	—	—	0,989	30	0,977	3				
				—	—	0,942	30	0,959	3				
				—	—	0,905	3	0,917	3				
9	0,810	сл.	420	—	—	—	—	—					
10	0,739	о. сл.	422	—	—	—	—	—					
11	0,697	о. сл.	333	—	—	—	—	—					
12	0,162	о. сл.	531	—	—	—	—	—					

раствор титана и меди. Об этом же свидетельствует отсутствие на электронограммах линий титана.

Интересно отметить, что согласно литературным данным растворение 5% по весу титана в меди увеличивает период ее решетки на $0,011 \text{Å}$ [5]. Таким образом, установленное нами значение периода решетки $a = 3,623 \text{Å}$ указывает, во-первых, что пленка представляет собой метастабильный пересыщенный твердый раствор, и, во-вторых, что концентрация титана в растворе близка к заданной условиями напыления. Дополнительные, не относящиеся к ГЦК-структуре, слабые линии с межплоскостными расстояниями 2,44 и 1,49 Å могут быть, по-видимому, приписаны закиси меди Cu_2O , которая могла образоваться либо в процессе напыления, либо в результате частичного окисления напыленной пленки на воздухе. Следует заметить, что эти линии присутствуют и на эталонной электронограмме от меди (рис. 2).

По результатам проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Предложена методика расчета и получения тонких пленок заданного состава при одновременном испарении компонентов из двух источников.

2. Экспериментально определены приведенные скорости испарения меди и титана в условиях вакуумного напыления и получены

уравнения, описывающие зависимости скорости испарения от температуры.

3. Нанесенные тонкие пленки представляют собой метастабильный твердый раствор титана и меди, образовавшийся в результате „закалки пара“ на подложке.

4. Определенное значение параметра раствора $\alpha = 3.623 \text{ \AA}$ указывает на значение концентрации растворенного титана, близкое к заданной условиями нанесения величине (5 вес. %).

Институт проблем материаловедения
АН УССР

Поступило 30.IV.1968.

Ա. Ն. ԳՈՂՅՈՒՆՅԱՆԻ Գ. Կ. ԱԲՐԱՅԱՆԻ

Сu—Ti ԹՆՔԼՈՒՂԱՆՔԻ ԲԱՐՈՎ ԹՈՂԱՆՔՆԵՐԻ ՍՏՈՅՈՒՄ ՎԱԿՈՒՈՒՄԻՈՒՄ
ՓՈՇԵՆՍԵՑՈՒՄՈՂ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Մշակված է արված բազադրոսիան միաճալվածքի բարակ թաղանթների ստացման մեթոդիկա՝ բազադրամաները երկու ազդյուններից միաժամանակյա զոլորչիացման եղանակով: Փորձնական եղանակով որոշված են պղնձի ու տիտանի զոլորչիացման բերված արագությունները վակուումում փոշենսանցման պայմաններում և ստացված են զոլորչիացման արագության ու ջերմաստիճանի միջև կապ հաստատող հավասարումներ: Էլեկտրոնագրաֆիայի մեթոդով բազաճալված է, որ վակուումում փոշենսանցումով ստացված պղնձատիտանային միաճալվածքի թաղանթը իրենից ներկայացնում է տիտանը պղնձի մեջ հաղեցած անկայուն կարճ լուծույթ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Холзена Э. Нанесение тонких пленок в вакууме Госэнергоиздат, 1963.
2. Слущкая В. В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. Госэнергоиздат, 1962.
3. Ильянцевич А. Н., Стоянова И. Г. Биофизика, т. 8, № 1, 1963.
4. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу полукристаллов. Физматгиз, 1962.
5. Еременко В. И. Титан и его сплавы. Изд. АН УССР, Киев, 1960.