

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. В.Н. Каразіна**

Решетняк Олена Миколаївна

УДК 539.216: 548.73

**НАПРУЖЕНИЙ СТАН ТА СТРУКТУРА ІОННО-ПЛАЗМОВИХ
КОНДЕНСАТІВ З ГЕКСАГОНАЛЬНОЮ ТА КУБІЧНОЮ РЕШІТКОЮ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків - 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики металів та напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Пугачов Анатолій Тарасович,
Національний технічний університет "Харківський
політехнічний інститут",
завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Зиман Золтан Золтанович,
Харківський національний університет ім. Каразіна,
завідувач кафедри фізики твердого тіла

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Григор'єв Олег Миколайович,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України (м. Київ),
завідувач відділу конструкційної кераміки та керметів

Провідна установа: НТК "Інститут монокристалів" НАН України (м. Харків),
відділ нелінійних і електроннооптичних монокристалів,
оптичних плівок і покриттів

Захист відбудеться " _____ " _____ 2004 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна (61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. ім. К.Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна за адресою: 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4.

Автореферат розіслано " _____ " _____ 2004 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.П. Пойда

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для отримання тонких плівок і покриттів широко використовують різноманітні методи іонно-плазмового осадження. Вони характеризуються високою швидкістю нанесення покриттів, їх хорошою адгезією до підкладок і дозволяють створювати широкий клас тонкоплівкових об'єктів. Найважливішою характеристикою, що визначає надійне з'єднання таких об'єктів з підкладками, їх фізичні властивості, часову і термічну стабільність є рівень і знак внутрішніх напружень. Вже виконано низку експериментальних досліджень, спрямованих на з'ясування впливу параметрів вакуумного осадження на рівень напружень в покриттях. Встановлено, що характерною особливістю структурного стану іонно-плазмових конденсатів є наявність значних стискаючих напружень (до 10 ГПа). Виникнення напружень пов'язане з бомбардуванням поверхні плівки енергетичними частинками під час її росту. Однак, систематизовані дослідження впливу рівня енергії частинок, що формують плівки, на структуру і напружений стан плівок в літературі практично відсутні. Насамперед це відноситься до досліджень, які здійснюють в таких умовах, коли енергія частинок, що осаджуються, близька до порогового значення енергії зміщення атома з вузла кристалічної решітки E_d , що особливо важливо для розуміння механізмів росту конденсатів. Незважаючи на наявність численних публікацій, присвячених вивченню плівок, які отримані з енергетичних атомно-іонних потоків, ще немає усталених уявлень про механізми формування структури, напруженого стану і текстури конденсатів. Це ускладнює оптимізацію технології отримання плівок із заданими структурою і властивостями.

Найбільш ефективним з існуючих неруйнівних методів визначення внутрішніх напружень є рентгенографічний. Основними його перевагами є: можливість оцінки напружень в окремих фазах гетерофазного зразка, аналіз градієнтів напружень і можливість прецизійного визначення періодів кристалічної решітки матеріалів з урахуванням напруженого стану, що необхідно для вирішення низки проблем матеріалознавства. Однак, наявність текстури і необхідність дослідження матеріалів з некубічною кристалічною структурою ускладнюють вивчення напруженого стану за методом рентгенівської тензометрії і вимагають розробки спеціальних методик рентгенотензометричних досліджень.

Тонкі плівки вольфраму та титану мають високу корозійну стійкість. Плівки нітридів титану і хрому широко використовують в якості зміцнюючих покриттів. Багатошарові періодичні композиції (БПК) системи W/Si є перспективними об'єктами для створення диспергуючих, відбиваючих і фокусуючих елементів для м'якого рентгенівського випромінювання в діапазоні довжин хвиль від 0,7 нм до 3,1 нм. Все зазначене вище зумовлює актуальність теми дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі фізики металів і напівпровідників Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" в рамках держбюджетних науково-дослідних робіт: "Розробка фундаментальних проблем фізики тонких плівок і створення стабільних в екстремальних умовах нових матеріалів" (№ДР 0197U001910, 1997 - 1999 р.р.); "Структура і властивості тонкоплівкових

конденсо-ваних систем з екстремальними параметрами" (№ДР 0100U001681, 2000 - 2002 р.р.); "Рентгенівська оптика для нанотехнології" (№ДР 0102U001926, 2001 - 2003 р.р.). У виконанні вищевказаних НДР авторка брала участь як виконавець.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є експериментальне встановлення особливостей структури, субструктури, текстури і напруженого стану іонно-плазмових конденсатів W, Ti, Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N, визначення впливу енергії частинок, що осаджуються, на процеси росту плівок, а також подальший розвиток уявлень про механізми формування структури і виникнення стискаючих залишкових напружень в конденсатах, отриманих з потоків енергетичних частинок.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- отримати плівки і багатошарові плівкові композиції шляхом розпилення мішеней Ti, Cr і W при різних параметрах осадження магнетронним і вакуумно-дуговим способом;
- розробити рентгенотометричну методику одночасного визначення головних компонентів залишкових макронапружень (σ_1, σ_2) і параметрів кристалічної структури з врахуванням пружної деформації (a_0, c_0) в монокристалічних і текстурованих полікристалічних плівках з гексагональною структурою; дослідити фазовий склад, структуру, напружений і текстурований стан отриманих плівок;
- розробити методику оцінки енергії частинок, що беруть участь у формуванні покриттів при магнетронному розпиленні; виявити вплив енергії частинок на особливості структури і напруженого стану іонно-плазмових конденсатів;
- дослідити особливості формування структури на початкових стадіях росту плівок шляхом дослідження тонких нанометрових шарів у багатошарових композиціях;
- встановити кореляцію між структурним станом плівок і рівнем залишкових напружень в них, запропонувати найбільш вірогідні механізми формування іонно-плазмових конденсатів.

Об'єкт дослідження: одношарові плівки W і багатошарові періодичні композиції W/Si, нанесені на підкладки з Al_2O_3 , монокристалічного Si і полірованого скла методом магнетронного розпилення; покриття Ti та на основі систем Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N, отримані вакуумно-дуговим способом на сталіних і мідних підкладках.

Предмет дослідження: елементний і фазовий склад, текстура, субструктура і залишкові напруження в плівках в залежності від параметрів осадження; вплив енергії частинок, що формують конденсат, на структуру і напружений стан; механізм формування стискаючих залишкових напружень в іонно-плазмових плівках.

Методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз кристалічних і аморфних матеріалів, рентгенівська рефлектометрія, рентгенофлуоресцентний аналіз, Оже-електронна спектроскопія, растрова електронна мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Методами рентгенівської дифрактометрії досліджені структура, текстура, макро- і мікронапруження в конденсатах α -Ti (ГЦУ), що осаджувались вакуумно-дуговим способом на поліровані сталіні і мідні підкладки із сепарованого

іонного потоку. Встановлено, що збільшення потенціалу зміщення на підкладці в інтервалі 25÷70 В сприяє формуванню в плівках аксіальної текстури з переважною орієнтацією щільноупакованих площин (001) перпендикулярно поверхні плівки. У кристалітах текстурованої фракції визначені рівень макронапружень і параметри кристалічної решітки, що відповідають ненапруженому стану. Вперше показано, що плосконапружений стан кристалітів текстурованої фракції в плівках α -Ti є несиметричним.

2. У плівках α -Ti виявлена немонотонна залежність величини залишкових напружень від потенціалу зміщення на підкладці. Встановлено, що в інтервалі потенціалу зміщення на підкладці 25÷50 В рівень стискаючих напружень зростає, а в інтервалі 50÷70 В - зменшується.

3. Виявлено, що рівень стискаючих залишкових напружень в текстурованій фракції плівок α -Ti, на 30-40 % вищий, ніж в нетекстурованій. Спостережена відмінність зумовлена істотним внеском орієнтованих мікродеформацій кристалічної решітки в загальну ступінь пружної деформації, що реєструється рентгенівським методом.

4. Встановлено зв'язок між величиною стискаючих залишкових напружень у фазі α -W тонких ($t < 1$ мкм) плівок, отриманих магнетронним розпиленням, і середньою енергією атомів вольфраму, що осаджуються. Значення енергії розраховували виходячи з параметрів осадження.

5. Вивчена структура аморфних шарів в магнетронних багатошарових композиціях W/Si з періодом $d < 10$ нм. Встановлено, що ближній порядок у шарах, отриманих розпиленням вольфрамової мішені, подібний структурі кристалічного W_3O . На межах розділу W/Si і Si/W виявлені аморфні прошарки силіциду WSi_2 товщиною $\sim 0,5$ нм.

6. Запропонована якісна модель формування структури і напруженого стану конденсатів, що осаджуються з потоків часток з енергією у інтервалі 10÷150 еВ на підкладки при температурі $T < 1/3 T_{пл}$ (де $T_{пл}$ – температура плавлення матеріалу, що конденсується).

Практичне значення отриманих результатів обумовлено тим, що вони доповнюють і розширюють існуючі уявлення про механізми формування структури і залишкових напружень в іонно-плазмових конденсатах. Передусім це відноситься до аналізу ролі дефектів кристалічної структури і початкових стадій росту у процесах формування плівок. Отримані в ході досліджень результати сприяють розвитку теоретичних уявлень стосовно формування конденсатів з іонно-атомних потоків. Вони можуть бути використані для оптимізації технології отримання різними методами іонно-плазмового осадження тонких плівок із заданими властивостями.

Розроблені комп'ютерні програми і оригінальна методика рентгенографічного вивчення напруженого стану монокристалічних і текстурованих матеріалів з гексагональною структурою, за допомогою якої можна визначати рівень макронапружень і параметри кристалічної решітки, що відповідають ненапруженому стану, дають можливість підвищити ефективність рентген-дифрактометричних

досліджень і розширити коло задач, що вирішуються при вивченні тонкоплівкових і масивних матеріалів.

Особистий внесок автора. Авторка роботи брала безпосередню участь у розробці напрямків і методів розв'язання поставленої задачі, у проведенні експерименту, у обробці отриманих результатів і їх обговоренні, у написанні наукових статей і підготовці доповідей на конференціях. Більшість рентгендіфрактометричних досліджень і розробка алгоритмів розрахунків при складанні комп'ютерних програм виконані авторкою дисертаційної роботи самостійно.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Міжнародній науковій конференції "Фізика тонких плівок. Формування, структура і фізичні властивості" (23-25 червня 1999 р., м. Харків), 12 Міжнародному симпозіумі "Тонкі плівки в електроніці" (23-27 квітня 2001 р., м. Харків), 14 Міжнародному симпозіумі "Тонкі плівки в оптиці і електроніці" (22-27 квітня 2002 р., м. Харків), 4 Міжнародній конференції "Обладнання і технології термічної обробки металів і сплавів" (19-23 травня 2003 р., м. Харків).

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаних джерел та двох додатків. Дисертацію викладено на 159 сторінках друкованого тексту, ілюстровано 45 рисунками і 14 таблицями. Перелік використаних джерел складається з 123 праць.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані у 8 статтях, з них 5 у фахових наукових журналах, 1 у Віснику ХДПУ і 2 у збірках доповідей на міжнародних конференціях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета і задачі роботи, відображена новизна отриманих результатів і їх практичне значення, викладені основні наукові результати.

У **першому розділі** "Літературний огляд" проведено огляд публікацій, присвячених проблемі вивчення залишкових напружень в плівкових конденсатах. Розглянуті особливості формування напруженого стану в плівках, отриманих різними методами осадження у вакуумі. Показано, що конденсати, отримані іонно-плазмовими методами, зазнають одночасного впливу двох чинників: радіаційного, зумовленого бомбардуванням поверхні плівки енергетичними частинками, і хімічного, пов'язаного з взаємодією речовини, що осаджується, з частинками робочого газу і залишкової атмосфери. З радіаційним чинником зв'язують ущільнення плівок і формування високих стискаючих напружень, однак, вплив рівня енергії частинок, що беруть участь у формуванні конденсатів, на структуру і напружений стан плівок вивчено ще недостатньо. У більшості робіт аналізується вплив на знак і величину напружень окремих параметрів осадження: складу і тиску газу у вакуумній камері, швидкості осадження, величини потенціалу зміщення, який подається на мішень або підкладку. При цьому рівень напружень в

плівках, як правило, визначають за величиною прогину підкладок. Обґрунтовано, що рентгеноструктурні дослідження, і, особливо рентгенівська тензометрія, більш інформативні, оскільки дозволяють отримати дані, які свідчать про механізми росту плівок.

Розглянуті фізичні процеси, які відбуваються при бомбардуванні поверхні кристалів низькоенергетичними іонами, наведені результати математичного моделювання росту плівок, осаджених з атомно-іонних потоків, і обговорено вплив дії радіаційного чинника на процес конденсації.

У **другому розділі** “Методика експерименту” описані методи отримання і дослідження зразків. Одношарові і багатошарові вольфрамові та титанові плівки осаджувались методом магнетронного розпилення. Одношарові плівки W товщиною 0,3÷6,0 мкм наносили на підкладки з Al_2O_3 і монокристалічного Si в атмосфері Ar і Хе. Тиск робочих газів змінювався в інтервалі 0,14÷2,0 Па. Багатошарові періодичні композиції системи W/Si з періодами 0,8÷40 нм осаджували на підкладки з монокристалічного Si і полірованого скла при тиску аргону 0,35 Па. Осадження проводили шляхом почергового розпилення мішеней з полікристалічного вольфраму і монокристалічного кремнію високої чистоти. Співвідношення ефективної товщини шарів вольфраму і кремнію в періоді складало $t_w:t_{Si} \approx 1:2$.

Покриття систем Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N товщиною 1,5÷10 мкм осаджували вакуумно-дуговим способом з використанням установки “Булат-3Т” на підкладки із сталі 20. Покриття були отримані шляхом розпилення катодів з титану і хрому високої чистоти в середовищі очищеного азоту при тиску 0,3 Па. Потенціал зміщення на підкладці становив 150-200 В.

Плівки Ti товщиною 2,5 мкм наносили вакуумно-дуговим способом з використанням установки “Булат-5” одночасно на мідні і сталеві підкладки при тиску залишкових газів у вакуумній камері $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Осадження проводили з сепарованого (без крапельної складової) іонного потоку. Сепарацію проводили подачею потенціалу зміщення на підкладки, розташовані зовні від прямого плазмового потоку. Осадження проводили при “плаваючому” потенціалі зміщення 25 В, а також при 50 В і 70 В. Радіаційно-стимульований нагрів іонно-плазмових конденсатів під час осадження не перевищував $1/3 T_{пл}$.

Для відпрацювання методики рентгендифрактометричного визначення залишкових напружень у матеріалах із гексагональною структурою в якості модельних об’єктів використовували монокристалічні епітаксійні плівки α -Ti (ГЩУ). Зразки товщиною 130÷600 нм були отримані методом електронно-променевого випаровування у вакуумі ($10^{-5} \div 10^{-7}$ Па) на підкладках з синтетичної слюди фторфлогопіт при температурі $\sim 600^\circ C$.

Основна частина експериментальних досліджень у роботі виконана на дифрактометрі ДРОН-3. Вивчення фазового складу, текстури, субструктури і визначення рівня мікрореформацій проводили з використанням традиційних методів рентгенівської дифрактометрії шляхом аналізу інтенсивності, положення і форми профілів дифракційних ліній. Рівень залишкових напружень і періоди кристалічної решітки, які відповідають ненапруженому стану, визначали за методом

рентгенівської тензометрії, використовуючи спосіб багатократних похилих зйомок. Період БПК, піковий коефіцієнт відбиття на довжині хвилі 0,154 нм, середній декремент заломлення матеріалу композиції визначали за методом рентгенівської рефлектометрії. При вивченні структури і залишкових напружень у тонкому поверхневому шарі зразків, побудові малокутових дифрактограм і кривих інтенсивності розсіювання аморфними шарами багат шарових композицій проводили зйомки в ковзній схемі дифракції. Для цього дифрактометр був оснащений коліматором, який забезпечував розходження первинного пучка $\sim 0,06^\circ$. Установка перед лічильником спеціально виготовленої щілини Соллера дозволила істотно підвищити інтенсивність відбиттів, що реєструються, і на порядок скоротити час накопичення імпульсів у кожній точці сканування, в порівнянні з традиційними способами зйомки. З метою оптимізації обробки дифрактограм було створене оригінальне програмне забезпечення, що дозволяє проводити: первинну обробку дифрактограм; визначення параметрів одиночних максимумів; розділення максимумів, що накладаються, за допомогою повнопрофільного аналізу; розрахунок функції радіального розподілу; моделювання дифрактограм і кривих малокутової дифракції.

Розроблена методика рентгенографічного визначення макронапружень і параметрів кристалічної решітки в монокристалічних і текстурованих зразках з гексагональною структурою. Ця методика була використана для вивчення напруженого стану сильно текстурованих плівок α -Ti, для яких не виконується допущення про квазіізотропність матеріалу зі статистичним розподілом кристалітів. Розрахунок напружень σ і параметрів решітки a_0 і c_0 , що відповідають ненапруженому стану гексагональних кристалітів, проводився за результатами прецизійного визначення міжплощинних відстаней d_{hkl} різних кристалографічних площин (hkl), нормалі яких утворюють набір кутів ψ' з нормаллю до поверхні зразка. Для зйомки вибирали дифракційні максимуми, розташовані в прецизійній області кутів відбиття, з урахуванням зміни азимутального кута тримача зразку φ' при переході від одного рефлексу до іншого. Показано, що в загальному випадку задача аналізу напружень в гексагональному кристалі зводиться до побудови багатопараметричної залежності вигляду:

$$d_{hkl}(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) = \left(\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \left[1 + S_1(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) \bar{\sigma}_1 + S_2(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) \bar{\sigma}_2 + S_3(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) \bar{\sigma}_3 \right], \quad (1)$$

де: $S_1(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) = \sin^2 \psi_{hkl} \cos^2 \varphi_{hkl} (s_{11} - s_{12} \bar{+} s_{12} - s_{13} \bar{+} s_{13})$; $S_3(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) = \sin^2 \psi_{hkl} (s_{33} - s_{33} \bar{+} s_{33})$;

$S_2(\varphi_{hkl}, \psi_{hkl}) = \sin^2 \psi_{hkl} \cos^2 \varphi_{hkl} (s_{22} - s_{11} \bar{+} s_{11} - s_{13} \bar{+} s_{13})$; d_{hkl} - міжплощинна відстань площин (hkl), що вимірюється у кристалографічно заданому кутами φ_{hkl} і ψ_{hkl} напрямку; a_0, c_0 - параметри решітки, що відповідають недеформованому кристалу; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ - головні компоненти тензора напружень; $s_{11}, s_{12}, s_{13}, s_{33}$ - коефіцієнти пружної податливості монокристалу.

У разі несиметричного плосконапруженого стану одна з головних компонент тензора напружень дорівнює нулю, і залежність (1) містить чотири невідомих параметри: a_o , c_o та дві компоненти напружень. Для плівок з орієнтацією кристалітів площинами (001) паралельно поверхні це компоненти σ_1 і σ_2 , а площинами (100) - σ_1 і σ_3 . Пошук невідомих параметрів залежності проводився методом оптимізації Хука-Дживса. При цьому мінімізувалося середньоквадратичне відхилення експериментальних значень d_{hkl} від розрахованих з урахуванням вагового множника $[1-\text{ctg}(\theta)]^2$, зумовленого впливом величини кута вимірювання θ на точність визначення міжплощинної відстані. Встановлено, що для коректного розрахунку напружень потрібна зйомка, як мінімум, шести рефлексів. При цьому відносна похибка визначення міжплощинних відстаней не повинна перевищувати $5 \cdot 10^{-5}$.

Товщину плівок вимірювали на оптичному інтерферометрі МІІІ-4. Їх елементний склад контролювали методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії на спектрометрі "СПРУТ" і методом Оже-спектроскопії на спектрометрі LAS-2000. Морфологію поверхні плівок контролювали за допомогою растрового електронного мікроскопа РЭММА-101А.

У третьому розділі "Вплив радіаційного фактора на структуру и напружений стан магнетронних плівок вольфраму" аналізується вплив рівня середньої енергії частинок, що формують магнетронні плівки, на структуру і напружений стан конденсатів. Наведені результати дослідження серії зразків, отриманих розпиленням мішені W іонами Ar і Хе в інтервалі тиску робочих газів і при різних значеннях іонного струму. Показано, що зменшення іонного струму і збільшення тиску призводять до зниження швидкості осадження покриття. Величина швидкості осадження визначає хімічний і фазовий склад плівок. Згідно з результатами рентгеноструктурного аналізу в плівках виявлено дві фази: α -W(ОЦК) і оксид W_3O (структурний тип А15). Встановлено, що при зменшенні швидкості осадження плівки вміст в ній оксиду зростає незалежно від сорту робочого газу (рис. 1а). Зростання кількості оксиду корелює із збільшенням концентрації домішок кисню і вуглецю, яка визначалася методом Оже-спектроскопії. Показано, що захоплення домішок може здійснюватися шляхом хемосорбції залишкових газів у вакуумній камері зростаючою поверхнею. У більшості плівок була виявлена текстура аксіального типу з переважною орієнтацією кристалографічних площин (110) α -W фази і (100) W_3O фази паралельно поверхні зразка.

Методом рентгенівської тензометрії в фазі α -W виявлені залишкові напруження стиску. Рівень напружень знижується із зростанням тиску газу незалежно від вмісту оксиду в плівці. При близьких значеннях тиску робочих газів рівень залишкових напружень у плівках, отриманих в атмосфері Ar, вище, ніж у Хе. Зазначено, що отримання покриття супроводжується бомбардуванням зростаючого конденсату власними розпиленими атомами і нейтралізованими іонами робочого газу, що відбиваються від поверхні мішені. Вказані вище ефекти обумовлені зменшенням енергії частинок, які бомбардують поверхню, внаслідок пружних зіткнень з атомами робочого газу на шляху до підкладки. Для проведення кількісних оцінок запропонована методика розрахунку енергії частинок, що формують конденсат при

магнетронному осадженні. Обґрунтовано, що середня енергія розпилених атомів практично не залежить від типу і енергії іону, що розпилює, і приблизно дорівнює подвоєному значенню поверхневої енергії зв'язку U_0 матеріалу мішені. Середня енергія іонів робочого газу з масою m_i , відбитих від поверхні мішені з атомною масою m_m , залежить від потенціалу розпилення на мішені U і складає $U \left(\frac{m_m - m_i}{m_m + m_i} \right)^2$.

Питомі втрати енергії частинок (атомів, іонів) на шляху до підкладки визначаються виразом:

$$\frac{dE}{dx} = - \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2} N S_{12} E^{-\alpha}, \quad (2)$$

де N - число частинок середовища в одиниці об'єму; m_1, m_2 - маса частинки, що налітає, і частинки середовища; S_{12} - переріз гальмування частинки, що налітає, на частинці середовища.

Розрахунок S_{12} проводився з використанням потенціалу взаємодії Борна-Майєра. Обчислення перерізів гальмування для різних комбінацій частинок, що налітають, і робочих газів в діапазоні енергії 1÷500 еВ показали, що залежність $S_{12}(E)$ добре описується функцією: $S_{12}(E) = \beta E^{-\alpha}$. Інтегрування (2), з урахуванням різниці між повним пробігом X і проективним пробігом L , дозволило отримати вираз (3) для розрахунку енергії частинок з початковою енергією E_0 , що рухаються у середовищі:

$$E = \left(E_0^\alpha - NL\alpha\beta \frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{1}{\alpha}}. \quad (3)$$

Наведені результати розрахунків енергії частинок, що формують конденсат при різних режимах магнетронного розпилення вольфрамової мішені. Розглянуто вплив цього параметра на фазовий склад і текстурованість зразків, рівень залишкових напружень і період решітки, що відповідає ненапруженому стану, розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) кристалітів вольфраму по нормалі і в напрямку близькому до поверхні плівки. Встановлено, що енергія іонів робочого газу, насамперед, визначається процесом відбиття від мішені. Енергія іонів Ag, що досягають підкладки, на порядок вище енергії іонів Xe і досягає 150 еВ. Середні значення енергії розпилених атомів W на підкладці відрізняються в меншій мірі і змінюються в інтервалі 5÷19 еВ. Показано, що незалежно від сорту іонів робочого газу, швидкість конденсації можна представити у вигляді прямопропорційної залежності від густини потоку середньої енергії, яку приносять до зростаючої поверхні атоми W . Рівень стискаючих залишкових напружень в α - W фазі тонких ($t < 1$ мкм) плівок визначається значенням середньої енергії частинок вольфраму і лінійно росте з її збільшенням (рис. 1б).

Встановлено, що атоми W, які мають енергію вище за 10 eV, можуть не тільки активно мігрувати по поверхні росту, але і проникати в поверхневий шар на глибину декількох міжатомних відстаней. Прямування закріпленої на підкладці плівки збільшити свій об'єм спричинює формування стискаючих напружень. Період решітки α -W a_0 , який відповідає ненапруженому стану, та ефекти, що спостерігаються із зростанням товщини плівок, залежать від рівня енергії іонів інертного газу, що бомбардують поверхню. Величина періоду a_0 , у порівнянні з його табличним значенням, виявилася завищеною в плівках, що розпилялися аргеном, і заниженою в плівках, що розпилялися ксеноном. Розглянута можливість іонно-стимульованих процесів, що призводять до виникнення залишкових напружень: часткової рекомбінації вакансій і імплантованих атомів при допороговому опроміненні в атмосфері Хе; накопиченні міжвузлових атомів в щільних плівках, отриманих при бомбардуванні іонами Ar, енергія яких істотно перевищує порогову енергію зміщення атома з вузла кристалічної решітки вольфраму E_d .

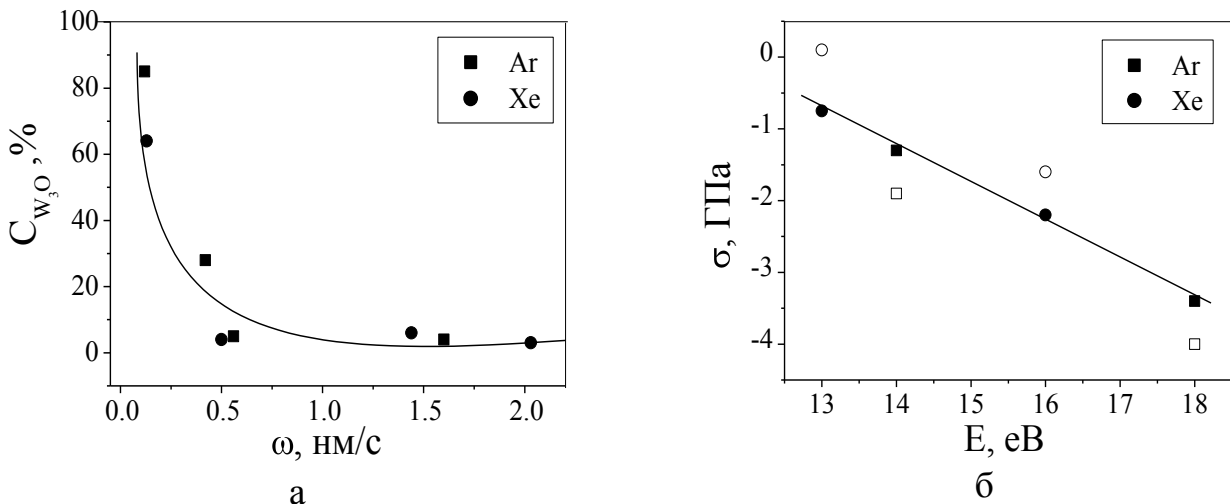


Рис. 1. Вплив параметрів осадження на фазовий склад і залишкові напруження в плівках, отриманих магнетронним розпиленням мішені W іонами Ar і Хе:
 а - залежність об'ємної концентрації оксиду W₃O від швидкості осадження плівки;
 б - залежність стискаючих залишкових напружень в α -W фазі тонких ($t \leq 1$ мкм) плівок від середньої енергії атомів вольфраму, що осаджуються (незабарвленими символами позначені точки, які відповідають плівкам з товщиною 2-4 мкм).

У четвертому розділі “Дослідження початкової стадії формування магнетронних плівок вольфраму” наведені результати рентгенографічних досліджень структури тонких шарів вольфраму у багатошарових періодичних структурах системи W/Si. Вибір цієї системи, насамперед, зумовлений великою відмінністю відбиваючої здатності вольфраму і кремнію, внаслідок чого вирішальний внесок у формування дифракційної картини вносить розсіяння шарами, що містять вольфрам. Методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії встановлено, що ефективна товщина вольфрамових шарів лінійно зменшується при скороченні тривалості нанесення шару композиції. Розрахований за допомогою малокутових дифрактограм

період БПК d так само лінійно зменшується з часом, але при малих значеннях періоду спостерігається відхилення від прямої, що відповідає $d > 2,5$ нм, і виявляється стадія уповільненого росту. Встановлено, що в композиціях вольфрамові шари з ефективною товщиною $t_w \sim 10$ нм є кристалічними, текстурованими і стиснутими, подібно одношаровим плівкам мікронної товщини, що отримані в ідентичних умовах. Дифракційні криві для БПК системи W/Si з малим періодом, у яких $t_w < 5$ нм, представлені на рисунку 2. Вони складаються з декількох широких слабких максимумів, характерних для розсіяння аморфними структурами. Показано, що із зменшенням періоду композиції півширина дифракційних максимумів поступово збільшується, їх положення змінюється, і з'являється додатковий пік при $2\theta \approx 26^\circ$. Найбільш різкі зміни відбуваються в інтервалі періодів $3,0 \div 1,5$ нм. Зміни в фазовому складі зразків відбиваються на картинах малокутової дифракції. Піковий коефіцієнт відбиття різко падає від 50 % до 10 %. При цьому середній декремент заломлення зростає від $1,9 \cdot 10^{-5}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}$, що свідчить про збільшення середньої густини матеріалу композиції.

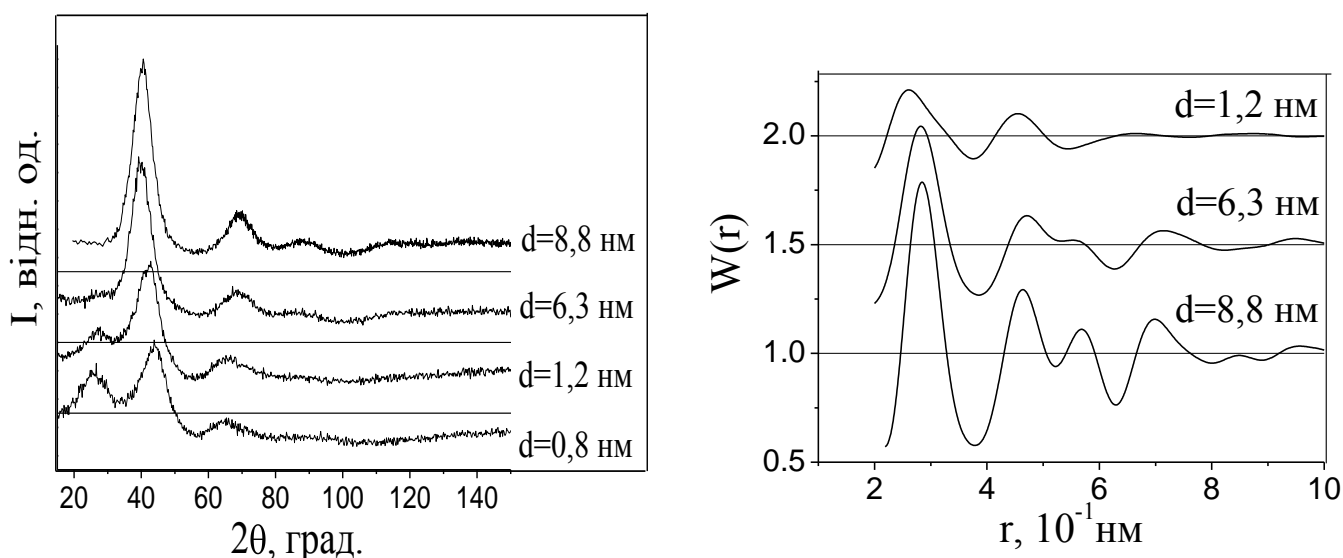


Рис. 2. Рентгенівські дифракційні криві $I(2\theta)$ і функції парного розподілу $W(r)$ для аморфних вольфрамових шарів в БПК системи W/Si з різними періодами d .

Ідентифікація аморфних фаз проводилася шляхом розрахунків функцій парного розподілу атомів $W(r)$ методом Фур'є перетворення загального розподілу інтенсивності розсіяння. На рисунку 2 представлені $W(r)$, розраховані для БПК з різними періодами. Положення максимумів функцій порівнювали з максимумами функцій розподілу кристалічних фаз систем W-O, W-Si. Зіставлення результатів фазового аналізу і характеру зміни густини і швидкості зростання композицій дозволило зробити висновок, що БПК з $d < 2,5$ нм складаються з аморфних шарів, силіциду WSi_2 і кремнію, що чергуються. У цих композиціях ефективна товщина шару вольфраму не перевищує 0,5 нм. У БПК з періодом $d \geq 2,5$ нм, окрім вказаних шарів, формується аморфний шар зі структурою ближнього порядку характерною для

W_3O . Відношення інтенсивності розсіяння рентгенівського випромінювання на аморфних шарах оксиду вольфраму товщиною t_{WO} і силіциду товщиною t_{WSi} можна оцінити як: $I_{WO}/I_{WSi} \approx 4(t_{WO}/t_{WSi})$. По мірі зростання товщини шарів W_3O розсіювання ними стає переважаючим при формуванні дифракційної картини. При $d \geq 6,0$ нм силіцидні прошарки на дифрактограмах не виявляються. Для виявлення прошарків в БПК з періодом 6,3 нм була використана спеціальна зйомка. У схемі ковзного падіння аналізували куту залежність інтенсивності пружного розсіювання при різному розподілі інтенсивності поля стоячої рентгенівської хвилі відносно шарів композиції. Зсув вузлів і пучностей стоячої хвилі відносно шарів композиції здійснювали шляхом зміни кута ковзання поблизу першого багат шарового бреггівського піку в діапазоні $0,72^\circ \div 0,85^\circ$. Встановлено, що аморфний WSi_2 формується на обох межах розділу: W/Si і Si/W . Ці висновки підтверджуються добрим збігом результатів комп'ютерного моделювання кривих відбивної здатності БПК і експериментальних малокутових дифрактограм.

П'ятий розділ “Особливості формування структури і залишкових напружень у плівках, осаджених вакуумно-дуговим способом” присвячений вивченню структури і напруженого стану вакуумно-дугових плівок Ti , $Ti-N$, $Cr-N$, $Ti-Cr-N$. Наведені результати дослідження фазового складу, субструктури, текстури і залишкових напружень в покриттях нітридів титану і хрому різної товщини, отриманих реактивним осадженням в атмосфері азоту. За даними рентгеноструктурного аналізу конденсати, отримані розпиленням титанової мішені, містять, в основному, фазу TiN (структурний тип $NaCl$). Поблизу підкладки виявляється незначна кількість оксиду TiO_2 (структура рутилу). У плівках виявлена аксіальна текстура з переважною орієнтацією кристалітів TiN площинами (111) паралельно площині підкладки. Плівки, отримані розпиленням хромової мішені, склалися з нітриду Cr_2N (гексагональна решітка) і мали підшар з фази Cr (ОЦК) на підкладці. Переважна орієнтація кристалітів нітридної фази була (100). У зразках, отриманих одночасним розпиленням мішеней титану і хрому, виявлені одночасно всі вищезазначені фази, причому ступінь досконалості текстури у них нижче, ніж у плівках, що осаджувались з однієї мішені.

Згідно з результатами рентгенотометричних досліджень у плівках нітридів виявлені стискаючі макродеформації $\sim 1\%$, що для TiN відповідають залишковим напруженням ~ 3 ГПа. У підкладці, товщина якої багато більше товщини плівки, напруження рентгенографічно не виявляються. Періоди решітки нітридів, що відповідають ненапруженому стану, відрізняються від табличних значень фаз стехіометричного складу, але знаходяться у межах області гомогенності і зменшуються із збільшенням товщини плівки. Обговорюються процеси фазоутворення в плівках. Аналізується вигляд $\sin^2\psi$ -графіків і його зміна при збільшенні товщини покриття. Встановлено, що на відміну від товстих покриттів нітридів, $\sin^2\psi$ -графіки для тонких ($t < 2$ мкм) плівок є нелінійними. Обґрунтовано, що викривлення графіків, в першу чергу, зумовлено неоднорідністю напружень з глибиною плівки.

Приведені результати вивчення впливу середньої енергії іонів, що осаджуються, на структуру і напружений стан плівок титану, отриманих вакуумно-дуговим способом. Енергія іонів регулювалася зміною потенціалу зміщення на підкладках, розташованих зовні від прямого плазмового потоку. Було проведено рентгенографічне дослідження структури, текстури, залишкових напружень σ ; періодів решітки a_o і c_o , що відповідають ненапруженому стану, рівню мікродеформацій $\varepsilon_{\text{мікр}}$, розмірів областей когерентного розсіювання (таблиця 1). Встановлено, що всі досліджені зразки є однофазними і містять текстуровану і нетекстуровану фракції α -Ті (ГЦУ). Показано, що частка основних компонент аксіальної текстури змінюється при збільшенні потенціалу зміщення. В плівках, що осаджені при потенціалі 70 еВ, частка кристалітів, орієнтованих площинами (100) паралельно поверхні плівки, не залежить від матеріалу підкладки і становить $\sim 80\%$. Розмір ОКР для усіх зразків практично однаковий (40-45 нм).

Таблиця 1

Результати визначення напружень і деформацій в плівках α -Ті, отриманих вакуумно-дуговим способом при різних потенціалах зміщення на підкладці $U_{\text{зм}}$

№ обр	Підкладка	$U_{\text{зм}}$, В	$\varepsilon_{\text{мікр}}$, %	ε_c , %	σ_c , ГПа	$(a_o)_c$, нм	σ_m , ГПа	$(a_o)_m$, нм	$(c_o)_m$, нм
1	Cu	-27	0,26	-0,69	-0,51	0,29510	-	-	-
2		-50	0,19	-0,90	-0,67	0,29500	-0,97	0,29500	0,47012
3		-70	0,25	-0,72	-0,54	0,29500	-0,77	0,29500	0,46940
4	20X23H18	-27	0,18	-0,71	-0,54	0,29504	-	-	-
5		-50	0,31	-0,94	-0,71	0,29510	-1,30	0,29503	0,47093
6		-70	0,25	-0,80	-0,60	0,29500	-0,98	0,29500	0,47021

$\text{Sin}^2\psi$ -способом в нетекстурованій фракції α -Ті виявлені стискаючі напруження σ_c і визначений період решітки $(a_o)_c$. Встановлено, що значення залишкових напружень, які розраховані за результатами зйомок в ковзній геометрії, на 15-20 % нижче за середнє по товщині значення. Це свідчить про зменшення рівня стискаючих напружень в поверхневому шарі плівок товщиною ~ 50 нм. У плівках, які були осаджені при потенціалі зміщення 50 В і 70 В, проводили визначення напружень у текстурованій фракції σ_m за спеціально розробленою методикою. Виявлено, що напружений стан текстурованих кристалітів α -Ті є несиметричним. Вони зазнають сильного стиску у напрямку перпендикулярному щільноупакованим площинам (001). Напруження стиску σ_m виявилися вищими, ніж відповідні значення σ_c . Період решітки текстурованих кристалітів $(a_o)_m$, що відповідає ненапруженому стану, практично співпадає з табличним значенням. Значення періоду $(c_o)_m$ вище табличного на 0,3-0,5%.

Проведено аналіз отриманих експериментальних результатів, розглянуто процеси формування структури і релаксації спотворень кристалічної решітки в іонно-плазмових конденсатах. Розраховано, що рівень залишкових напружень,

пов'язаних з радіаційно-стимульованим нагрівом підкладок у процесі отримання плівок, суттєво відрізняється від експериментально визначених. Відзначена принципова відмінність текстури зародження і низьких ($\sim 0,1$ ГПа) напружень розтягування в плівках α -Ti, що отримані електронно-променевим випаровуванням, від текстури росту і високих стискаючих напружень у вакуумно-дугових плівках.

Здійснено порівняння структури конденсатів, які отримані розпиленням α -Ti мішені магнетронним і вакуумно-дуговим способом. Більш високий тиск залишкових газів у вакуумній камері і більш низька швидкість осадження, які характерні для магнетронних плівок, призводять до формування в конденсатах дрібнодисперсних оксидів титану.

Показано, що іонно-плазмові конденсати, які осаджуються з потоків частинок з енергією $10 \text{ eV} < E < 2E_d$, насичені міжвузловими атомами, їх комплексами та дислокаційними петлями проникнення. Про це свідчать збільшений період решітки, істотне ослаблення інтенсивності та розширення дифракційних ліній, що розташовані на великих кутах дифракції. Насичення міжвузловими атомами може відбуватися як внаслідок імплантації енергетичних частинок в підповерхневий шар зростаючої плівки ($E < E_d$), так і при утворенні радіаційних дефектів типу пар Френкеля з подальшим "заліковуванням" вакансій атомами або іонами ($E > E_d$), що падають на поверхню плівки. Процес "заліковування" є можливим, оскільки вакансії, на відміну від міжвузлових атомів, мають високу енергію міграції і переважно залягають в поверхневому шарі плівки. Радіаційно-стимульований відпал міжвузлових атомів з інтенсивним утворенням дислокаційних петель проникнення є способом релаксації спотворень решітки при енергії частинок, що осаджуються, в інтервалі $2E_d < E < 4E_d$. Відпал дефектів відбувається в полі пружних напружень, внаслідок чого відбувається формування петель, орієнтованих відносно цього поля, тобто відносно поверхні плівки. Значення напружень, які визначаються за зміщенням дифракційних ліній, розглядаються як сума усереднених за відбиваючим об'ємом напружень першого і другого роду:

$$\sigma_{\text{ост}}^{\sin^2 \psi} = \sigma_I^{\text{терм}} + \sigma_I^{\text{cmp}} + \sigma_{II}^{\text{op}} \quad (4)$$

де $\sigma_I^{\text{терм}}$ - термічні напруження, зумовлені різними коефіцієнтами термічного розширення плівки і підкладки; σ_I^{cmp} - структурні напруження, викликані ущільненням плівки; σ_{II}^{op} - орієнтовані напруження другого роду, пов'язані з орієнтованим розташуванням дислокаційних петель проникнення.

Виникнення σ_{II}^{op} призводить до істотного збільшення загального рівня залишкових напружень, які виявляються рентгенографічно. Зменшення стискаючих напружень, яке спостерігається при подальшому підвищенні енергії часток $E > 4E_d$, пов'язане з розвитком текстури. Воно може бути обумовлено розростанням і злиттям дислокаційних петель проникнення з утворенням орієнтовано розташованих щільноупакованих площин або рекристалізацією. Майже однакова різниця між

рівнем залишкових напружень у відповідних плівках на мідних і сталевих підкладках, в першу чергу, обумовлена різним внеском компоненти σ_I^{term} .

На основі аналізу результатів проведених досліджень і використання літературних даних розроблена якісна модель формування напруженого стану конденсатів, що осаджуються з потоків часток з енергією E в діапазоні $10 \div 150$ eВ на підкладки при температурі $T < 1/3 T_{пл}$. Основне положення моделі полягає у тому, що дисипація енергії, що підводиться, відбувається багаторівнево і неоднорідно по об'єму конденсату. Структура шарів, сформованих на початкових стадіях росту, еволюціонує в процесі осадження внаслідок радіаційно-стимульованих процесів релаксації.

У додатку А наведено опис методики розрахунку функції парного розподілу атомів $W(r)$, яку застосовано для вивчення структури аморфних шарів у БПК W/Si з малим періодом.

Додаток Б дисертаційної роботи містить значення коефіцієнтів α і β для різних комбінацій пар атомів, що стикаються, які використано при розрахунках енергії частинок, що формують плівки при магнетронному розпиленні.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена поставлена задача. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлені основні закономірності формування структури та напруженого стану, а саме: фазового складу, текстури, субструктури, мікро- і макронапружень в конденсатах W, Ti, Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N товщиною $1 \div 10^4$ нм, які отримані магнетронним і вакуумно-дуговим способом. Запропоновані механізми утворення структури та залишкових напружень в плівках, конденсованих з енергетичних атомно-іонних потоків. Отримані такі наукові та практичні результати:

1. Розроблена методика рентгенографічного вивчення напруженого стану монокристалічних і текстурованих матеріалів з гексагональною структурою, яка дозволяє одночасно визначати рівень залишкових напружень у плівках і параметри кристалічної решітки, що відповідають ненапруженому стану.

2. Досліджені структура і напружений стан плівок α -Ti (ГЦУ), отриманих вакуумно-дуговим способом на сталевих і мідних підкладках при потенціалах зміщення $25 \div 70$ В. Встановлено, що, незалежно від матеріалу підкладки, збільшення потенціалу зміщення сприяє формуванню в плівках переважної орієнтації кристалітів щільноупакованими площинами (001) перпендикулярно поверхні плівки. Виявлено високий рівень макро- і мікродеформацій кристалічної решітки α -Ti, який немонотонно змінюється із збільшенням потенціалу зміщення.

3. Уперше встановлено, що кристаліти текстурованої фракції в плівках α -Ti зазнають деформації стиску у напрямку перпендикулярному щільноупакованим площинам. Період решітки текстурованих кристалітів $(c_0)_m$, який відповідає ненапруженому стану, збільшений, в порівнянні з табличним значенням, і зменшується по мірі росту потенціалу зміщення на підкладці. Залишкові напруження стиску в текстурованій фракції, що досягають значення $-1,3$ ГПа, на $30-40$ % вищі за

напруження в нетекстурованій фракції плівок. Ефекти, що спостерігаються, можуть бути обумовлені дислокаційними петлями проникнення, орієнтованими відносно поверхні зразка. Петлі утворюються при радіаційно-стимульованому відпалі міжвузлових атомів і розташовані паралельно щільноупакованим площинам у кристалітах текстурованої фракції.

4. Методом рентгенівської тензометрії виявлена неоднорідність макродформацій по товщині плівок, отриманих вакуумно-дуговим і магнетронним способом. Виявлено зниження рівня стискаючих залишкових напружень поблизу підкладки, яке може бути обумовлене зменшенням питомого об'єму при кристалізації аморфної фази, сформованої на початковій стадії росту плівки.

5. Експериментально досліджені склад, структура і залишкові напруження в плівках, отриманих магнетронним розпиленням вольфрамової мішені в атмосфері аргону і ксенону. Розроблена оригінальна методика оцінки середньої енергії частинок, що формують конденсати при магнетронному розпиленні. Розраховані енергії атомів вольфраму, що осаджуються, та іонів робочого газу, що відбиваються від поверхні мішені і бомбардують підкладку в процесі росту плівки. Встановлено, що рівень стискаючих залишкових напружень в α -W фазі тонких ($t < 1$ мкм) плівок лінійно росте із збільшенням середньої енергії атомів вольфраму.

6. Вивчена структура тонких шарів вольфраму в багатошарових періодичних композиціях W/Si, отриманих магнетронним розпиленням. Встановлено, що тонкі (< 10 нм) шари є аморфними і мають структуру з ближнім порядком, подібним до структури кристалічного W_3O , що виявляється в більш товстих плівках, отриманих в аналогічних умовах. На межах розділу W/Si і Si/W виявлені аморфні прошарки силіциду WSi_2 товщиною $\sim 0,5$ нм.

7. Запропонована якісна модель формування напруженого стану конденсатів, що осаджуються з потоків частинок з енергією в діапазоні $10 \div 150$ еВ на підкладки при температурі $T < 1/3 T_{пл}$. При низьких температурах підкладки основною причиною виникнення стискаючих залишкових напружень є збільшення питомого об'єму закріпленої на підкладці плівки, зумовлене радіаційно-стимульованим процесом насичення конденсатів міжвузловими атомами. Рівень напружень і міра досконалості текстури в плівках залежать від інтенсивності релаксаційних процесів, пов'язаних з відпалом міжвузлових атомів. Низька енергія частинок, що осаджуються, і високий вміст домішок ускладнюють протікання релаксаційних процесів.

ПЕРЕЛІК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Malykhin S.V., Pygachov A.T., Reshetnyak E.N. Lattice parameter determination in stressed hexagonal structure films using X-ray tensometry // Functional materials. –1999. –V.6, №5. –P.863-867.

2. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного напыления / Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачов, Е.Н. Решетняк, Д.Б. Глушкова, С.С. Дьяченко, Г.П. Ковтун // Металлофизика и новейшие технологии. - 2003. - Т.25, №6. - С. 763-776.

3. Residual stresses and structure in titanium films obtained by vacuum-arc deposition / E.N. Reshetnyak, A.T. Pygachov, S.V. Malykhin, V.D. Ovcharenko // Functional materials. - 2003. - V.10, №3. - P. 402-406.

4. Рентгенографический анализ периодических композиций W/Si / Е.Н. Решетняк, С.В. Малыхин, Ю.П. Першин, А.Т. Пугачев // ВАНТ, Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - 2003. - №3. - С. 161-166.

5. Козьма А.А., Малыхин С.В., Решетняк Е.Н. Роль радиационного фактора в формировании напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов // Вестник ХГПУ: Новые решения в современных технологиях. - 1998. - Вып. 17. - С. 83-86.

6. Структура и сверхпроводящие характеристики сверхрешеток Nb-Ti/Ti / О.В. Черный, Е.Н. Решетняк, А.Н. Стеценко, А.С. Похила // ВАНТ, Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. - 2002. - №1. - С. 84-87.

7. Структура многослойных периодических пленочных композиций W/Si, полученных магнетронным распылением / С.В. Малыхин, Ю.П. Першин, А.Т. Пугачев, Е.Н. Решетняк // Сборник докладов 12-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике". - Харьков (Украина). - 2001. - С. 334-336.

8. Использование рентгеновских стоячих волн для выявления перемешанных зон на границах раздела аморфных слоев в периодических многослойных композициях W/Si / Е.Н. Решетняк, А.Т. Пугачев, В.И. Пинегин, С.В. Малыхин, Ю.П. Першин // Сборник докладов 14-го Международного симпозиума "Тонкие пленки в оптике и электронике". - Харьков (Украина). - 2002. - С. 220-222.

АНОТАЦІЯ

Решетняк О.М. Напружений стан та структура іонно-плазмових конденсатів з гексагональною і кубічною решіткою. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. - Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків 2004.

Дисертація присвячена дослідженню рентгенівськими методами структури і напруженого стану конденсатів Ti, W, Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N товщиною $1 \div 10^4$ нм, отриманих при різних параметрах осадження магнетронним і вакуумно-дуговим способом. Розроблена методика вивчення напруженого стану монокристалічних і текстурованих матеріалів з гексагональною решіткою, яка дозволяє одночасно визначити значення макронапружень (σ_1, σ_2) і параметри кристалічної решітки, що відповідають ненапруженому стану (a_0, c_0). Виявлені високі стискаючі напруження (0,5÷5 ГПа), які неоднорідно розподілені по товщині іонно-плазмових плівок, і збільшені, у порівнянні з табличними, параметри решітки. Встановлено зв'язок між напруженим станом, процесом релаксації пружних спотворень решітки і формуванням текстури. Проаналізовано вплив середньої енергії частинок, що осаджуються, на рівень залишкових напружень в плівках. Основні результати роботи розширюють існуючі уявлення про механізм формування залишкових напружень в

іонно-плазмових конденсатах і можуть бути використані для оптимізації технології отримання плівок із заданими властивостями.

Ключові слова: іонно-плазмовий конденсат, фазовий склад, рентгенівська тензометрія, залишкові напруження, період кристалічної решітки, текстура.

АННОТАЦІЯ

Решетняк Е.Н. Напряженное состояние и структура ионно-плазменных конденсатов с гексагональной и кубической решеткой. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.- Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, 2004.

Диссертация посвящена исследованию рентгеновскими методами структуры и напряженного состояния конденсатов Ti, W, Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N толщиной $1 \div 10^4$ нм, полученных при различных параметрах осаждения магнетронным и вакуумно-дуговым способом. Разработана методика изучения напряженного состояния монокристаллических и текстурированных материалов с гексагональной решеткой, которая позволяет одновременно определить значения макронапряжений (σ_1 , σ_2) и параметры кристаллической решетки, соответствующие ненапряженному состоянию (a_0 , c_0). Выявлены высокие сжимающие напряжения ($0,5 \div 5$ ГПа), неоднородно распределенные по толщине ионно-плазменных пленок. Показано, что ионно-плазменные конденсаты насыщены дефектами кристаллического строения типа межузельных атомов и дислокационных петель внедрения. Установлена связь между напряженным состоянием, процессом релаксации упругих искажений решетки и формированием текстуры.

Проведено исследование структуры, субструктуры, текстуры и напряженного состояния пленок α -Ti (ГПУ), полученных вакуумно-дуговым способом на стальных и медных подложках при потенциалах смещения $25 \div 70$ В. Установлено, что независимо от подложки увеличение потенциала смещения способствует формированию в пленках преимущественной ориентации кристаллитов плотноупакованными плоскостями (001) перпендикулярно поверхности пленки. Обнаружено, что кристаллиты текстурированной фракции в пленках α -Ti являются сжатыми в направлении перпендикулярном плотноупакованным плоскостям и имеют увеличенный, по сравнению с табличным, период решетки c_0 , значение которого уменьшается с увеличением потенциала смещения на подложке. Остаточные напряжения сжатия в текстурированной фракции на 30-40 % выше напряжений в нетекстурированной фракции пленок. Наблюдаемые эффекты объясняются влиянием дислокационных петель внедрения, расположенных параллельно плотноупакованным плоскостям в кристаллитах текстурированной фракции, которые образуются при радиационно-стимулированном отжиге межузельных атомов.

Экспериментально исследованы состав, структура и остаточные напряжения в пленках, полученных магнетронным распылением вольфрамовой мишени в атмосфере аргона и ксенона. Показано, что соотношение концентраций фаз α -W и

W_3O в пленках определяется скоростью осаждения. Установлено, что уровень сжимающих остаточных напряжений в α -W фазе тонких ($t < 1$ мкм) пленок линейно растет с увеличением средней энергии осаждаемых атомов вольфрама, которую рассчитывали, исходя из параметров осаждения.

Изучены особенности формирования структуры на начальных стадиях роста магнетронных пленок путем исследования тонких нанометровых слоев W в многослойных периодических композициях W/Si. Установлено, что тонкие (< 10 нм) слои являются аморфными и имеют структуру с ближним порядком, который подобен структуре кристаллического W_3O . Снижение уровня сжимающих остаточных напряжений вблизи подложки в однослойных ионно-плазменных пленках толщиной ~ 1 мкм объясняется уменьшением удельного объема при кристаллизации аморфной фазы, сформированной на начальной стадии роста пленки.

Предложена качественная модель формирования напряженного состояния конденсатов, осаждаемых из потоков частиц с энергией E в диапазоне $10 \div 150$ эВ на подложки при температуре $T < 1/3 T_{пл}$. Предполагается, что основной причиной возникновения сжимающих остаточных макродеформаций является увеличение удельного объема закрепленной на подложке пленки, обусловленное радиационно-стимулированным процессом насыщения конденсатов межузельными атомами. Уровень напряжений и степень совершенства текстуры в пленках, зависят от интенсивности релаксационных процессов, связанных с отжигом межузельных атомов. Низкая энергия осаждаемых частиц и высокое содержание примесей затрудняет протекание релаксационных процессов.

Основные результаты работы расширяют существующие представления о механизме формирования остаточных напряжений в ионно-плазменных конденсатах и могут быть использованы для оптимизации технологии получения пленок с заданными свойствами.

Ключевые слова: ионно-плазменный конденсат, фазовый состав, рентгеновская тензометрия, остаточные напряжения, период кристаллической решетки, текстура.

SUMMARY

Reshetnyak E.N. Stress state and structure of ion-plasma condensates with hexagonal and cubic lattice. - Manuscript.

Thesis on science degree of candidate of physical and mathematical sciences on the speciality 01.04.07- Physics of solids.- Kharkov National Karazin University, Kharkov 2004.

The thesis is devoted to X-ray study of structure and stress state of condensates Ti, W, Ti-N, Cr-N and Ti-Cr-N with thickness from 1 to 10^4 nm, produced by magnetron and vacuum-arc methods under different condensation conditions. A technique for studying the stress state in single-crystalline and textured materials with hexagonal lattice was developed, which allowed simultaneous determination of macrostresses (σ_1 , σ_2) and crystalline lattice parameters corresponded non-stressed crystal (a_0 , c_0). High compressive

stresses (0,5÷5 GPa) non-uniformly distributed by thickness of ion-plasma films and lattice parameters increased comparing to nominal ones were revealed. A correlation between stress state, lattice elastic distortion relaxation and texture formation was determined. The influence of condensed particle average energy on film residual stress was analyzed. The main results of the work extend the existent knowledge about mechanism of residual stress formation in ion-plasma condensates and may be applied for technology optimization of films with predetermined properties.

Key words: ion-plasma condensates, phase composition, X-ray tensometry, residual stresses, crystalline lattice parameter, texture.