

Лабораторная работа №3
**Диффузионный распад тонких металлических пленок
на твердой подложке**

Общие положения

Тонкий слой (толщиной $\sim 10^{-8} - 10^{-6}$ м) одного твердого вещества на поверхности другого – такая композиция появилась в связи с развитием техники. Необходимость в антикоррозионных покрытиях, разработка миниатюрных полупроводниковых приборов и многое другое сделали тонкие пленки объектом физического исследования.

С точки зрения эксплуатационных свойств тонкопленочные изделия обладают существенным недостатком: они деградируют в процессе эксплуатации, теряют свои первоначальные характеристики. Взаимодействуя с подложкой, тонкие пленки изменяют свой состав, а значит и электро-, и теплопроводность; в результате диффузионного переноса атомов тонкие пленки теряют сплошность, что, например, приводит к порче микросхем. Для борьбы с этими явлениями возникла необходимость исследования физических свойств тонких пленок.

От массивных твердых тел тонкие пленки отличаются, главным образом, развитостью своих поверхностей: межфазной границы “пленка–подложка” и свободной поверхности. Кроме того, в зависимости от способа изготовления пленок, у них может быть чрезвычайно мелкозернистая или пористая структура с наличием различного рода дефектов большой плотности. Как правило, пленка на подложке находится в упруго-напряженном состоянии. Все это является причиной термодинамической неустойчивости тонких пленок на подложке. Очевидно, что при наличии надлежащих механизмов в системе “пленка–подложка” будут происходить релаксационные процессы, ведущие к понижению избыточной свободной энергии, связанной с перечисленными выше дефектами структуры.

Одним из наиболее существенных макроскопических проявлений релаксации избыточной свободной энергии в пленке является процесс ее распада, ведущий к превращению сплошной пленки в совокупность разобщенных островков, форма которых определяется капиллярными константами системы.



Убедимся в том, что такой распад энергетически оправдан.

Для этого рассмотрим систему “пленка на подложке” единичной площади, обозначив цифрой 1 материал подложки; 2 – пленки. Для сплошной пленки избыток свободной энергии системы

$$\Delta F_{\text{пл}} = \alpha_2 + \alpha_{12} + f \quad (1)$$

где α_2 – удельная поверхностная энергия материала пленки;

α_{12} – удельная энергия межфазной границы;

f – избыточная свободная энергия, обусловленная наличием в пленке напряжений и дефектов структуры.

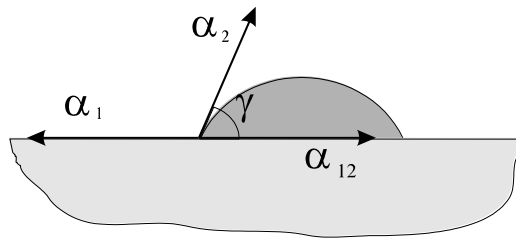
Если пленка распадется на N полусферических островков, то избыток свободной энергии такой системы будет

$$\Delta F_{\text{остр}} = \alpha_2 N S_0 + \alpha_{12} N \pi R^2 + \alpha_1 (1 - N \pi R^2) \quad (2)$$

где $S_0 = 2\pi R^2$ – площадь полусферической поверхности островка; R – средний радиус островков.

Строго говоря, островок на подложке – это сферический сегмент с углом смачивания γ , зависящим от соотношения между удельными поверхностными энергиями подложки (α_1), вещества островка (α_2) и межфазной границы “подложка-островок” (α_{12}):

$$\alpha_1 = \alpha_{12} + \alpha_2 \cos \gamma$$



Для нашего случая (медная пленка на керамической подложке) $\gamma \sim 90^\circ$; $\cos \gamma \sim 0$, т.е.

$$\alpha_1 \cong \alpha_{12} \quad (3)$$

Если при этом учесть, что объем вещества пленки $V_{\text{пл}}$ ($V_{\text{пл}} = d$ – для пленки единичной площади толщиной d) равен суммарному объему островков $V_0 = N(4/3)\pi R^3/2$, то можно выразить число островков на единичной площади через толщину пленки и средний радиус островка

$$N = \frac{3d}{2\pi R^3} \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) после преобразований получим

$$\Delta F_{\text{остр}} = 3\alpha_2 \frac{d}{R} + \alpha_1$$

Распад пленки на островки будет энергетически оправдан, если

$$\Delta F_{\text{пл}} > \Delta F_{\text{остр}},$$

т.е. $\alpha_2 + \alpha_{12} + f > \alpha_1 + 3\alpha_2(d/R)$ или с учетом (3)

$$(\alpha_2 + f)R > 3\alpha_2 d$$

Предположим вначале, что $f = 0$ (пленка бездефектна и ненапряжена). Тогда

$$R > 3d. \quad (5)$$

Если средний размер островков будет удовлетворять этому неравенству, распад пленки энергетически оправдан. При меньших R распаду препятствуют капиллярные силы $F_R \sim \alpha_2 / R$.

Если $f > 0$, то пленка может распадаться на островки тем меньшего размера, чем больше f , т.к.

$$R > \frac{3\alpha_2 d}{\alpha_2 + f} \sim \frac{1}{f}.$$

Но в любом случае $R > 3d$.

Обсудим механизм распада тонкой пленки. При нагревании пленки на подложке до температур, при которых оказывается существенной диффузионная подвижность атомов, распад пленки осуществляется диффузионным механизмом. В ней начинаются процессы, сходные с первичной рекристаллизацией в напряженных кристаллах: происходит зарождение и рост зерен, свободных от напряжений. Но, поскольку в пленке велика доля поверхности в отношении к ее объему, естественно, что ненапряженные зерна зарождаются на ее поверхности и растут не за счет смещения границы между ними и соседними напряженными зернами, а за счет диффузионного переноса атомов к ним из напряженных областей. Диффузия осуществляется как по поверхности пленки, так и в ее объеме. Поскольку имеется свободная поверхность, зерна могут расти в высоту и, таким образом, возникают “бугорки” – зародыши островков, на которые в итоге разобьется пленка.

Цель работы

- Изучить методику приготовления тонких пленок на твердых подложках, измерения их толщины.
- Экспериментально изучить процесс распада тонких медных пленок разной толщины на подложке из полированной керамики и убедиться в выполнении соотношения между толщиной пленки и размером островков, на которые она распадается.

Интерферометрический метод определения толщины тонких пленок на подложке

Метод основан на явлении интерференции света. Прибором для измерения толщины пленок служит микроинтерферометр МИИ-4, предназначенный для визуальной оценки и измерения высоты неровностей поверхностей. Он представляет собой оптический микроскоп, снабженный устройством для получения интерференционной картины, которая формируется в результате наложения двух систем световых волн, полученных из одного источника света путем разделения первичного пучка на два интерферирующих пучка.

В микроинтерферометре МИИ-4 в качестве разделяющей системы используется наклонная плоско-параллельная пластинка П (Рис.1), имеющая полупрозрачное светоотделительное покрытие.

Половину падающего из источника И света пластинка отражает, половину пропускает, вследствие чего образуются две системы волн, способных интерферировать. В результате сложения (интерференции) двух систем волн в фокальной плоскости окуляра Ок наблюдаются интерференционные полосы.

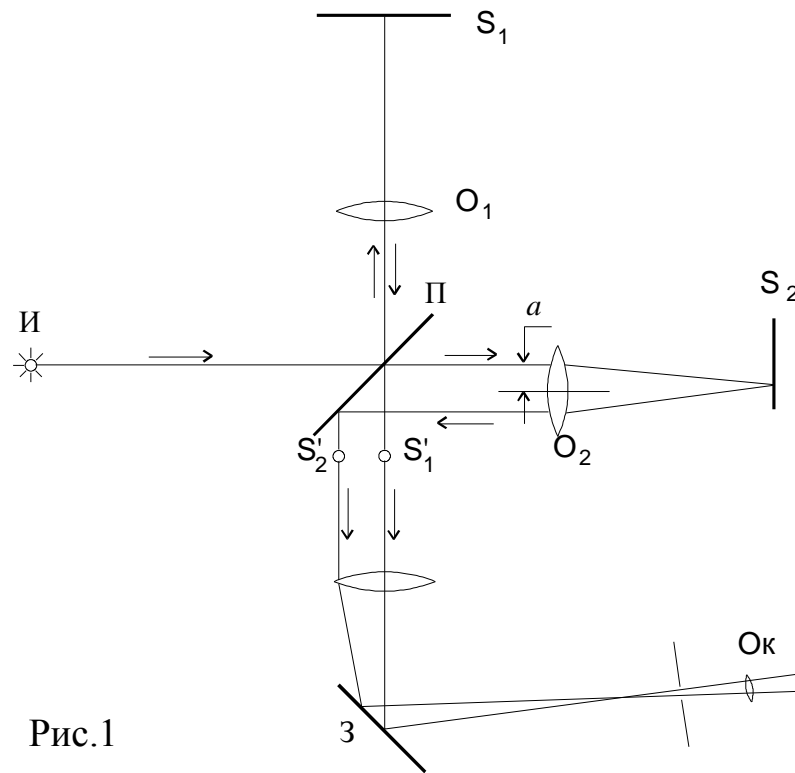
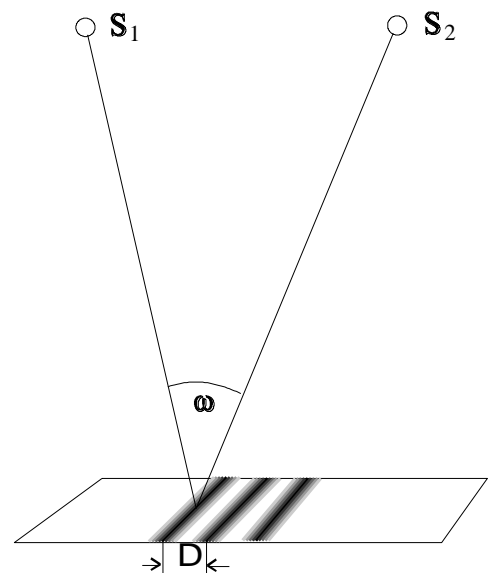


Рис.1

Как известно, для того, чтобы в результате наложения волн от двух когерентных источников S_1 и S_2 возникали интерференционные полосы, источники должны быть разнесены так, чтобы на плоскость, где наблюдаются полосы, волны падали под разными углами. В зависимости от угла ω , под которым видны источники волн из данной точки поля интерференции, меняется интервал между полосами интерференции $\Delta = \frac{\lambda}{\omega}$, где λ – длина волны света.



Микроинтерферометр МИИ-4 позволяет изменять расстояние и взаимное расположение между изображениями источника света.

Для осуществления этой возможности объектив O_2 (Рис.1) смещается с оптической оси на некоторое расстояние (на рисунке – это расстояние a); при этом изменяется расстояние между изображениями S'_1 и S'_2 источника света, а, следовательно, в фокальной плоскости окуляра $Ок$ появляются интерференционные полосы, расстояние между которыми зависит от величины смещения a . Если объектив O_2 , смещенный с оси, поворачивать вокруг этой оси, то одно из изображений источника будет описывать окружность вокруг другого; в этом случае полосы в поле зрения будут поворачиваться.

Разность хода между интерферирующими лучами от центра поля зрения к краям увеличивается и проходит значения: $0, \lambda/2, \lambda, 3\lambda/2, 2\lambda$ и т.д., где λ – длина волны света. В точках поля, где разность хода лучей равна $\lambda, 2\lambda, 3\lambda$, и т.д. в

результате сложения пучков получаются светлые полосы, а в точках, где разность хода равна $\lambda/2$, $3\lambda/2$, $5\lambda/2$, и т.д. – темные полосы.

При работе в монохроматическом свете во всем поле зрения видны темные и светлые полосы. Два светофильтра, с помощью которых получается монохроматический свет, пропускают соответственно желтую и зеленую части спектра. Без светофильтров наблюдается интерференционная картина в белом свете. Поскольку интервал между полосами зависит от длины волны, то в белом свете полосы для разных длин волн не совпадают друг с другом, за исключением нулевой полосы, определяющей ось симметрии интерференционной картины. Таким образом интерференционная картина в белом свете имеет следующий вид: в центре наблюдается белая ахроматическая полоса, по обеим сторонам которой находятся две черные полосы с цветными каймами, и дальше по три–четыре цветные полосы с каждой стороны. Переход от одной светлой (темной) полосы к другой светлой (темной) полосе соответствует изменению разности хода между интерферирующими лучами на одну длину волны.

В поле зрения микроинтерферометра наблюдаются одновременно интерференционные полосы и исследуемая поверхность. Перемещение исследуемой поверхности S_2 вверх или вниз на небольшую величину вызывает изменение хода луча на двойную величину этого перемещения, т.к. свет проходит это расстояние дважды. Изменение хода луча в одной ветви прибора вызовет изменение разности хода между интерферирующими лучами, в результате чего полосы в поле зрения сместятся. При смещении исследуемой поверхности на расстояние, равное половине длины волны света $\lambda/2$ полосы в поле зрения сместятся на расстояние, равное одному интервалу между ними. Средняя длина волны белого света $\lambda \approx 0,55 \text{ мкм}$. Поэтому смещение интерференционных полос на один интервал соответствует смещению наблюдаемой поверхности на $\lambda/2 = 0,275 \text{ мкм}$.

Если на исследуемой поверхности имеется бугорок или впадина, то в этом месте меняется разность хода и, следовательно, полосы смещаются. Так, например, глубина неровности на поверхности $0,275 \text{ мкм}$ вызовет в поле зрения прибора изгиб полосы на величину одного интервала между полосами. При измерениях величину изгиба полосы выражают в долях интервала между полосами.

С помощью прибора МИИ-4 можно достаточно точно измерить изгиб интерференционных полос, составляющий $0,1$ интервала между полосами. Поэтому наименьшая неровность поверхности, которую можно измерить на приборе, составляет $0,275 \cdot 0,1 \approx 0,027 \text{ мкм} = 270 \text{ \AA}$.

Конструкция МИИ-4

Микроинтерферометр МИИ-4 имеет круглое основание 1 (Рис.2), на котором может быть установлена фотокамера 2 или рамка с матовым стеклом. К верхнему торцу основания привинчена полая цилиндрическая колонка 3, на которой установлен предметный столик 4. При помощи двух микрометрических винтов 5 столик можно перемещать в двух взаимно

перпендикулярных направлениях. Столик можно также поворачивать вокруг вертикальной оси и стопорить винтом 6.



Рис.2.

В колонке 3 под углом 70° к вертикальной оси расположен визуальный тубус 7, в отверстие которого может быть установлен окуляр со шкалой или сеткой. Для измерения величины искривления интерференционных полос на наружный диаметр тубуса вместо окуляра устанавливают винтовой окулярный микрометр 8 (МОВ-1-15^х).

На тубусе имеется кольцо, вращением которого можно вводить в оптическую систему или выводить из нее зеркало 3 (Рис.1) визуального тубуса. При визуальном наблюдении или измерении зеркало должно быть введено в оптическую систему, а при фотографировании – выведено.

Фокусировка микроскопа на объект осуществляется перемещением интерференционной головки при вращении микрометрического винта 9 (Рис.2).

Интерференционная головка укреплена на внутреннем стакане микроскопа. Она состоит из левой, средней и правой частей. Левая часть головки включает в себя фонарь 10 с винтами 11 (для центрировки лампы) и трубку 12, в которую вмонтирована осветительная часть системы. В трубке установлена горизонтально выдвигающаяся пластинка 13 с тремя отверстиями. В двух крайних отверстиях этой пластинки закреплены светофильтры (зеленый и желтый) для получения монохроматического света, среднее отверстие, свободное, используется при работе в белом свете. Вращением кольца 14 изменяется диаметр отверстия апертурной диафрагмы.

В средней части головки находится объектив O_1 , разделительная пластинка П (Рис.1), а также рукоятка 15 (Рис.2), служащая для включения и выключения шторки, расположенной между разделительной пластинкой П и объективом O_2 (Рис.1). На торце рукоятки 15 (Рис.2) нанесена стрелка,

указывающая положение шторки: вертикальное положение стрелки соответствует закрытой, горизонтальное – открытой шторке.

В правой части головки установлены объектив O_2 и эталонное зеркало S_2 (Рис.1). Эта часть имеет устройство для изменения ширины и направления интерференционных полос. Ширина полос изменяется вращением винта 16 (Рис.2) вокруг его оси. Изменение направления полос производится этим же винтом путем вращения его вокруг оси интерференционной головки. Винт 17 служит для смещения полос в поле зрения микроскопа.

Источником света служит лампа накаливания, яркость которой регулируется ручкой 19 реостата, расположенного вместе с выключателем 20 в корпусе блока питания 18.

Методика измерения толщины пленки

Для измерения толщины напыленной пленки используется контрольное стекло, на которое пленка наносится одновременно с напылением ее на образец. После напыления пленку процарапывают до стекла таким образом, чтобы не повредить поверхность контрольного стекла. Глубина царапины, полученной таким образом, равна толщине пленки.

Контрольное стекло с процарапанной пленкой помещают на предметный столик 4 микроинтерферометра (Рис.2) исследуемой поверхностью вниз (к объективу).

Поворачивают рукоятку 15 так, чтобы стрелка на ней стояла вертикально. При этом закрывается шторка, расположенная между полупрозрачным разделителем света П и объективом O_2 (Рис.1) и микроинтерферометр работает как металлографический микроскоп. С помощью микрометрического винта 9 (Рис.2) фокусируют микроскоп на исследуемую поверхность; перемещая предметный столик с помощью двух микрометрических винтов 5, а при необходимости поворачивая столик вокруг вертикальной оси, помещают в поле зрения царапину на пленке таким образом, чтобы она была расположена в поле зрения вертикально.

Поворотом рукоятки 15 включают правую часть интерференционной головки (стрелка на рукоятке должна быть в горизонтальном положении – шторка открыта); при этом в поле зрения должны появиться интерференционные полосы. Для получения большей контрастности полос нужно поворотом кольца 14 несколько уменьшить отверстие апертурной диафрагмы.

Вращением винта 16 *вокруг его оси* устанавливают необходимый для работы интервал между полосами.

Поворотом винта 16 вокруг оси интерференционной головки устанавливают полосы перпендикулярно царапине на пленке.

Для работы с монохроматическим светом включают один из светофильтров перемещением до упора пластинки 13.

Царапина на тонкой металлической пленке, нанесенной на стекло представляет собой канавку с плоским дном, глубину которой необходимо измерить. Измерение глубины канавки производят с помощью винтового окулярного микрометра МОВ-1, который устанавливают вместо окуляра на тубус микроинтерферометра до упора и закрепляют таким образом, чтобы наблюдаемая в его поле зрения двойная линия (биштрих) совпадала с направлением интерференционных полос (Рис.3).

Для определения толщины пленки необходимо

1. измерить величину интервала между ближайшими полосами $\Delta_{\text{Инт}}$,
2. измерить величину изгиба полос $\Delta_{\text{Изг}}$ и
3. вычислить глубину канавки d по формуле:

$$d = 0,27 \frac{\Delta_{\text{Изг}}}{\Delta_{\text{Инт}}} \text{ мкм.} \quad (5)$$

Величина интервала между полосами $\Delta_{\text{Инт}}$ выражается числом делений шкалы барабанчика окулярного микрометра при смещении биштриха на расстояние, равное интервалу между ближайшими полосами.

Для получения этой величины необходимо, вращая барабан микрометра, совместить линии биштриха с одной из темных полос так, чтобы эта полоса находилась посередине между линиями биштриха (Рис.3а) и произвести первый отсчет n_1 по шкале барабана.

Затем совмещают биштрих с ближайшей соседней полосой и получают второй отсчет n_2 ; тогда $\Delta_{\text{Инт}} = n_1 - n_2$.

Величину изгиба полос также выражают в делениях шкалы барабана. Перемещая предметный столик располагают в поле зрения окулярного микрометра царапину таким образом, чтобы линии биштриха частью располагались на пленке, частью на царапине (царапина выглядит более темной в сравнении с пленкой), совмещают биштрих с одной из полос на пленке (Рис.3а) и снимают отсчет на шкале барабана n_3 . Затем, вращая барабан микрометра, совмещают биштрих с *той же полосой* на дне царапины (Рис.3б) и получают второй отсчет n_4 . Тогда $\Delta_{\text{Изг}} = n_3 - n_4$.

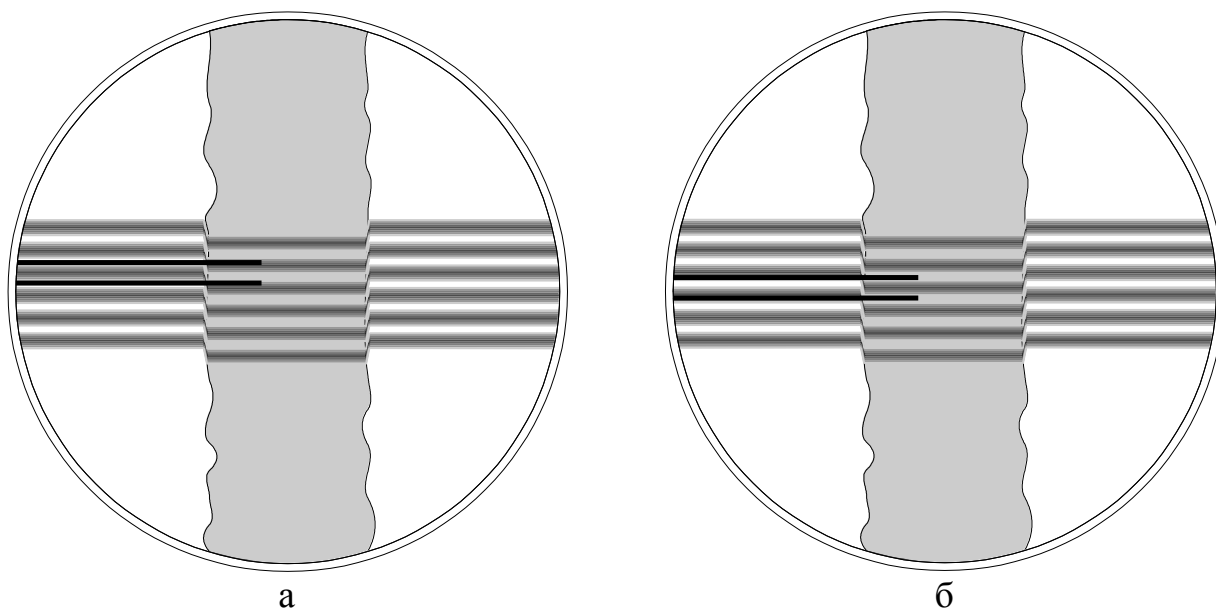


Рис.3

Длина волны зеленого и средняя длина волны белого света близки и составляют 0,54–0,55 мкм, поэтому и в монохроматическом (зеленом), и в белом свете смещение полос на один интервал соответствует глубине царапины, равной 0,27 мкм. В этом случае глубина царапины вычисляется по формуле (5).

Если измерения велись в монохроматическом желтом свете, длина волны которого составляет ~ 0,58 мкм, то глубину царапины следует вычислять по формуле

$$d = 0,29 \frac{\Delta_{\text{Изг}}}{\Delta_{\text{Инт}}} \text{ мкм.} \quad (6)$$

Порядок выполнения работы:

1. Включить вакуумный пост.
2. Приготовить Cu навески, рассчитав их массу по формуле $m = 2\pi L^2 \rho d$, где L – расстояние от лодочки до рамки; $\rho = 8,93 \text{ г/см}^3$ – плотность меди; d – толщина пленки. Сделать расчет для двух толщин: $d_1 = 5 \cdot 10^{-6}$, $d_2 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$; $L = 6 \text{ см}$. Если в качестве материала для напыления используется Cu проволока диаметром D , то необходимая для навески длина проволоки рассчитывается по формуле
$$l = \frac{4m}{\pi D^2 \rho}.$$
3. Открыв вакуумный колпак, установить лодочку для напыления и положить одну из навесок на ее середину.
4. Подготовить керамическую подложку, тщательно протерев ее спиртом или ацетоном.
5. Укрепить подложку вместе с контрольным стеклом на рамке, закрыв при этом половину площади подложки и стекла экраном. Установить рамку перпендикулярно направлению на лодочку на расстоянии 6 см от последней.
6. Закрыв колпак, откачать из него воздух, поставив ключ в положение ПВ (предварительный вакуум), а когда стрелка вакуумметра дойдет до цифры 2 – в положение ВВ (высокий вакуум).
7. После зашкаливания стрелки вакуумметра подать напряжение на лодочку и, постепенно увеличивая ток через нее, расплавить, а затем полностью испарить Cu навеску. По мере испарения навески будет наблюдаться потемнение контрольного стекла.
8. Сбросив ток лодочки до нуля и отключив напряжение переключить пост в положение НВ (напуск воздуха); открыть колпак, положить в лодочку вторую навеску, закрыть экраном напыленную часть подложки и снова откачать систему.
9. Напылить вторую пленку.
10. Вынуть образец вместе с контрольным стеклом; поместить образец в печь для отжига в атмосфере водорода.
11. На приборе МИИ-4 измерить толщину напыленных пленок, используя контрольное стекло.
12. После отжига образца ($T = 850^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ ч}$) изучить пленки на микроскопе МИМ–10 при максимальном увеличении; сфотографировать островки, сформировавшиеся на местах пленок разных толщин; для каждой из пленок измерить средний размер островков и, сравнив его с толщиной пленки, убедиться в выполнении соотношения (5).