

PACS numbers: 68.55. – а; 81.15.Аа; 68.55.Ln

РАЗМЕРНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Л.В. Одноворец, Н.И. Шумакова, Е.П. Ткач, И.Е. Проценко

Сумский государственный университет,
ул. Римского-Корсакова, 2, 40007, Сумы, Украина
E-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

В работе установлено, что при конденсации металлических пленок в условиях технологического вакуума происходит образование аномальных модификаций, которые не всегда наблюдаются в массивных образцах. На основе анализа литературных и собственных экспериментальных или расчетных данных сделан вывод о том, что эти фазы стабилизируются в результате действия примесного размерного эффекта и являются фазами внедрения газов остаточной атмосферы в решетку металла.

Ключевые слова: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, РАЗМЕРНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЭФФЕКТЫ, КРИТИЧЕСКАЯ ТОЛЩИНА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, АНОМАЛЬНЫЕ ФАЗЫ.

(Получено 09.04.2009, в отредактированной форме – 12.07.2009)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о возникновении аномальных фаз, их химическом составе и механизме стабилизации в тонких слоях переходных и редкоземельных металлов длительное время обсуждается в литературе [1-5]. К числу этих фаз относят предполагаемые полиморфные модификации металлов, которые не наблюдаются в массивных образцах; метастабильную аморфную фазу, образующуюся из-за низкой диффузионной подвижности на подложке атомов конденсируемого вещества; высокотемпературные модификации в массивных образцах, которые стабилизируются в тонких пленках при относительно низких температурах; примесные фазы, образующиеся в результате взаимодействия атомарного пучка с атомами остаточной атмосферы. Правильная интерпретация химического состава аномальных фаз затруднена из-за недостатка экспериментальных результатов, а также в связи с близостью параметров решетки и ожидаемых полиморфных модификаций.

Такие авторы, как Д.И. Лайнер и В.А. Холмянский (пленки Ta), С.А. Семилетов и др. (пленки РЗМ и переходных d-металлов), М. Газгниер и А. Курзон (пленки РЗМ), З.З. Зыман (пленки Ti) и другие авторы (анализ этих работ см. в [4]), сделали вывод о том, что экспериментальные условия, при которых образуются аномальные фазы, далеки от идеальных для стабилизации полиморфных модификаций и поэтому, если исходить из данных кристаллографического анализа, эти фазы, скорее всего, являются фазами внедрения. Вместе с этим А.И. Бублик и Б.Я. Пинес (пленки Cr, V, Ni), П. Денбих и Р. Маркус (Ta и Mo), К. Чопра и др. (пленки Zr, Hf и Re), Е. Миске и М. Гиллет, Р. Маркус и С. Квогли (пленки Ta), Н.Т. Гладких (пленки РЗМ и переходных d-металлов) интерпретировали аномальные фазы как полиморфные

модификации металлов, которые образуются в соответствии с теорией фазового размерного эффекта [1]. Авторы работ [6, 7] интерпретировали аномальную гексагональную фазу в эпитаксиальных пленках Ni/(001)Au [6] или в пленках Ni, осажденных лазерным распылением на подложки (001)KCl или a-C/(001)KCl [7], как метастабильную полиморфную модификацию, которая стабилизируется в результате проявления фазового размерного эффекта. Отметим, что лишь авторы [1, 4, 8-10] предприняли попытку произвести термодинамическую оценку критической толщины полиморфного перехода на основе теории [1]. Таким образом, выводы различных авторов о примесном или полиморфном характере аномальных фаз в большой степени являются качественными, поскольку базируются на основе кристаллохимического анализа. Вместе с тем обе точки зрения имеют право на жизнь, т.к. первая представляется естественной и логичной, если учесть высокую химическую активность пленочных материалов на основе РЗМ и переходных d-металлов, а вторая – не противоречит общим термодинамическим соображениям работ [1]. Ниже представлен анализ природы аномальных фаз на основе собственных экспериментальных результатов и литературных данных.

Получение пленочных образцов нами, а также авторами цитируемых работ, осуществлялось в вакуумных установках с масляной откачкой типа ВУП-4, ВУП-5 (давление остаточных газов $P \approx 2 \cdot 10^{-4}$ Па) и в отдельных случаях сверхвысоковакуумной установке с безмасляной откачкой и минимальным давлением $P \approx 10^{-7}$ Па. Испарение тугоплавких металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Co и Ni) проводили с помощью электронно-лучевой пушки. Относительно легкоплавкие металлы (Sc, Y и Cr) испаряли обычным резистивным методом из Mo-, W- и (Ta-Re) - лодочек.

В качестве подложек для пленок, предназначенных для последующих структурных исследований, использовались свеженапыленные пленки углерода или монокристаллические пластины (100) NaCl. Эталонном при расчете межплоскостных расстояний служили тонкие пленки Al (точность $\pm 0,001$ нм) или NaCl для прецизионных измерений ($\pm 0,0002$ нм), нанесенные на пленку исследуемого металла в том же технологическом цикле.

Для получения электронограмм и проведения электронно-микроскопических исследований использовался микроскоп РЭММА-4. Элементный состав исходной навески и тонких пленок изучали методом вторичной ионной масс-спектрометрии на приборе MS-7201M, а фазовые превращения в процессе отжига пленок – непосредственно в колонне микроскопа путем нагрева образца электронным пучком или специальной печкой.

Для изучения электрофизических свойств аномальных фаз применяли двухзондовый метод на основе цифрового прибора В7-23. В качестве подложек в этом случае использовали стеклянные полированные пластины с вплавленными молибденовыми стержнями – тоководами.

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОМАЛЬНЫХ ФАЗ

При исследовании фазового состава пленок, полученных в технологическом вакууме, наблюдалось образование аномальных фаз с ГЦК, ГПУ или, значительно реже, с более сложными решетками. На рис. 1 представлены в качестве примера дифракционные картины аномальных фаз, полученные нами, стабилизирующихся в пленках V (а), W (б) и Cr (в), которые соответствуют составу VO_x ($x \approx 1$), W_3O и Cr_2O_3 . На рис. 2

приведена типичная диаграмма фазового состава в координатах $(T_n)-(d)$ на примере пленок Nb (T_n – температура подложки, d – толщина пленки).

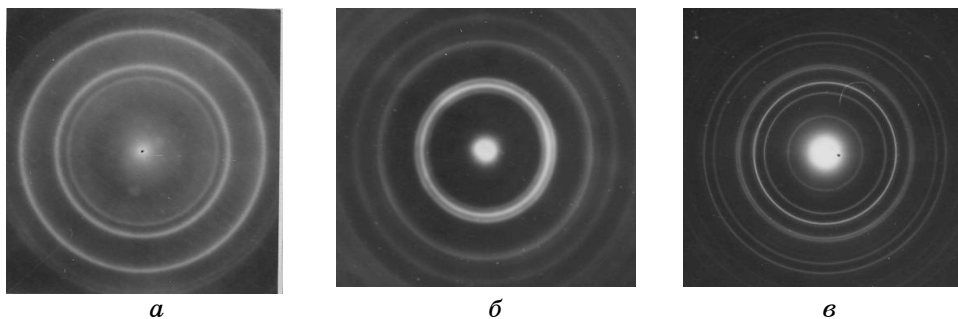


Рис. 1 – Дифракционные картины от аномальных фаз с ГЦК решеткой (а), решеткой типа А-15 (б) и типа шпинели (в)

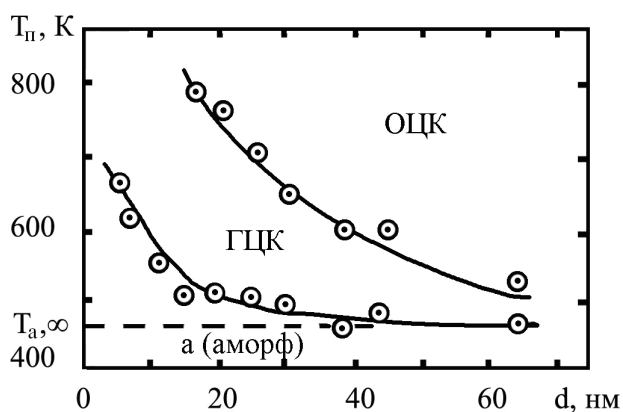


Рис. 1 – Диаграмма фазового состава для пленок Nb. $T_{a, \infty}$ – температура, ниже которой в пленках стабилизируется аморфная фаза при $d \rightarrow \infty$. Интерпретация природы ГЦК фазы представлена в таблице 2

Характерной особенностью данных диаграмм является то, что при уменьшении скорости конденсации и/или увеличении давления остаточных газов точки перехода из аморфной фазы в кристаллическую или из аномальной фазы в фазу, типичную для массивных образцов, смещаются в область большей толщины и температуры. При улучшении условий конденсации область стабилизации аномальных фаз заметно сужается и в сверхвысоком вакууме ($P \approx 10^{-5} \div 10^{-8}$ Па) аномальные фазы вообще не фиксируются.

Эти данные позволяют предположить, что они стабилизируются в результате взаимодействия атомов осаждаемого металла с остаточными газами, что подтверждается и косвенными данными. Например, по мере приближения к точке перехода ГЦК \rightarrow ОЦК кристаллическая решетка претерпевает очень сильное искажение, проявляющееся в том, что на электронограммах линия (113) смещается в сторону больших углов, линия (200) – в сторону меньших углов, а остальные линии – (220), (311), (222) – смещаются очень незначительно. Искажение постепенно достигает столь большой степени, что решетку нельзя трактовать как ГЦК. В то же время ее нельзя интерпретировать и как ГЦК решетку с дефектами упаковки,

поскольку смещение линий не соответствует известной схеме Патерсона. Видимо, в этом случае проявляется так называемый [5] концентрационный размерный эффект (уменьшение концентрации примесных атомов по мере увеличения толщины из-за естественного обеднения остаточной среды газами). Уменьшение концентрации примесей происходит также при повышении температуры подложки (толщина пленки при этом может быть фиксированной), но в этом случае проявляется не размерный эффект, а обычная десорбция остаточных газов с поверхности подложки или растущей пленки.

Воспроизведение фазового состава пленок возможно в том случае, когда выполняется условие постоянства некоторого приведенного параметра

$$\alpha = AP/\omega\sqrt{T_n},$$

который по своей сути является отношением числа молекул остаточных газов к числу атомов испаряемого металла (A – некоторый постоянный коэффициент, ω – скорость конденсации). Варьируя P , ω и T_n , при фиксированных остальных параметрах конденсации (толщина, угол поступления молекулярного пучка и т.д.), можно управлять фазовым составом пленки, прогнозировать вероятность образования той или иной аномальной фазы. Вышесказанное можно проиллюстрировать (таблица 1) на примере тонких пленок Sc, в которых при значениях параметра $\alpha < 8,1 \cdot 10^{-7}$ Па·с/(мК^{1/2}) имеет место ГПУ Sc, т.е. фаза, присущая массивным образцом, в то время как при $\alpha > 2,4 \cdot 10^{-6}$ Па·с/(мК^{1/2}) образуется аномальная фаза в виде гидрида ScH_x ($x \cong 2$). В интервале промежуточных значений α наблюдается разупорядоченная гексагональная фаза Sc. Вместе с тем отметим, что в работе [11] описана еще одна фаза с ГЦК решеткой и параметром $a = 0,492$ нм, которая в отличие от ГЦК фазы, соответствующей ScH_x [10], по мнению авторов [11] является полиморфной модификацией. Поскольку в этой работе нет интерпретации механизма стабилизации этой фазы, то выводы [11] представляются не убедительными (не исключена значительная ошибка в определении параметра решетки). Отметим также, что в работе [12] аномальная ГЦК фаза в пленках Sm гипотетически интерпретируется как гидрид SmH_x, которая окисляется до состава Sm₂O₃.

При исследовании электрофизических свойств аномальных фаз было обнаружено их относительно высокое удельное сопротивление и, в основном, полупроводниковый характер проводимости. В отдельных случаях электрофизические свойства аномальных фаз имеют свои особенности. Так, в случае ГЦК фазы с параметром решетки от $a = 0,426$ до $a = 0,438$ нм, которая наблюдается в пленках Nb [13], на температурной зависимости удельного сопротивления (ρ), которое в $10^3 \div 10^4$ раз больше по сравнению с удельным сопротивлением ОЦК Nb, фиксируются два участка с различной энергией активации электропроводности $\Delta\varepsilon_1 = 0,30$ эВ (при $T < 500$ К) и $\Delta\varepsilon_2 = 1,75$ эВ (при $T > 500$ К). Столь четко выраженные полупроводниковые свойства этой аномальной фазы говорят в пользу примесного механизма ее стабилизации. Анализ интенсивностей линий на электронограммах и величины параметра решетки позволяет заключить, что химический состав данной ГЦК фазы близок к NbN_xO_{1-x}, $x \cong 0,3 \div 0,5$. Отметим, что при отжиге этой фазы до $T > 820$ К происходит образование ГЦК NbO_x ($x \cong 1$) с несколько иными электрическими свойствами.

Таблица 1 – Экспериментальные данные об условиях конденсации, параметре α и фазовом составе пленок скандия, полученных при температуре $T = 300$ К

№	d , нм	ω , нм/с	P , Па	α , Па·с/м·К ^{1/2}	Фазовый состав
1	158,6	0,47	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	ГЦК ScH _x
2	84,5	0,70	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	ГЦК ScH _x
3	114,4	4,50	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	ГЦК ScH _x
4	106,6	7,10	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	ГЦК ScH _x
5	104,0	3,50	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	ГПУ разупор.
6	110,5	4,40	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	ГПУ разупор.
7	104,0	5,20	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	ГПУ разупор.
8	117,0	7,80	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	ГЦК ScH _x + ГПУSc
9	156,0	8,60	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	ГПУ Sc
10	201,5	15,5	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	ГПУ Sc
11	279,5	15,5	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$	ГПУ Sc

В тонких пленках Ti также фиксируются два температурных участка на зависимости $\rho(T)$ с энергией активации электропроводности $\Delta\varepsilon_1 = 0,18 \cdot 10^{-2}$ эВ и $\Delta\varepsilon_2 = (0,23 \div 6,65) \cdot 10^{-2}$ эВ, что соответствует двум различным фазам на основе Ti: ГПУ т.р. (Ti,O) и ГЦК TiO_x ($x \cong 1$).

Столь большой разброс $\Delta\varepsilon_2$ наводит на мысль, что в процессе отжига фазы TiO_x в технологическом вакууме ($\sim 10^{-3}$ Па) происходит ее взаимодействие с атомами остаточной атмосферы. Это подтверждается в полной мере при получении и отжиге TiO_x в вакууме $\sim 10^{-5} \div 10^{-6}$ Па. В этом случае величина $\Delta\varepsilon_2$ имела фиксированное значение $\Delta\varepsilon_2 = 14,6 \cdot 10^{-2}$ эВ в интервале температур $300 \div 600$ К (при $T > 600$ К происходит распад TiO_x с образованием ГПУ Ti).

Свои особенности в электрофизических свойствах имеют аномальные фазы, наблюдаемые при конденсации пленок V. Многообразие фазового состава (аморфный (a) V или VO_x ($x \cong 1$), кристаллические фазы VO_x, V₂O₃, VO₂ и V₂O₅ др.) дает возможность широкого практического применения в качестве датчиков критической температуры (пленки VO₂ и V₂O₃) [14, 15]; резистов для нанолитографии (a-V) [16] с разрешением 70 нм; прекурсоров для разработки резистов для субмикронной литографии (нано-V (размер зерен 30 ÷ 50 нм)) [16, 17] и т.п. Согласно данным [14, 15] в пленках VO₂ в интервале температур 340 ÷ 350 К происходит фазовый переход от низкотемпературной фазы с моноклинной решеткой и высоким удельным сопротивлением к высокотемпературной металлической тетрагональной фазе, который сопровождается одновременным фазовым переходом II рода металл – диэлектрик (полупроводник). В результате перехода удельное сопротивление уменьшается на 3-4 порядка при $d \cong 1000$ нм или на один порядок при $d \cong 100$ нм, хотя критическая температура перехода и ее гистерезис от толщины не зависят. Такое поведение сопротивления пленки VO₂ позволяет использовать ее в качестве терморезистора в схеме эффективной тепловой защиты при переходах или повышениях температуры. Явным недостатком такого датчика является относительно низкая рабочая температура. В связи с этим в работе [18] были изучены электрофизические свойства гетерогенных пленок V₂O₃ + VO_x с точки зрения возможности использования их в качестве высокотемпературного

датчика критической температуры, поскольку температура фазового перехода II рода в массивном V_2O_3 составляет $430 \div 520$ К [19]. Исследования [18] показали, что при отжиге в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па пленка состава VO_x постепенно переходит в V_2O_3 , хотя незначительное количество VO_x сохраняется в образцах. Остановимся более подробно на характере зависимости $\rho(T)$ в данном случае. Начиная с $T = 300$ К, величина $\rho = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м остается практически неизменной до $T = 430$ К, а в интервале $430 \div 500$ К увеличивается в два раза. Затем в интервале $500 \div 570$ К темп увеличения ρ уменьшается, но при $T = 570 \div 600$ К – снова увеличивается до величины $\cong 1,7 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. Авторы [18] предполагают, что второй скачок сопротивления связан с полным окислением пленки до состава V_2O_3 . Они также отмечают гистерезис зависимости $\rho(T)$ при $T < 600$ К и необратимый его характер, если пленку V_2O_3 выдерживать при $T = 600 \div 700$ К, что, скорее всего, связано с дальнейшим окислением V_2O_3 до состава $VO_{1,75}-VO_2$ и V_2O_5 .

Относительно вывода работ [6, 7] о полиморфной природе ГПУ фазы в пленках Ni необходимо сделать такое замечание. Согласно наших данных [8] эта фаза образуется в результате взаимодействия атомов Ni и N, что подтверждается выводами и других авторов (см. литературу, цитируемую в [8]). Если в случае [6] может действительно иметь место стабилизация метастабильной ГПУ модификации, то выводы работы [7] представляются сомнительными, т.к. экспериментальное значение параметров решетки, рассчитанные на основе электронограмм в работе [7], имеют значения $a = 0,266$ нм и $c = 0,433$ нм, т.е. соответствующие данным [8], и значительно отличаются от теоретических значений $a_m = 0,249$ нм и $c_m = 0,406$ нм для гипотетической ГПУ фазы Ni.

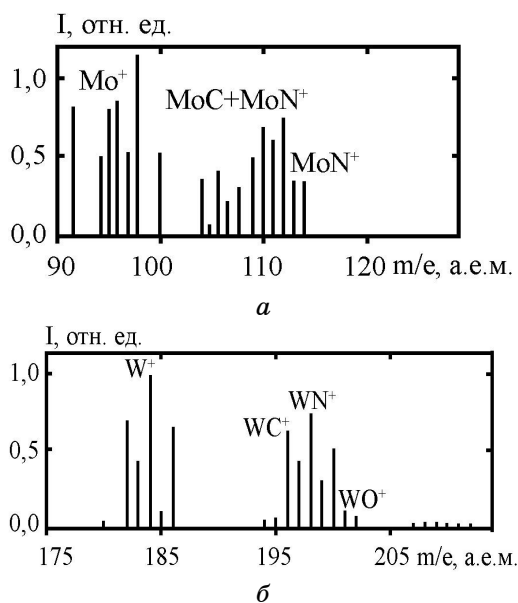


Рис. 3 – Масс-спектр вторичных ионов от аномальных ГЦК фаз, образующихся в пленках молибдена (а) и вольфрама (б)

На основе совокупности полученных результатов нами была поставлена под сомнение возможность реализации фазового размерного эффекта [1] в пленках РЗМ и переходных d-металлов. В связи с этим было проведено исследование химического состава аномальных фаз. На рис. 3 представлены типичные масс-спектры вторичных ионов от аномальных ГЦК-фаз, наблюдаемых в пленках Mo и W, которые подтверждают вывод о примесном механизме стабилизации аномальных ГЦК-фаз в этих пленках. Аналогичные результаты получены также на примере аномальных фаз в пленках V и Nb.

В таблице 2 обобщены известные результаты по аномальным фазам в тонких пленках. Здесь представлены данные о типе и параметрах решеток, условиях образования и предполагаемом на основе полученных данных химическом составе. В свете представленных результатов необходимо обсудить принципиальный вопрос – причину стабилизации в тонких и островковых пленках полиморфных модификаций, не наблюдаемых в массивных образцах.

3. АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОБРАЗЦАХ

Данные таблицы 2 ставят под сомнение представление о возможности реализации полиморфных переходов по механизму А.И. Бублика и Б.Я. Пинеса [1]. По данным многочисленных авторов, в тонких пленках и частицах малых размеров в принципе могут наблюдаться такие варианты полиморфных превращений: понижение давления фазового перехода [20]; стабилизация высокотемпературных кристаллических фаз при температурах подложки $T_n < T_0$ (T_0 – температура фазового перехода в массивном кристалле); образование кристаллических фаз с меньшей поверхностной энергией, которое не наблюдается в массивных образцах. Первые два случая подтверждены экспериментально. Так, в тонких пленках InSb обнаружены фазы высокого давления InSb II и IV [20] и зафиксировано понижение температуры ГПУ → ГЦК перехода в пленках Tl [21] и Co [22]. Что касается последнего варианта, то как раз с помощью него и объяснялся механизм стабилизации аномальных фаз, описанных в предыдущем разделе. Покажем, что даже в рамках феноменологической теории [1] можно сделать вывод о невозможности образования указанных полиморфных модификаций в виде равновесных фаз в пленках переходных d-металлов. Для этого воспользуемся термодинамическими соображениями, развитыми в [1], для оценки критической толщины d^* фазового перехода в свободной поликристаллической пленке.

Если в массивном кристалле из двух фаз одна имеет меньшую свободную энергию (например, $F_{01} < F_{02}$), то в тонкой пленке, при учете поверхностной энергии σ , это неравенство может оказаться обратным:

$$F_{01} + \left(\frac{\sigma A}{V}\right)_1 + \left(\frac{\sum_{i,k} \sigma_{i,k} A_{i,k}}{V}\right)_1 > F_{02} + \left(\frac{\sigma A}{V}\right)_2 + \left(\frac{\sum_{i,k} \sigma_{i,k} A_{i,k}}{V}\right)_2, \quad (1)$$

где σ , σA и $\sigma_{i,k}$ – удельная, полная поверхностная и межзеренная удельная поверхностная энергия соответственно;

A и $A_{i,k}$ – площадь поверхности пленки или малой частицы и площадь контакта i -го и k -го зерен соответственно;

V – объем пленки или малой частицы.

Для поликристаллической пленки единичной толщины в предположении, что при фазовом превращении $2 \rightarrow 1$ сохраняется площадь межзеренных границ, можно получить выражение для критической толщины, ниже которой будет стабилизироваться фаза 2, а выше – фаза 1:

$$d^* = \frac{2(\sigma_1 - \sigma_2)}{F_{02} - F_{01}} + \frac{\sum_{i,k} A_{ik} (\sigma_{ik}^{(1)} - \sigma_{ik}^{(2)})}{F_{02} - F_{01}}, \quad (2)$$

где первое слагаемое соответствует критической толщине для монокристаллической пленки, а второе дает некоторую добавку к d^* монокристаллической пленки. Из-за малой разности $\sigma_{ik}^{(1)} - \sigma_{ik}^{(2)}$ эта добавка будет незначительной. В связи с этим оценка и расчет d^* будут осуществляться для монокристаллической пленки по соотношению (1), преобразованному к такому виду:

$$d^* = \frac{d_2(1 + \varepsilon)(1 - z_{n2}/z_{02}) - d_1(1 - z_{n1}/z_{01})}{\varepsilon(1 - T/T_0)}, \quad (3)$$

где z_n, z_0 – поверхностное и объемное координационное число;

d_i – межплоскостное расстояние между слоями, параллельными поверхности пленки;

$\varepsilon = (U_1 - U_2)/U_1 = \lambda_{1 \rightarrow 2}/U_1$ ($\lambda_{1 \rightarrow 2}$ – теплота фазового перехода).

Таблица 2 – Экспериментальные данные об аномальных фазах в пленках переходных d -металлов

Материал пленки	Тип решетки	Параметр решетки, нм	Электрические свойства	Условия образования	Химический состав
1	2	3	4	5	6
Sc	ГЦК типа CaF_2	0,478	Металлич. характер проводимости	В процессе конденсации в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па	ScH_x , $x \cong 2$
	ОЦК типа Mn_2O_3	0,989	Диэлектрик	При отжиге ScH_x в вакууме	Sc_2O_3
Y	ГЦК типа CaF_2	0,529	Металлич. характер проводимости	В процессе конденсации	YH_x , $x \cong 2$
	ОЦК типа Mn_2O_3	1,0697	Диэлектрик	При отжиге YH_x в вакууме	Y_2O_3
Gd	ГЦК типу CaF_2	0,528	-	-	GdH_x , $x \cong 2$
	ОЦК типу Mn_2O_3	-	-	При отжиге GdH_x в вакууме	Gd_2O_3

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
Ti	ГЦК типа NaCl	0,422	Полупроводн. характер проводимости с энерг. активации $\Delta\varepsilon = (0,23-14,6) \cdot 10^{-2}$ эВ	В процессе конденсации	TiO_x , $x \cong 1$
	ГЦК типа Al	0,432	-	В процессе конденсации	TiC_xO_{x-1}
Zr	ГЦК типа Al	0,504	Диэлектрик	В процессе отж. аморф. пленок в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па	ZrO_x , $x \cong 2$
Hf	ГЦК типа Al	0,501-0,506	-	В процессе отжига аморфных пленок в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па	HfO_x , $x \cong 2$
V	ГЦК типа NaCl	0,406-0,411	Полупроводн. характер проводимости с $\Delta\varepsilon = 0,07$ эВ	В процессе конденсации	VO_x , $x \cong 1$
Nb	ГЦК типа Al	0,426-0,438	Полупроводник. характер проводимости с $\Delta\varepsilon_1 = 0,3$ эВ ($T < 500$ К) и $\Delta\varepsilon_2 = 1,75$ эВ ($T > 500$ К)	В процессе конденсации	NbN_xO_{1-x}
Ta	ГЦК типа Al	0,445	Очень высокое удельное сопротивл.	В процессе конденсации	TaC_x , $x \cong 1$
Cr	ПК типа Al5	0,458	Сопротивление измерить нельзя, так как в чистом виде фазу получить не удается	В процессе конденсации	Cr_3O
Mo	ПК типа Al5	0,499	---	В процессе конденсации	Mo_3O
W	ПК типа Al5	0,504	---	В процессе конденсации	W_3O

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
Mo	ГЦК типа Al	0,415-0,417	---	В процессе конденсации	MoC_xN_{1-x}
W	ГЦК типа Al	0,416	---	В процессе конденсации	WC_xN_{1-x}
	ГЦК типа Al	0,425	-	В процессе отжига пленочной системы ОЦК W/C до 970 К	WC_x , $x \cong 1$
Pd	ГЦК типа CaF_2	0,405	-	В процессе отжига до $T \cong 900$ К	PdH_x
Re	ПК типа Al ₅	0,329	Диэлектрик	В процессе конденсации	ReO_3
	ГП типа Ti_3O	$a = 0,323$, $c = 0,508$	Металлический характер проводимости	При отжиге аморфных или кристал. пленок Re	Re_3O
Ni	Гексагональная	$a = 0,264$, $c = 0,444$	Полупроводниковый характер проводимости	В процессе отжига ГЦК Ni	Ni_3N

Применив соотношение (3) к конкретным, наиболее энергетически выгодным, равновесным фазовым переходам

$$\begin{aligned}
 (111) \text{ ГЦК}(2) &\rightarrow (110) \text{ ОЦК}(1), \\
 (100) \text{ ГПУ}(2) &\rightarrow (111) \text{ ГЦК}(1), \\
 (111) \text{ ГЦК}(2) &\rightarrow (100) \text{ ГПУ}(1),
 \end{aligned} \tag{4}$$

можно получить такие соотношения для d^* :

$$\begin{aligned}
 d^* &= \frac{0,01 - 0,242 \cdot \Delta v(1 + \varepsilon)/v_1 + 0,364\varepsilon}{\varepsilon(1 - T/T_0)} a_1; \quad d^* = \frac{c_2(1 + \varepsilon) - 2a_1 / \sqrt{3}}{4\varepsilon(1 - T/T_0)}; \\
 d^* &= \frac{0,288(1 + \varepsilon)a_2 - 0,250c_1}{\varepsilon(1 - T/T_0)},
 \end{aligned}$$

где $\Delta v/v_1$ – относительное изменение объема решетки; a и c – параметры решетки (c вычисляется из соотношений $c_2 = 1,63a_2$ и $a_2 = a_1 / \sqrt{2}$).

Аналогичные соотношения можно получить (см. подробнее [4]) для метастабильных переходов, т.е. таких гипотетических переходов, когда обе фазы ориентируются относительно подложки плоскостями, имеющими не минимальную поверхностную энергию (например, такие переходы $(111) \text{ ГЦК}(2) \rightarrow (100) \text{ ОЦК}(1)$, $(100) \text{ ГЦК}(2) \rightarrow (110) \text{ ОЦК}(1)$ и т.п.). Укажем, что при конденсации на аморфные подложки в равновесных условиях должны реализоваться только переходы типа (4).

Другие переходы могут происходить при конденсации на монокристаллические подложки в квазиравновесных и на аморфные подложки в неравновесных условиях. Необходимо также подчеркнуть, что феноменологическая термодинамика имеет свои пределы применимости и, наверняка, чем меньше толщина пленки, тем хуже будет точность результатов. При исследовании фазовых превращений в частицах Co [22] получено хорошее количественное согласие с расчетом относительного понижения температуры фазового ГЦК \rightarrow ГПУ перехода, выполненного в рамках соотношения (2). Это свидетельствует о том, что иногда высказываемое априорное мнение о неприменимости теории [1] к тонким пленкам является не совсем правильным. Конечный результат в значительной степени зависит от того, насколько разумные значения ε и T_0 будут положены в основу вычислений. Очевидно, имеет смысл предположить, что в мономорфных в массивном состоянии металлах $T \ll T_0$, так как T_0 в этом случае, по крайней мере, выше температуры плавления, а T не превышает температуру плавления тонкой пленки. Оценку ε можно осуществить, используя величину теплоты фазового перехода и внутренней энергии для массивных образцов, претерпевающих те или иные фазовые переходы. Например, для ГЦК \rightarrow ОЦК перехода можно воспользоваться указанными величинами для Mn, La, Ce, Yb и Fe, при этом $\varepsilon_{\min} = 1,63 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon_{\max} = 10,6 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon_{cp} = 6,1 \cdot 10^{-3}$. Для перехода ГЦК \rightarrow ГПУ по данным для Co, La и Tl соответствующие значения ε имеют такие величины: $0,9 \cdot 10^{-3}$; $2,8 \cdot 10^{-3}$ и $1,8 \cdot 10^{-3}$. Так как переходные d-металлы в основном не обладают полиморфизмом, то величину параметра решетки ожидаемой аномальной фазы необходимо рассчитывать (например, расчетные значения a_2 для Mo и W соответственно равны 0,397 и 0,399 нм при экспериментально наблюдаемых величинах $0,411 \div 0,420$ и $0,415 \div 0,425$ нм).

В таблице 3 приведены величины критической толщины для пленок ОЦК и ГПУ металлов, причем рассмотрены примеры равновесного и неравновесного сопряжения плоскостей (в скобках указаны значения d^* , полученное с использованием минимальной величины $a_{2эксп}$). Для пленок Ni ($a_1 = 0,352$ нм, $a_{2расч} = 0,249$ нм и $c_{2расч} = 0,406$ нм) $d^* = 0,1$ нм.

Мы уже отмечали, что используемая нами феноменологическая теория дает неточное значение d^* , хотя, надо полагать, основная ошибка связана не с расчетными соотношениями, а с приближенным значением параметра ε . Если этот параметр известен точно, то теория хорошо соответствует эксперименту. Это имеет место в случае пленок Co [20]. Такое согласие отмечается и в случае пленок Fe: $d^*_{расч} = 9,6$ нм при $d^*_{эксп} = 10,0$ нм ($T_n = 293$ К) и $d^*_{расч} = 16,8$ нм при $d^*_{эксп} = 8,0$ нм ($T_n = 673$ К). Полученные результаты позволяют утверждать, что в случае пленок Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ni и Re невозможно образование полиморфных модификаций. Что касается пленок Sc, Y, Ti, Zr и Hf, то столь категорического вывода сделать нельзя, так как величина d^* в этом случае не лишена физического смысла (составляет несколько монослоев). Может быть, кубическая модификация, которую наблюдали авторы [11] в пленках Sc, как раз и является результатом полиморфного перехода. Однако нам представляется, что более правильным есть вывод П.А. Панчехи [22] о том, что аномальные фазы не являются метастабильными фазами, обусловленными отклонением условий кристаллизации от равновесных, а являются результатами реализации некоторых особых примесных размерных равновесных состояний, присущих образцам малых размеров.

Таблица 3 – Критическая толщина (в нм) фазовых ГЦК → ОЦК и ГЦК → ГПУ переходов

Материал пленки	$\varepsilon_{\max} = 0,0106$		Материал пленки	$\varepsilon_{\max} = 0,0028$	
	(111)ГЦК → (110)ОЦК	(100)ГЦК → (110)ОЦК		(111)ГЦК → (001)ГПУ	(110)ГЦК → (001)ГПУ
V	0,4 (0,4)	2,0 (2,0)	Sc	3,4	6,2
Nb	0,5 (1,8)	2,2 (3,7)	Y	5,8	8,9
Ta	0,5 (1,8)	2,2 (3,8)	Ti	3,5	6,0
Cr	0,4 (-)	1,9 (-)	Zr	3,4	6,1
Mo	0,4 (1,7)	2,1 (3,6)	Hf	4,3	6,0
W	0,4 (1,2)	2,1 (3,0)	Re	1,4	3,8

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что к настоящему времени нет ни одного прямого эксперимента, подтверждающего образование полиморфных модификаций, неизвестных в массивных образцах. Более того, при конденсации пленок в условиях сверхвысокого вакуума всегда происходит образование только тех модификаций, которые присущи веществу в массивном состоянии. Таким образом, аномальные фазы, стабилизирующиеся при конденсации в технологическом вакууме, являются фазами внедрения атомов азота, кислорода, водорода и других остаточных газов в решетку металла.

DIMENSIONAL IMPURITY EFFECTS IN A CRYSTAL STRUCTURE OF THIN METAL FILMS

L.V. Odnodvoretz, N.I. Shumakova, O.P. Tkach, I.Yu. Protsenko

Sumy State University,
2, Rimsky-Korsakov Str., 40007, Sumy, Ukraine
E-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

In the present work it is established that under metal films condensation under rough vacuum conditions the formation of anomalous modifications, which are always observed in bulk samples, occurs. Based on the theoretical and experimental analysis of our and other authors results we concluded that these phases become stable due to the action of dimensional impurity effect and they are penetration phases of remaining atmosphere gases into metal lattice.

Keywords: CRYSTAL STRUCTURE, DIMENSIONAL IMPURITY EFFECTS, CRITICAL THICKNESS, PHASE TRANSITIONS, ANOMALOUS PHASES.

РОЗМІРНІ ДОМШКОВІ ЕФЕКТИ В КРИСТАЛІЧНІЙ СТРУКТУРІ ТОНКИХ МЕТАЛЕВИХ ПЛІВОК

Л.В. Однодворець, Н.І. Шумакова, О.П. Ткач, І.Ю.Проценко

Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007, Суми, Україна
E-mail: protsenko@aph.sumdu.edu.ua

У роботі встановлено, що при конденсації металевих плівок в умовах технологічного вакууму відбувається утворення аномальних модифікацій, які не завжди мають місце в масивних зразках. На основі аналізу літературних і власних експериментальних або розрахункових даних зроблено висновок про те, що ці фази стабілізуються в результаті дії розмірного домішкового ефекту і є фазами впровадження атомів залишкової атмосфери в решітку метала.

Ключові слова: КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, РОЗМІРНІ ДОМІШКОВІ ЕФЕКТИ, КРИТИЧНА ТОВЩИНА, ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ, АНОМАЛЬНІ ФАЗИ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.И. Бублик, Б.Я. Пинес, ДАН СССР **87**, 215 (1952).
2. Ю.Ф. Комник, *Физика металлических пленок* (М.: Атомиздат, 1979).
3. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках* (ред. Н.Т.Гладких) (Харьков: Изд-во ХНУ: 2004).
4. І.Ю. Проценко, В.А. Саєнко, *Тонкі металеві плівки (технологія та властивості)* (Суми: Вид-во СумДУ: 2002).
5. З.З. Зыман, *Примесные эффекты в конденсированных пленках на основе титана: Автореф. дис. доктора ф.-м.наук: 01.04.07* (Харьков: Изд-во ХНУ: 1989).
6. В.М. Иевлев, В.П. Иевлев, Л.И. Трусов, *Изв. АН. Серия физическая* **48** №9, 1725 (1984).
7. А.Г. Багмут, И.Г. Шипкова, В.А. Жучков, *Нanomатериалы*, 48 (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2008).
8. В.Б. Лобода, И.Е. Проценко, А.Ф. Скоробагатько, *Известия ВУЗ. Физика*. №11, 135 (1976).
9. I.E. Protsenko, V.M. Severin, A.F. Skorobagat'ko, *Krist. und Techn.* **11** No9, 941 (1976).
10. V.B. Loboda, I.E. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* **16** No3, 357 (1981).
11. T. Gorelik, U. Kaiser, T. Kuhlmann et al., *Appl. Surf. Sci.* **230**, 1 (2004).
12. И.С.Эдельман, В.С. Жигалов, Р.Д. Иванцов и др. *ФТТ* **50** №11, 2021 (2008) (I.S. Edelman, V.S. Zhigalov, R.D. Ivantsov et al., *Phys. Solid State* **50** No11, 2109 (2008)).
13. С.В. Петренко, И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, *Изв. ВУЗ. Физика* №2, 90 (1986).
14. И.Г. Ландочкин, С.В. Клементьев, А.В. Предеин, и др., *Приборы и системы управления* №7, 33 (1989).
15. H.S. Choi, J.S. Ahn, J.H. Jung et al., *Phys. Rev. B* **54** No7, 4621 (1996).
16. Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, А.А. Величко, *Тонкие пленки в оптике и электронике*, 263 (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2003).
17. Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, Д.Г. Стефанович и др. *Тонкие пленки в оптике и электронике*, 77 (Харьков: ННЦ «ХФТИ»: 2003).
18. Т.М. Гричановська, І.Ю. Проценко, А.М. Шкіра, *Вісник СумДУ. Серія: Фізика, математика, механіка* №13(46) 101 (2002).
19. В.Б. Лазарев, В.Г. Красов, И.Е. Шалыгин, *Электропроводность оксидных систем и пленочных структур* (М.: Наука: 1979).
20. В.И. Петросян, О.И. Васин, П.А. Скрышник, С.И. Стенин *Полупроводниковые пленки для микроэлектроники* 20 (Новосибирск: Наука: 1977).
21. L. Lafourcade, M.J. David, J. Berty, *Micros. Spekt. Electron* **2**, 276 (1977).
22. И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоля, *Металлы* №2, 171 (1985).
23. П.О. Панчева, *Розмірні фактори формування структури і стабільність тонкопліткових шарових композицій: Автореф. дис. доктора ф.-м. наук: 01.04.07* (Харків: Вид-во ХП: 1997).