

Влияние тантала на текстуру вакуумных конденсатов меди

М.А. Глущенко*, В.В. Белозеров, О.В. Соболев, В.В. Субботина, Г.И. Зеленская, А.И. Зубков

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичева, 2, 61002 Харьков, Украина

(Получено 07.02.2017, у відредагованій формі – 25.04.2017, опубліковано online 28.04.2017)

Изучена структура вакуумных конденсатов Cu(Ta) толщиной до 50 мкм отделенных от неориентирующих подложек. Обнаружено, что конденсаты Cu(Ta), полученные при температуре подложки 100 °С, имеют текстуру типа <111> перпендикулярно их поверхности. Степень и характер текстурованности зеренной структуры медной матрицы зависят от концентрации тантала, температуры подложки и сохраняются при последующем отжиге. Изученные закономерности объясняются формированием атомами тантала сегрегаций на границах зерен медной матрицы в процессе конденсации двухкомпонентного пара.

Ключевые слова: Текстура, Медь, Cu(Ta), Вакуумная конденсация, Структура.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02015](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02015)

PACS numbers: 64.75.St, 68.37.Lp, 81.07.Bc, 81.15.Ef

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в металлических вакуумных конденсатах, кристаллизующихся на неориентирующих подложках, в зависимости от их температуры нагрева, глубины и чистоты вакуума и других факторов могут формироваться различные типы текстур, оказывая существенное влияние на свойства этих объектов.

Для вакуумных конденсатов меди и сплавов на ее основе эта проблема имеет особое значение, связанное с их использованием в качестве электро- и теплопроводящих покрытий и элементов электронной техники. Несмотря на большое количество работ, в которых отмечаются факты формирования текстур в этих материалах, например [1, 2], информация о влиянии концентрации, физико-химических свойствах легирующих элементов и последующего отжига на характер и степень текстурованности практически отсутствует.

В этой связи целью данной работы является изучение влияния концентрации тантала на характер и степень анизотропии зеренной структуры вакуумных конденсатов Cu(Ta). Интерес к этим объектам обусловлен тем, что они имеют рекордно высокий уровень прочностных и электрофизических свойств, стабильных в широком интервале температур [3].

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований служили отделенные от подложек вакуумные однокомпонентные конденсаты меди и двухкомпонентные Cu(Ta) толщиной до 50 мкм, полученные при температуре подложки ~ 100 °С. В качестве сравнения были исследованы конденсаты Cu при $c_{Ta} = 0,5$ ат. %, полученные при температуре 450 °С при давлении остаточных газов ~ 10^{-3} Па. Испарение компонентов осуществляли электронно-лучевым способом из разных источников. Объекты кристаллизовали на неориентирующих

ситалловых подложках. Концентрацию тантала варьировали в диапазоне 0,1-3 ат. % и контролировали рентгеноспектральным методом. Структуру предварительно утоненных образцов изучали просвечивающей электронной микроскопией на приборах ПЭМ-100, JEOL-200.

Рентгеносъемки проводились в K_{α} -Cu излучении на дифрактометре ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано для оценки текстуры относительно нормали к поверхности пленки. Тип текстуры и степень текстурованности анализировались с помощью обратных полюсных фигур и по отношению интенсивностей дифракционных линий (111) и (200) медной матрицы. Следует отметить, что на электронограммах фиксировалась дифракционная картина от кристаллографических плоскостей практически перпендикулярных, а на рентгендифрактограммах – параллельных поверхностям образцов.

Особенность бинарной системы Cu(Ta) состоит в том, что в ней отсутствует взаимная растворимость и химические соединения в твердом и жидком состояниях. Медь и тантал имеют сильное различие физико-химических свойств, что не позволяет получать сплавы Cu(Ta) традиционными методами плавления-кристаллизации, их синтезируют в основном технологиями порошковой металлургии и вакуумно-плазменными методами [1-3].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты электронно-микроскопических и рентгендифрактометрических исследований показали, что до концентраций $c_{Ta} \sim 0,4$ ат. % структура конденсатов является однофазной. Об этом свидетельствуют электронно-микроскопические изображения (рис. 1а) и рентгендифрактограммы, на которых присутствуют дифракционные максимумы, принадлежащие ГЦК кристаллической решетке меди. При концентрациях тантала, превышающих $c_{Ta} \cong 0,4-0,5$ ат. %, структура конденсатов существен-

* maglushchenko@gmail.com

но изменяется. Наблюдается фрагментированная зеренная структура медной матрицы, о чем свидетельствуют светло- и темнопольные изображения (рис. 2), на которых внутри зерен видны области, окаймленные цепочками частиц тантала.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости среднего размера зерна медной матрицы (L), измеренного в плоскости конденсата по электронно-микроскопическим изображениям, ширины (B) линии (420) и отношения I_{111}/I_{200} интенсивностей дифракционных линий медной матрицы от содержания тантала. Видно, что увеличение концентрации тантала до 0,5 ат. % приводит к снижению размера зерна, росту величины B и усилению степени текстурированности конденсатов. Отметим, что в конденсатах меди не выявлено заметного проявления текстуры, так как отношения I_{111}/I_{200} совпадают с

расчетным значением. В конденсатах Cu(Ta) обнаружена аксиальная текстура $\langle 111 \rangle$ ориентированная параллельно нормали к поверхности пленки.

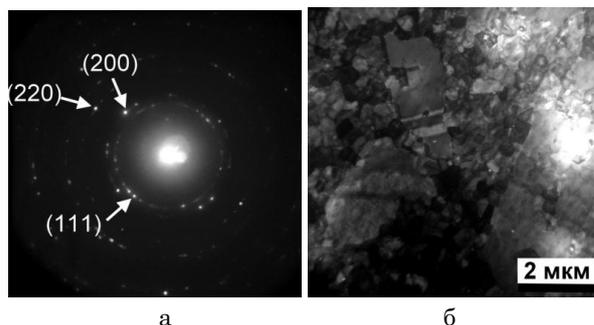


Рис. 1 – Электронограмма (а) и светлопольное (б) изображение конденсата Cu(Ta) при $c_{Ta} = 0,12$ ат. % (стрелки указывают на рефлексы меди)

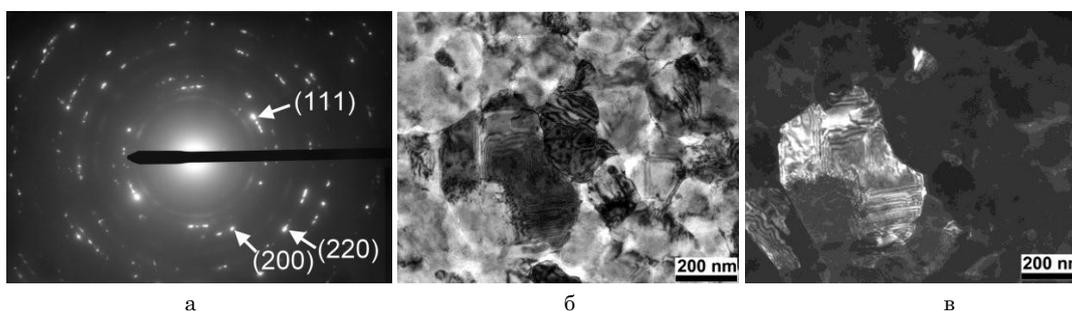


Рис. 2 – Электронограмма (а), светлопольный (б) и темнопольный (в) снимки конденсата Cu(Ta) при $c_{Ta} \approx 1,3$ ат. % (стрелки указывают на рефлексы меди)

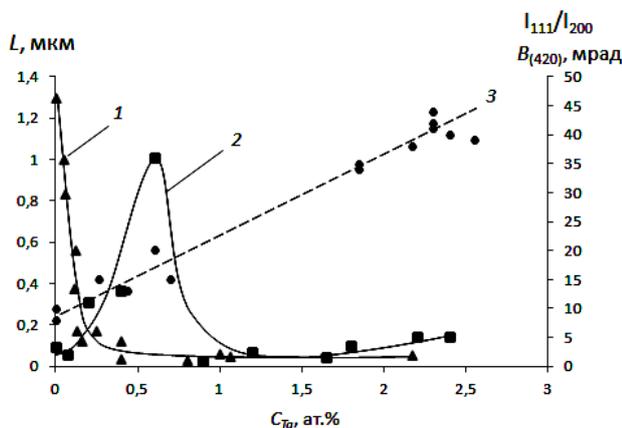


Рис. 3 – Концентрационные зависимости размера зерна (1), отношения интенсивностей (111)/(200) (2) и ширины линии (420) (3)

Увеличение содержания тантала более $\sim 0,5$ ат. % изменяет характер зависимости L , которая выходит на пологий участок, проявляя тенденцию к дальнейшему снижению. Характер зависимости I_{111}/I_{200} демонстрирует снижение степени текстурированности. Ширина дифракционной линии (420) линейно увеличивается во всем диапазоне концентраций тантала. Следует отметить, что для образцов, полученных при температуре подложки 450°C , содержащих 0,5 ат. % тантала, величина I_{111}/I_{200} имеет значение характерное для однокомпонентных конденсатов меди, полученных при 100°C .

Характер и степень текстурированности конденсатов подтверждаются результатами электронно-микроскопических исследований. На электронограммах образцов, содержащих до $c_{Ta} \sim 0,5$ ат. % (рис. 1), дифракционные отражения (220), (311) и (200), которые расположены под углами 90° , 80° и 54° , соответственно, по отношению к кристаллографическим плоскостям (111), имеют большую интенсивность по сравнению с отражениями от плоскости (111). На светлопольных изображениях наблюдается сильная разноразмерность, указывающая на протекание рекристаллизационных процессов в этих образцах во время формирования конденсата.

При увеличении концентрации тантала более $\sim 0,5$ ат. % относительная интенсивность дифракционных отражений (200), (220), (311) снижается, а (111) увеличивается и при содержании тантала более 1 ат. % электронограммы имеют вид, характерный для изотропных ГЦК металлов (рис. 2а). На светлопольных изображениях этих образцов исчезают признаки рекристаллизационных процессов (рис. 2б). Электронограмма конденсатов, полученных при температуре 450°C (рис. 4), также свидетельствует об отсутствии текстуры (рис. 4а), а зеренная структура соответствует отожженным металлам (рис. 4б).

Следует отметить то важное обстоятельство, что характер и степень текстурированности конденсатов сохраняется при отжиге до 1000°C (рис. 5), что свидетельствует о высокой структурной стабильности конденсата.

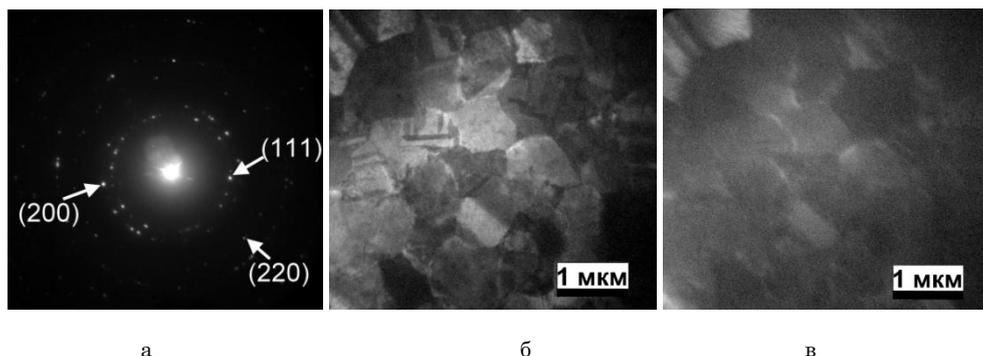


Рис. 4 – Электронограмма (а), светлопольный (б) и темнопольный (в) снимки конденсата конденсата Cu(Ta) при $c_{Ta} \cong 0,65$ ат. %, полученного при температуре подложки 450 °С (стрелки указывают на рефлекссы меди)

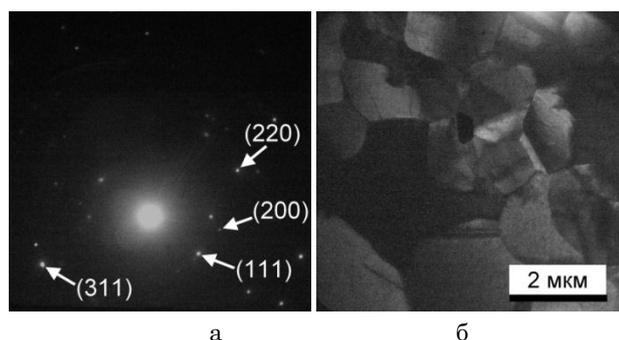


Рис. 5 – Электронограмма (а), светлопольный (б) и темнопольный (в) снимки отожженных при температуре 1000 °С конденсатов Cu(Ta) при $c_{Ta} \cong 0,15$ ат. % (стрелки указывают на рефлекссы меди)

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о различных механизмах формирования конечной структуры конденсатов при содержании тантала до и более ~ 0,5 ат. %. В первом случае конечное структурное состояние определяется процессами коалесценции и рекристаллизации, на что указывают характер зеренной структуры и разноразмерность, наблюдаемые на светлопольных электронно-микроскопических изображениях (рис. 1).

Однофазное состояние и незначительная тенденция к увеличению периода кристаллической решетки позволяют констатировать, что основное количество атомов тантала сосредоточено в границах зерен медной матрицы. Их концентрирование происходит как в процессе адсорбции на поверхности растущих зародышей меди, так и во время миграции границ в процессе коалесценции и рекристаллизации. В этом случае сохраняется, а при увеличении концентрации усиливается (рис. 3), текстура зарождения, которую наблюдали авторы ряда работ, например [2], при формировании тонких пленок ГЦК металлов на неориентирующей подложке, нагреваемых выше ~ 0,3 температуры плавления осаждаемых металлов. Происхождение такого типа текстуры объясняется теорией Уолтона-Родина [13]. При этом отмечалось, что при увеличении толщины конденсата и по мере протекания процессов рекристаллизации происходило разрушение такого типа текстуры, а при увеличении температуры подложки изменялся характер текстуры [3, 4]. Подобное влияние температуры

подложки наблюдается и для изучаемых конденсатов. Действительно, повышение температуры осаждения до 450 °С снижает величину I_{111}/I_{200} (рис. 3, 4) до значения, характерного для изотропного металла. Но для конденсатов, полученных при температуре 100 °С, которая ниже температуры $0,3 T_{пл}$ для меди [14], текстурированное состояние сохраняется не только при увеличении толщины конденсата, но и, что особенно важно, при высокотемпературном отжиге (рис. 5). Усиливающаяся текстурированность и стабильность текстуры зарождения в конденсатах, содержащих до ~ 0,5 ат. % тантала объясняется влиянием адсорбционных слоев атомов тантала на границах зерен медной матрицы, которые принято называть зернограницными сегрегациями.

Действительно, как следует из рис. 3, перегиб на зависимости L и максимальное значение величины I_{111}/I_{200} наблюдается при концентрации тантала в конденсатах примерно ~ 0,5 ат. %. Расчеты, проведенные по различным методикам [4, 5], свидетельствуют, что это то примерное количество атомов тантала, которое необходимо и достаточно для образования на границах зерен медной матрицы моноатомных адсорбированных слоев. В этом случае атомы тантала могут формировать так называемые согласованные поверхностные структуры, предполагающие сильные межатомные связи с атомами меди [6]. Именно эти сильные межатомные связи обуславливают большую скорость роста кристаллов меди, имеющих ориентацию [111] перпендикулярно поверхности подложки и стабилизируют текстуру зарождения при увеличении толщины конденсата и при последующем отжиге. Повышение концентрации тантала в паровом потоке более ~ 0,5 ат. %, по-видимому, нарушает процесс зародышеобразования по Уолтону-Родину, поскольку возникает возможность образовывать насыщенные моноатомные адсорбционные слои на зародышах меди любой случайной ориентации до их соприкосновения. При формировании сплошной пленки, а затем толстого до ~ 50 мкм конденсата эти адсорбционные слои не вытесняются на периферию соприкоснувшихся зародышей, сохраняя случайную ориентацию, наблюдаемую в конденсатах, содержащих более ~ 1 ат. % тантала (рис. 2, 3).

5. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что легированные танталом до ~ 1 ат. % конденсаты меди, получаемые при нагреве неориентирующей подложки ниже ~ 0,3 температу-

ры плавления осаждаемого металла имеют аксиальную текстуру типа <111> перпендикулярно их поверхности.

2. Показано, что степень текстурированности зеренной структуры медной матрицы немонотонно зависит от концентрации тантала. Максимальная степень текстурированности типа <111> перпендикулярно поверхности достигается при содержании тантала около 0,5 ат. %. Дальнейшее повышение концентрации тантала приводит к снижению величины I_{111}/I_{200} и формированию изотропной зеренной структуры.

3. Повышение температуры неориентирующей подложки до 450 °С приводит к ослаблению степени анизотропии легированных танталом конденсатов меди до уровня, характерного для однокомпонент-

ной меди.

4. Степень и характер текстуры легированных конденсатов меди сохраняется при увеличении их толщины до нескольких десятков микрон и при последующем отжиге до 1000 °С.

5. Закономерности формирования текстур объясняются процессами адсорбции атомов тантала на поверхностях растущих зародышей меди при конденсации двухкомпонентного пара, последующей их коалесценцией и рекристаллизацией во время осаждения.

6. Полученные экспериментальные результаты показывают возможность путем легирования целенаправленно влиять на характер и степень совершенства текстуры вакуумных конденсатов, влияя на их свойства.

Effect of Tantalum on the Texture of Copper Vacuum Condensates

M.A. Glushchenko, V.V. Belozyorov, O.V. Sobol', V.V. Subbotina, G.I. Zelenskaya, A.I. Zubkov

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",
2, Kyrpychova Str., 61002 Kharkov, Ukraine*

The structure of 50 microns thick separated from the nonorienting substrate Cu(Ta) vacuum condensates is studied. It is found that Cu(Ta) condensates, obtained at the substrate temperature of 100 °C have a <111> type texture perpendicular to their surface. The degree and nature of the texturing of the grain structure of the copper matrix, which depend on the concentration of tantalum and the substrate temperature is maintained during subsequent annealing. The regularities studied are explained by the formation by tantalum atoms of segregation at the grain boundaries of the copper matrix during the condensation of two-component vapor.

Keywords: Texture, Copper, Cu(Ta), Vacuum condensation, Structure.

Вплив танталу на текстуру вакуумних конденсатів міді

М.О. Глущенко, В.В. Білозеров, О.В. Соболев, В.В. Субботіна, Г.І. Зеленська, А.І. Зубков

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, 61002 Харків, Україна

Вивчено структуру відокремлених від неорієнтуючих підкладок вакуумних конденсатів Cu(Ta) товщиною до 50 мкм. Виявлено, що конденсати Cu(Ta), які отримані при температурі підкладки 100 °С, мають текстуру типу <111> перпендикулярно їх поверхні. Ступінь і характер текстурованості зеренної структури мідної матриці, що залежать від концентрації танталу і температури підкладки, зберігається при подальшому відпалі. Вивчені закономірності пояснюються формуванням атомами танталу сегрегацій на межах зерен мідної матриці в процесі конденсації двокомпонентної пари.

Ключові слова: Текстура, Мідь, Cu(Ta), Вакуумна конденсація, Структура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C.H. Lin, J.P. Chu, T. Mahalingam, T.N. Lin, S.F. Wang, *J Electron. Mater.* **32**, No 11, 1235 (2003).
2. Н.И. Гречанюк, Р.В. Минакова, Е.В. Хоменко, Г.Е. Копылова, М.Е. Головова, В.В. Бухановский, Н.П. Рудницкий, Т.Л. Ярош, *Структура, свойства. Электронная микроскопия материалов. Сб. научн. трудов* **16**, 31 (2009) (N.I. Grechanyuk, R.V. Minakova, Ye.V. Khomenko, G.Ye. Kopylova, M.Ye. Golovkova, V.V. Bukhanovskiy, N.P. Rudnitskiy, T.L. Yarosh, *Struktura, svoystva. Elektronnaya mikroskopiya materi-*
3. K.A. Darling, E.L. Huskins, B.E. Schuster, Q. Wei, L.J. Kecskes, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **638**, 322 (2015).
4. A.Ye. Barmin, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, L.A. Mal'tseva, *Phys. Metal. Metall.* **116** No 7, 706 (2015).
5. E.V. Lutsenko, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, *J. Nano- Eletron. Phys.* **7** No 3, 03042 (2015).
6. Э. Зенгуил, *Физика поверхности* (Москва: Мир: 1990) (E. Zenguil, *Fizika poverkhnosti* (Moskva: Mir: 1990)).