

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ Ni–Al

© 2021 г. С. Ф. Дмитриев¹, А. В. Ишков², А. М. Сагалаков¹,
А. О. Катасонов¹, В. Н. Маликов^{1,*}

¹ Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

² Алтайский государственный аграрный университет, Барнаул, Россия

*E-mail: osys11@gmail.com

Поступила в редакцию 14.07.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Описаны результаты исследований тонких пленок Ni–Al, полученных резистивным методом термического испарения и имеющих характерные размеры островков – 700–1000 нм при толщине пленки ~500 нм. Представлено краткое описание метода получения пленки с использованием установки по созданию высокого вакуума и последующего напыления пленки. Исследования полученного образца пленки проводилось при помощи оптического микроскопа, сканирующего зондового микроскопа и с помощью фурье-анализатора. Установлены кинетические характеристики пленки, рельеф пленки, характерные размеры островков, проведен поиск закономерностей в островковой структуре пленок и определена ее электрическая проводимость.

DOI: 10.1134/S1992722321020059

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные исследования над наноразмерными объектами позволили выявить новые фундаментальные свойства материалов и их потенциальные технологические применения. Когда металлические частицы имеют нанометровый размер, свойства материала качественно отличаются от аналогичных композитов с микрочастицами и зависят от размера включений. Кроме стабилизации полимерная матрица обеспечивает хорошую технологичность, механические, электрические и оптические свойства, а взаимодействие матрицы с наполнителем может придавать уникальные свойства и иметь структурирующий эффект, что позволяет контролировать взаимодействие между наночастицами [1]. Ряд исследований посвящен изучению физических и химических свойств таких материалов, в частности фундаментальные исследования были проведены на некоторых гетерогенных катализаторах, например на островках металла, выращенных на тонких пленках [2–5] или на поверхностях монокристаллов [6, 7].

Тонкие металлические пленки, металлические наноструктуры и наночастицы широко используются в фотонике, плазмонике, сенсорных технологиях. Примерами являются оптические волокна и волноводы с металлическими наночастицами на поверхности [8], химические [9] и

биологические сенсоры [10], плазмонные волноводы и нанорезонаторы, наноантенны [11] и оптические нанотранзисторы [12], метаматериалы [13], концентраторы электромагнитного поля [14], оптические композиты [15], LED [16], плазмонные фотонные кристаллы и другие устройства наноплазмоники.

Актуальным объектом исследований в различных областях техники являются сплавы системы Ni–Al. Данный сплав обладает такими особенностями, как высокая прочность и теплопроводность, легко поддается обработке, имеет металлоподобные свойства и за счет низкой плотности и высокой прочности может значительно снизить вес изделия при схожих с более тяжелыми материалами прочностных характеристиках. Указанные свойства сплава позволяют использовать NiAl в авиационной промышленности в качестве элементов турбин газотурбинного двигателя, в космической промышленности, в экстремальных условиях добычи полезных ископаемых и других областях науки и техники [17].

В настоящее время в силу бурного развития электроники и оптоэлектроники актуальными задачами являются получение бинарных и многослойных пленок системы Ni–Al, синтез интерметаллических соединений в них и исследование структуры полученных пленок. В ходе исследований [18] установлено, что полученные в высоком

Таблица 1. Скорость распространения фронта и роста островков пленки в тонкопленочной системе Ni–Al

| r_1 , мкм | r_2 , мкм | Скорость фронта реакции, мм/с | Радиальная скорость роста островков, мм/с | Скорость роста площади островков, мм ² /с |
|---------------|----------------|-------------------------------|---|--|
| 9.5 ± 0.1 | 28.0 ± 0.1 | 1.03 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.003 ± 0.001 |

Примечание. r_1, r_2 – радиус первого островка в зоне зарождения и зоне роста соответственно.

вакууме тонкие интерметаллические пленки имеют определенные характеристики, кардинально отличающиеся от свойств макрообъектов. В частности, удельное электросопротивление пленок в десятки раз выше, чем для массивного металла [19]. Также в подобных тонких пленках наблюдаются специфические процессы и явления, отсутствующие у макрообъектов, например микроструктура пленки может существенно отличаться от структуры объемного материала такого же состава, а свойства тонких пленок в значительной степени определяются их морфологией [20]. С помощью подбора условий конденсации и варьирования компонентов тонких пленок становится возможной их адаптация под необходимые параметры, что представляет интерес для разработчиков в области микроэлектроники, наноэлектроники и при разработке различных оптических и химических сенсоров [16].

Тонкая пленка – материал, относящийся к двумерным наноструктурным объектам и представляющий собой слой вещества, контактирую-

щий с газовой фазой с обеих сторон. Свойства подобного класса материалов зависят от их размера в одном из направлений (в данном случае от толщины пленки). Толщина пленок составляет порядка сотен нанометров и соизмерима с длиной свободного пробега электрона и де-бройлевской длиной волны.

Цель данной работы – получение бинарных и многослойных пленок системы Ni–Al, проведение синтеза интерметаллических соединений, исследование структуры полученных пленок методами оптической и зондовой микроскопии с определением размера островков и кинетики волны синтеза, а также определение электрической проводимости полученных пленок вихревым методом.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тонкие пленки получали с помощью резистивного метода термического испарения с ис-

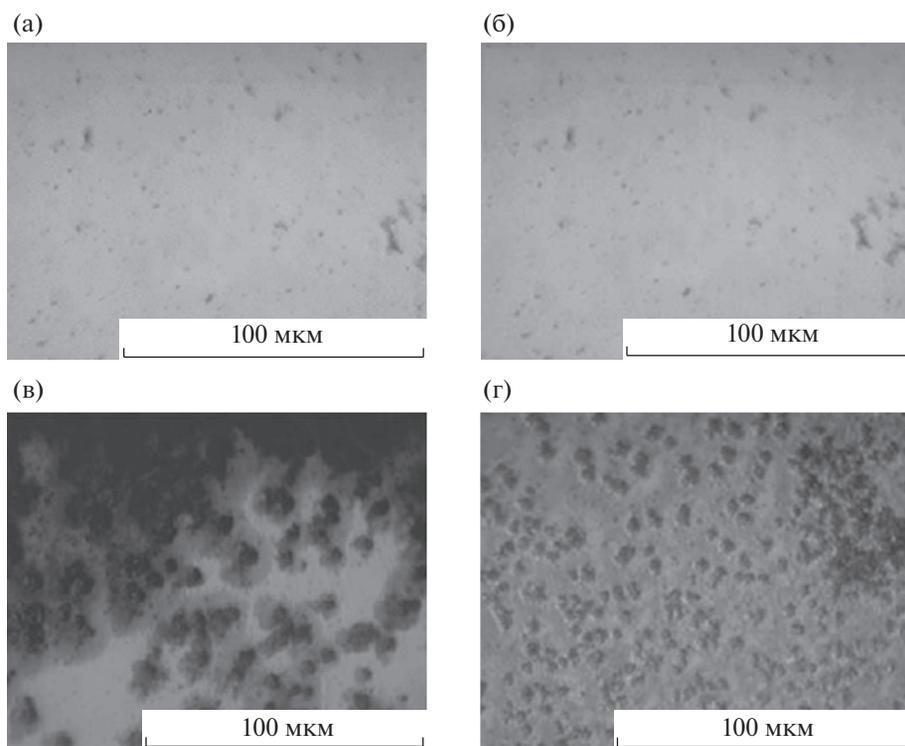


Рис. 1. Сравнение рельефа на разных стадиях образования интерметаллической пленки при исследовании в оптическом микроскопе: зона зарождения (а), роста (б), коалесценции (в) и границы коалесценции (г) островков в пленке.

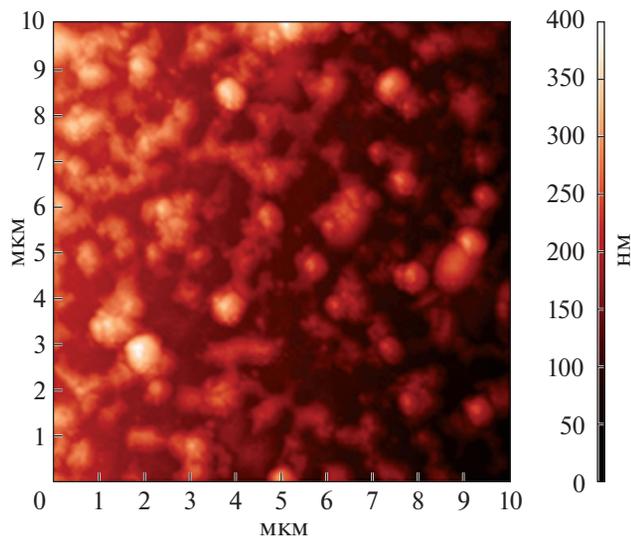


Рис. 2. Структура интерметаллической тонкой пленки системы Ni–Al.

пользованием вакуумного универсального поста ВУП-5.

Отжиг пленки проводили путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, представляющего собой процесс горения смеси веществ Ni и Al. Сплавы никеля с алюминием готовили непосредственным сплавлением смесей стружки исходных металлов квалификации х.ч. с заданным массовым соотношением Ni/Al (1:4, 1:5 и др.).

Для реализации синтеза была изготовлена специальная система для вакуумной камеры. В данной системе между держателями испарителя и подложки в рамку вмонтированы селеновые шайбы сопротивлением по 0.1 Ом, позволяющие при пропускании электрического тока через зажимы получать различную температуру поверхности испарителя и подложки за счет включения в электрическую схему реактивного сопротивления.

Напыление нанопленок сплавов Ni/Al в вакуумной камере установки осуществлялось следующим образом: в приспособлении для напыления первым закрепляется отожженный ленточный Pt–Pd-нагреватель, на поверхность которого наносится 0.001–0.05 г напыляемого сплава, затем над ним закрепляется отожженная Pt–Pd-подложка.

После откачки камеры осуществляется нагрев испарителя и подложки до температуры белого каления платины 3200°C путем пропускания постоянного тока 80 А напряжением 5 В в течение 300–400 мс; затем система охлаждается в течение 5 мин, проводится напуск воздуха в камеру, открывается крышка и извлекается образец.

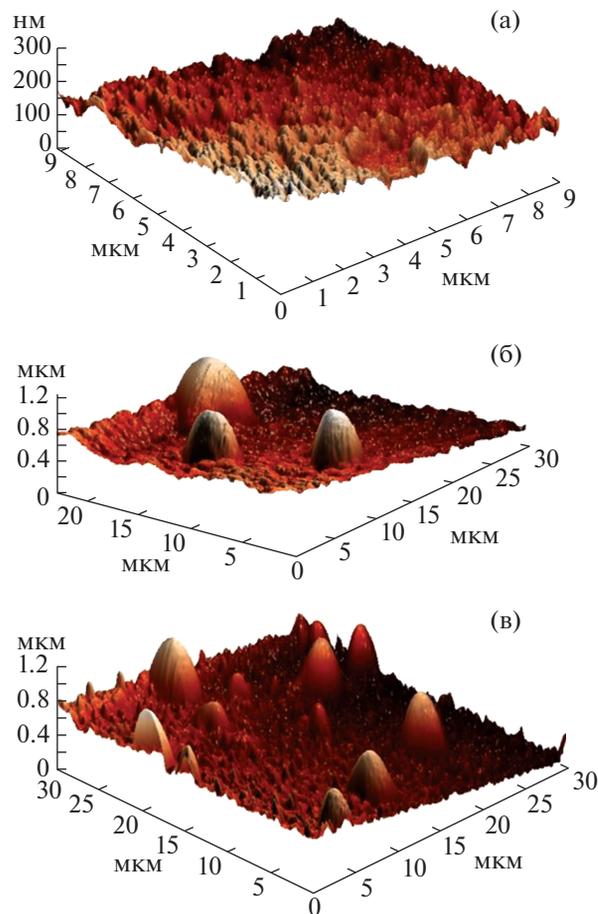


Рис. 3. Сравнение рельефа на разных стадиях образования интерметаллической пленки методом сканирующей зондовой микроскопии: зона зарождения (а), зона роста (б), зона коалесценции (в) островков.

Поверхности пленок исследовали с помощью оптического микроскопа NEOPHOT 32 (Carl Zeiss Jena [21]), в частности структуру поверхности пленок после прохождения волны синтеза. Микроскоп был сопряжен с цифровым компьютером с помощью цифровой камеры Levenhuk M200 BASE, позволяющей делать фотографии со скоростью до 60 к/с.

Также исследование поверхности проводили зондовым микроскопом Solver NEXT (ООО НТ-МДТ [22]), сканирующим элементом которого являются специально подготовленные зонды в виде игл с диаметром острия ~10 нм. Рабочее расстояние между зондом и поверхностью составляло 0.1–10 нм.

Обработку изображений поверхностей тонких пленок, полученных в ходе эксперимента, проводили с помощью программы Image Analysis [23], в которой возможно определить размер островков, сделать фурье-анализ поверхности, анализ шеро-

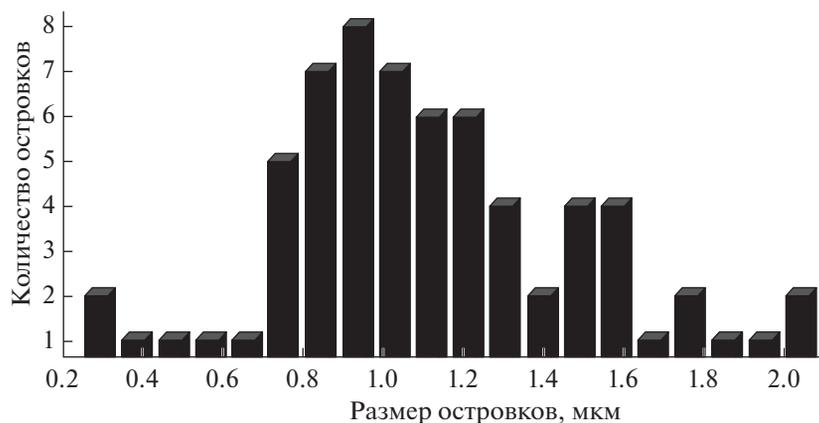


Рис. 4. Распределение диаметра островков пленки Ni–Al.

ховатости поверхности и фрактальный анализ поверхности тонких интерметаллических пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхности пленки оптическим методом. Движущей силой коалесценции является уменьшение поверхностной энергии. Если поверхностная энергия не зависит от ориентации кристалла, площадь поверхности будет уменьшаться до минимума. Наблюдения показывают, что после того, как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительной кристаллографической ориентацией, что приводит к образованию островков с хорошо развитой кристаллической огранкой [24].

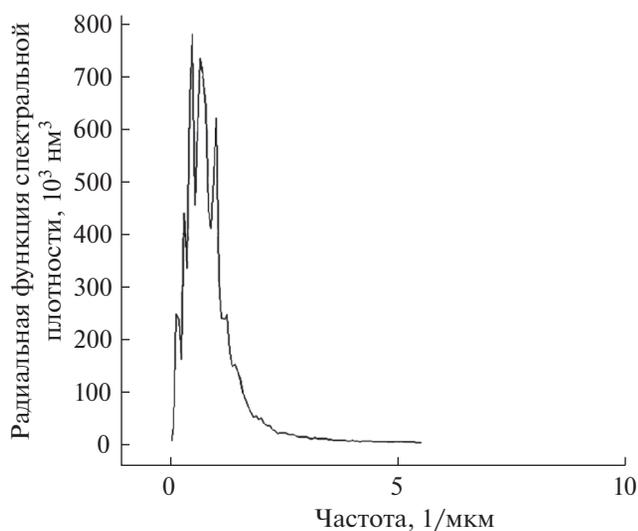


Рис. 5. Функция спектральной плотности мощности Radial PSD.

Судя по снимкам, полученным с помощью оптического микроскопа, скорость распространения фронта волны синтеза в бинарной тонкой пленке Ni/Al составляла 1.03 ± 0.01 мм/с; учитывая, что размер подложки всего 18 мм и синтез происходит почти на всей ее площади, можно сказать, что реакция синтеза закончится за несколько секунд.

Радиальная скорость роста островка оказалась на 2 порядка меньше скорости распространения волны синтеза и составила 0.03 ± 0.01 мм/с, а скорость роста площади зародыша (островка) — 0.0034 мм²/с.

В табл. 1 приведены рассчитанные скорость распространения фронта и скорость роста островков, определенные по величине и времени перемещения объектов на двух последовательных кадрах.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что волна синтеза формируется в большей мере за счет увеличения количества островков, а не за счет роста их площади. Развитие островков говорит о последовательности реакций, приводящих к конечному фазовому составу тонкой пленки. Все изменения микроструктуры поверхности показаны на рис. 1.

В результате исследований полученной пленки выявлено, что синтез проходит в несколько этапов, которые характеризуют новое вещество, образующееся за счет роста островков и коалесценции.

Исследование поверхности пленки с помощью сканирующего зондового микроскопа. В [26] описано исследование островковых пленок методом растровой электронной микроскопии. В настоящем исследовании особенности структуры тонкопленочного конденсата бинарной пленки Ni/Al исследованы на сканирующем зондовом микроскопе с использованием атомно-силового метода (рис. 2).

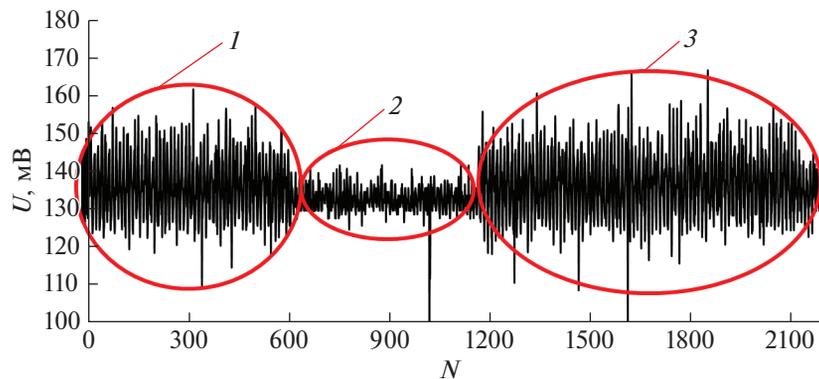


Рис. 6. Определение усредненной амплитуды сигнала: 1, 3 – размах сигнала без пленки, 2 – в присутствии пленки.

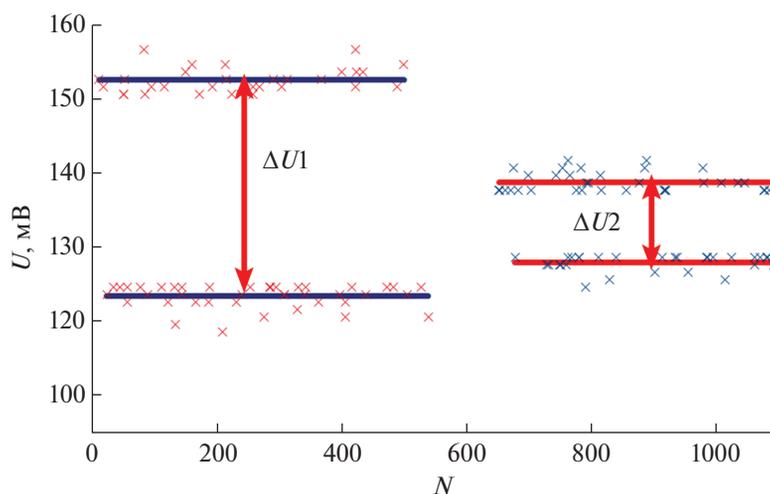


Рис. 7. Определение усредненной амплитуды сигнала: $\Delta U1$ – размах сигнала без пленки, $\Delta U2$ – в присутствии пленки.

Сравнение рельефа на разных стадиях образования интерметаллической пленки с характерными для металлических пленок выделяющимися островками представлено на рис. 3.

Для данной пленки проведен анализ зернистости поверхности и с помощью программы Image Analysis идентифицированы островки, различающиеся по размеру и форме, зависимость диаметра которых от количества приведена на гистограмме (рис. 4), судя по которой, большее количество островков имеет диаметр от 0.7 до 1.3 мкм. Максимальный пик приходится на диапазон размерности 0.9–1 мкм. Средний диаметр составляет 1.16 ± 0.05 мкм.

Для сбора информации о структурных свойствах поверхности был проведен фурье-анализ пленки (рис. 5). Этот метод позволяет вычислить для исходной 2D-функции дискретное преобразование Фурье, являющееся функцией двух переменных – пространственных частот.

Максимумы функции радиального распределения свидетельствуют о совокупности трех периодичностей (гармоник) в структуре островков интерметаллической пленки. Как следует из функции радиального распределения, частоте 0.46 ± 0.05 мкм⁻¹ в первом максимуме соответствует длина волны 2.13 ± 0.01 мкм, частоте 0.643 ± 0.05 мкм⁻¹ во втором максимуме – длина волны 1.55 ± 0.01 мкм, частоте 0.99 ± 0.05 мкм⁻¹ в третьем максимуме – длина волны 1.00 ± 0.01 мкм. Упаковки островков показывают, что островки разного размера распределяются в соответствии с периодичностями, и это свидетельствует о самоорганизации островковой структуры при формировании интерметаллической пленки.

Исследование электропроводности пленки вихревым методом. Заключительным этапом исследования являлось определение электрической проводимости пленки. С этой целью использовали разработанный ранее программно-аппаратный комплекс ИЭП-4. Измерение проводили

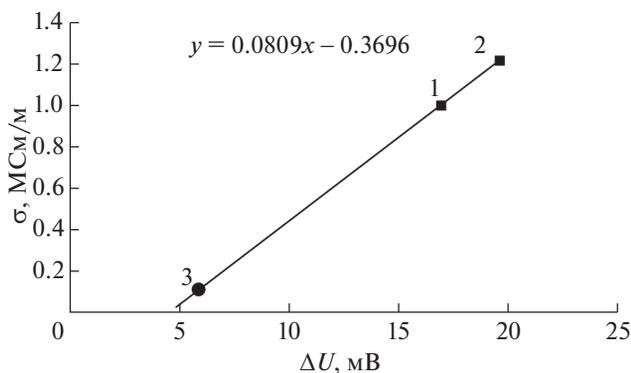


Рис. 8. Результаты аппроксимации данных, полученных при измерениях образцов с известной удельной электропроводностью.

при помощи вихретокового метода контроля с использованием накладного сверхминиатюрного вихретокового преобразователя (ВТП) [27]. После тестирования работы системы с разной амплитудой возбуждающего сигнала и на разных частотах в качестве рабочей была выбрана амплитуда 1.1 В, а частота – 3 МГц. Амплитуда и частота сигнала определялись оптимальным соотношением между глубиной проникновения электромагнитного поля и возможностями усиления и фильтрации сигнала и вихретоковой измерительной системы. Для исключения случайных ошибок измерения, обусловленных, в частности, шумами усилительной системы, проводили усреднение полученных данных по стандартной методике.

На рис. 6 представлены исходные данные – измеряемые значения напряжения на измерительной обмотке ВТП в отсутствие и в присутствии пленки Al. Области 1, 3 ($N = 150-600$, $N = 1190-2150$, где N – набор значений амплитуды сигнала, получаемого с ВТП) соответствуют сигналу в отсутствие объекта контроля – раскомпенсация ВТП. Область 2 ($N = 620-1190$) соответствует сигналу в присутствии пленки. На рис. 7 представлена схема алгоритма, позволяющего вычислить электропроводность пленки по значению разницы между сигналом с пленкой и сигналом от подложки.

В областях 1 и 3 разброс амплитуды сигнала ВТП составил 14.53 мВ, в области 2 – 8.41 мВ. Разница между амплитудами в областях 1 и 2 ($\Delta\langle U \rangle$) составляет 6.12 мВ.

Электропроводность (σ , МСм/м) определяли согласно экспериментально полученному уравнению зависимости электропроводности ($f(x)$) от значения амплитуды сигнала (x): $f(x) = 0.0809x - 0.3696$, по графику (рис. 8), построенному по образцам пленок с известной электропроводностью, где точка 1 соответствует образцу пленки с

электропроводностью 0.93 МСм/м, значения разности амплитуд сигнала 16.91 мВ, точка 2 соответствует образцу пленки с электропроводностью 1.21 МСм/м, значения разности амплитуд сигнала 19.58 мВ. По результатам аппроксимации данных, полученных при измерениях образцов с известной удельной электропроводностью, удалось установить удельную электропроводность пленки Ni/Al – ~ 0.24 МСм/м (рис. 8, точка 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований установлено, что волна синтеза имеет сложное строение, состоит из реакционных островков и трех зон, образующихся в результате множественного зарождения реакционных центров, создающих кажущийся эффект сплошной волны синтеза.

Определены кинетические параметры волны синтеза и островков, а также определены их размеры. Установлено, что скорость волны синтеза составила 1.03 ± 0.01 мм/с, скорость радиального роста острова 0.03 ± 0.01 мм/с. Распределение островков по размеру свидетельствует о том, что во взятой единице площади средний диаметр островков составил 1.16 ± 0.05 микрометра.

Проведенный фурье-анализ свидетельствует о наличии периодичностей в островковой структуре интерметаллической пленки.

Выявлено, что островковая структура представляет собой сложную периодическую трехмодовую структуру с параметрами периодичности 2.13 ± 0.01 , 1.55 ± 0.01 , 1.00 ± 0.01 мкм соответственно.

Установлено значение электрической проводимости пленки – ~ 0.24 МСм/м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вдовиченко А.Ю. Дис. “Синтез, структура и свойства нанокompозитов на основе поли-пара-ксилилена, никеля и железа”... канд. физ.-мат. наук. М., 2019. 111 с.
2. Chapon C., Henry C.R. // Surface Sci. 1985. V. 162. P. 747.
3. Stiehler C., Pan Y., Schneider W.D. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 1.
4. Shao X., Cui Y., Nilus N. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 17980.
5. Wang H.F., Ariga H., Dowler R. et al. // Precur. J. Catal. 2012. V. 286. P. 1.
6. Nolte P., Jin-Phillipp N.Y. // Nano Let. 2011. V. 11. P. 4697.
7. Nolte P., Stierle A., Kasper N. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 11.
8. Zhou W., Mandia J.D., Griffiths M. et al. // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 245.
9. Tagad C., Dugasani S., Aiyer R. et al. // Sens. Actuator. B. 2013. V. 183. P. 144.

10. *Choi S., Dickson R.M., Yu J.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 1867.
11. *Hewageegana P., Stockman M.I.* // Inf. Phys. Technol. 2007. V. 50. P. 177.
12. *Tseng C.W., Chen Y.L.* // Org. Electr. 2012. V. 13. P. 1436.
13. *Jin X.R., Lu Y., Zheng H.* // Opt. Commun. 2011. V. 284. P. 4766.
14. *Normatov A., Ginzburg P., Berkovitch N.* // Opt. Expres. 2010. V. 18. P. 14079.
15. *Chang R., Chiang H.P.* // Solid State Commun. 2005. V. 133. P. 315.
16. *Ma X., Benavides J., Haughn C.R.* // Org. Electr. 2013. V. 14. P. 1916.
17. *Чаплыгин П.А.* Дис. “Структурно-фазовые характеристики интерметаллида Ni-Al вблизи экваторного состава”... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2018. 152 с.
18. *Северин В.М.* Дис. “Комплексное исследование структуры и физических свойств тонких пленок рения”... канд. физ.-мат. наук. Харьков, 1984. 141 с.
19. *Ванюхин К.Д., Кобелева С.П., Концевой Ю.А. и др.* // Материалы электронной техники. 2012. № 4. С. 55.
20. *Дунюшкина Л.А.* Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография. Екатеринбург: УРО РАН, 2015. 126 с.
21. ZEISS International, optical and optoelectronic technology. <https://www.zeiss.com/corporate/int/home.html>
22. NT-NDT Spectrum Instruments. <https://www.ntmdt-si.ru/>
23. NT-NDT Spectrum Instruments. <https://www.ntmdt-si.ru/resources/webinars/image-processing-and-analysis-in-scanning-probe-microscopy-ru>
24. *Лобанов М.В.* Дис. “Структура и свойства тонкопленочного диоксида титана модифицированного ниобием, индием и оловом”... канд. физ.-мат. наук. Барнаул, 2015. 148 с.
25. *Hsu S.C., Liao C.H.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 441. P. 29.
26. *Дедкова А.А., Никифоров М.О., Митько С.В., Куреев В.Ю.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 93.
27. *Dmitriev S.F., Malikov V.N., Sagalakov A.M. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 289. P. 1.