

казано, что в процессе обработки образцов с подслоем никеля в растворах осаждения золота происходит окисление цитрат-ионов (см. ур. 2). Это особенно характерно при осаждении на Ni доказано, что в процессе обработки образцов с подслоем никеля в растворах осаждения золота происходит окисление цитрат-ионов В. Изменения в ИК спектрах наблюдаются только в процессе роста пленок золота, но не хранения растворов: появляются пики, соответствующие карбонат-ионам и кето-группе.

Результаты эксперимента свидетельствуют, что восстановление золота происходит как на подложке (быстрый процесс формирования плотных блестящих пленок золота толщиной 0,1–0,3 мкм, судя по данным гравиметрического анализа), так и в объеме раствора (медленный процесс). О последнем свидетельствует изменение окраски раствора в результате образования коллоидных частиц и постепенная их коагуляция. Отметим, что длительное время накопление коллоидных частиц не влияет на скорость роста пленок и их качество. Допустимым является уменьшение концентрации ионов золота в 10 раз и более. Необходимо подчеркнуть, что восстановление золота в объеме раствора происходит только в присутствии никеля, что свидетельствует о катализитической природе процесса.

Результаты СЭМ свидетельствуют о том, что пленки золота повторяют структуру никелевого подслоя и состоят из плотноупакованных зерен с размерами 150–200 нм.

Итог проведенных исследований – разработка процесса осаждения из бесцианидных растворов плотных мелкозернистых блестящих пленок золота толщиной 0,1–0,3 мкм с хорошей адгезией к подложкам Ni–P и Ni–B.

Выводы

Установлено, что осаждение пленок золота на никель из тетрахлораурано-цитратного раствора происходит как по механизму контактного вытеснения, так и по механизму химического восстановления золота цитрат-ионами. При этом никель играет роль катализатора. Осаждение пленок золота сопровождается постепенным образованием коллоидных частиц в объеме раствора, однако этот процесс длительное время не препятствует осаждению пленок золота. Разработанный процесс позволяет осаждать плотные мелкозернистые пленки золота толщиной 0,1–0,3 мкм с хорошей адгезией к подслою Ni–B или Ni–P. Используемый раствор довольно стабилен и позволяет без корректировки осаждать покрытия на площади не менее 0,1 м²/л.

1. Side Processes at Gold Cementation on Nickel and Copper / T.N. Vorobyova, S.K. Poznyak, A.A. Rimskaya, V.V. Sviridov // Met. Finish. – 2002. – Vol. 100, № 1. – P. 26–35.

2. Evaluation of Substrate (Ni) – Catalysed Electroless Gold Plating Process / T. Osaka, T. Misato, J. Sato et al. // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, № 3. – P. 1059–1064.

3. Substrate (Ni) – Catalysed Electroless Gold Deposition from a Noncyanide Bath Containing Thiosulfate and Sulfite – I. Reaction Mechanism / M. Kato, J. Sato, H. Otani et al. // J. Electrochem. Soc. – 2002. – Vol. 149, № 3. – P. 164–167.

ОТРИМАННЯ ПЛІВОК Ge-Sb ТА As-Se МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО ДИСКРЕТНОГО ВИПАРОВУВАННЯ ТА ЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Г.М. Дубровська, С.О. Колінко, В.С. Ковтуненко¹, С.В. Поздес²

¹ Чоркаський державний технологічний університет, бульвар Шевченка, 460, Черкаси 18006

² Чоркаський інститут пожежної безпеки ім. Героя Чорнобілля, вул. Онопрієнко, 8, Черкаси 18004

Annotation

It has been shown the results of microscopy investigations of the nanostructure of the amorphous thin films As-Se and Ge-Sb systems. It was found the dependence of the level of the microinhomogeneity samples on its chemical structure and evaporation technological conditions. During discussion of the experiments data has been noted the dependence nanostructure of the giving films on adsorption partciles energy and compound of fume phase.

Метою роботи є одержання тонких плівок тугоплавких матеріалів на підкладках із оптичного скла К-8 та пошук оптимальних методик еліпсометричних досліджень. Об'єкти досліджень піддавались впливу електронно-променевої обробки. Дослідження та порівняння особливостей формування мікроструктури аморфних плівок і фазового складу плівок Ge-Sb, Al-Al₂O₃ на К-8 після електронно-променевої обробки (ЕПО) проведено в лабораторії матеріалознавства та на кафедрі фізики ЧДТУ.

Для визначення і вивчення залишкових напружень в оптичному склі з покриттями та без покривів використовувався поляриметр-полярископ ПКС-250. Об'єкти оброблялися низько енергетичними електронами у вакуумі з залишковим тиском Р~10⁻² Па. Як генератор електронів використовувалася електронно-променева гармата Пірса зі стрічковою формою пучка [1]. Тонкі плівки для електронномікроскопічних досліджень отримували на вакуумних постах ВУП-4 і ВУП-5. В якості вихідників матеріалів використовували прокалібраний по розмірах (200-300 мкм) порошок стекол системи As-Se відповідних складів, або суміш порошків германію і сурми, змішаних у необхідних пропорціях, для системи Ge-Sb. Порошок за допомогою спеціального дозатора, яким оснащена технологічна установка, подавався у tantalовий випаровувач. Температура випаровувача Т_д дорівнювала 770 К і 870 К при напіленні плівок системи As-Se і 1470 К - при отриманні плівок системи Ge-Sb. Структурні дослідження отриманих зразків проводили на електронних мікроскопах EM-200 і EMB-100Б при прискорюючій напрузі 75 кВ.

На електронограмах від плівок As_xSe_{100-x}, Ge_xSb_{100-x} в областях "x" від 10 до 90 спостерігались дифузні гало, що свідчить про аморфність отриманих об'єктів [2].

Аморфні плівки As_xSe_{100-x} з точки зору формування наноструктури, можна умовно поділити на дві групи. Конденсати складів з $x < 30$ ат.% мають структуру з низькою ступінню мікронеоднорідності і слабкою залежністю наноструктури від технологічних умов напилення. По особливому себе ведуть тонкі плівки в області $x \leq 10$ ат.%. Для них характерна дуже низька механічна міцність і вони чутливі до дії електронного променя мікроскопа. При опроміненні таких зразків, безпосередньо в процесі електронномікроскопічних досліджень, їх ступінь мікронеоднорідності суттєво збільшується. При цьому основні зміни відбуваються на протязі перших 3-4 квілин з початку опромінення.

Шари складів 30 ат.% $<x < 60$ ат.% мають наноструктуру з високою ступінню мікронеоднорідності, яка сильно залежить від технологічних умов напилення. Найвищу ступінь мікронеоднорідності мають плівки $As_{40}Se_{60}$, отримані при $T_b=770$ К. Для конденсатів, хімічний склад яких знаходиться в області $x=50$ ат.%, характерна чутливість наноструктури до опромінення електронами. Ступінь мікронеоднорідності плівок при цьому зменшується.

Плівки Ge_xSb_{100-x} з $40\text{at.\%} \leq x \leq 10\text{at.\%}$ мають практично однорідну наноструктуру, яка не змінюється в процесі дослідження. Виняток складають лише зразки із складом в околі $Ge_{60}Sb_{40}$, наноструктура яких при опроміненні ставала мікронеоднорідною з розмірами неоднорідностей 8-10 нм. В окремих зразках складів з $x \geq 85$ ат.% були виявлені невеликі ділянки з кристалічною фазою Ge.

Для наноструктури тонких плівок Ge_xSb_{100-x} з $0\text{at.\%} \leq x < 40\text{at.\%}$ характерна слаба мікронеоднорідність. Крім цього, плівки в околі складу $x=15$ ат.% були дуже пористі з середнім розміром пор $\sim 15\text{-}20$ нм. Особливістю наноструктури аморфних плівок сурми є наявність великої кількості округлих включень з більш "темним" контрастом розміром ~ 20 нм і середньою відстанню між ними ~ 30 нм.

Проведено термічне вакумне напилення плівок від 10 нм до 50 нм Al на підкладки оптичного скла з метою розробки методики еліпсометрії тонких плівок. Розроблено методику вимірювань на ЛЕФ-ЗМ1 та дослідження фазового складу шарів. Зроблено розрахунки внутрішніх напружень в приконтактній зоні Мe-покриття-підкладка K-108 після ЕПОта вплив напружень на адгезійну міцність.

Визначено передумови оптимізації процесів ЕПО оптичних матеріалів K-108 та K-8. Розрахунки проведено з урахуванням емпіричних залежностей (для скла K-8) [3].

На основі еліпсометричних вимірювань вперше отримано дані про оптичні властивості тонкого оптичного змінного шару (порядку 10..200 нм) та виявлено залежність між ними і режимами ЕПО. Показник заломлення поверхневого шару у склі типу "крон" після ЕПО є меншим за показник заломлення в об'ємі оптичного скла і його максимальне

відхилення для K-8 становить 0,17. Вперше на основі еліпсометричних вимірювань при використанні номографічного методу вивчено оптичну структуру покриття Al на підкладці із скла K-8 після ЕПО. Виявлено оптичну неоднорідність плівки, яка проявляється поблизу межі розділення її підкладкою, що зумовлено наявністю переходного граничного шару оптичною товщиною близько 10 нм.

Запропоновано здійснювати аналіз оптичної неоднорідності металевих плівок за допомогою моделювання складу плівки та пов'язаних з ним рефрактометричних залежностей. Даний спосіб дозволяє зменшити кількість змінних параметрів та дас змогу побудувати нормограми багатокутових та імерсійних вимірювань, порівняння яких є ефективним в обмежений області можливих розв'язків оберненої еліпсометричної задачі. Спосіб визначення оптичних параметрів плівок, що поглинають, полягає у проведенні еліпсометричних вимірювань на зразку, який виготовлений у вигляді рівнобічної призми з прозорого матеріалу, на який нанесена плівка, що вивчається. Роль верхнього напівскінченного середовища відіграє рівнобічна призма з плівкою.

Отримані результати по зміні температури на протязі часу на різних відстанях від поверхні підкладки із оптичного скла K-8 при осадженні потоку парів Ge, дозволяють прогнозувати виникнення термопружної напруги. Для проведення розрахунків розподілення температури та термопружної напруги в підкладці по товщині покриття (плівки) для різних параметрів напилення розроблений спеціалізований пакет прикладних програм.

1. Ващенко В.А., Краснов Д.М., Канащевич Г.В., Дубровская Г.Н., Яценко И.В., Бондаренко М.А., Рудь М.П. Математическое моделирование и расчет влияния параметров ленточного электронного луча на процессы обработки изделий микрооптики и наноэлектроники. - IX Междунар. конф. "Машиностроение и техносфера XXI века, Севастополь, 2002.
2. Дубровська Г.М., Колінько С.О., Ковтуненко В.С. Формування наноструктури аморфних плівок Ge_xSb_{100-x} та As_xSe_{100-x} в умовах дискретного термічного напилення. - Міжнародна конф. "Science for materials". - 2002, 4-8 листопада 2002.
3. Бутенко Т.И., Дубровская Г.Н., Засядько А.А., Пономаренко А.М., Котляр А.В. Примеры решения задачи для лазерного масс-спектрометрического анализа модификации поверхности подложек. - IV Междунар. семинар по моделированию и оптимизац. композитов. - Одесса, 25-26 апреля, 2002.