

УДК 534.113; 537.227

©1994

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИХ ИЗМЕНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН (ПАВ)

В.И.Анисимкин, И.М.Котслянский, П.Верарди,¹ Э.Верона¹

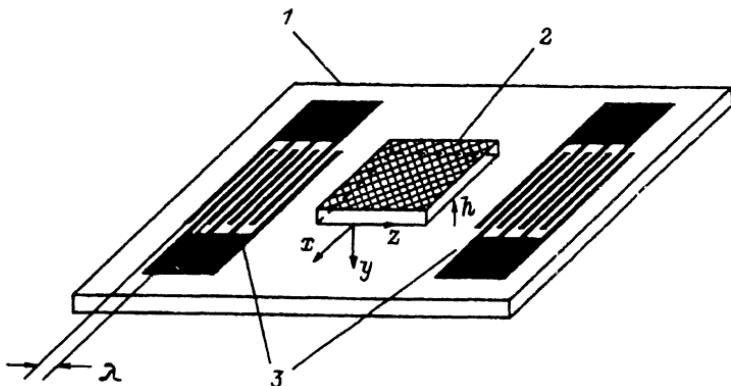
Предложена методика определения с помощью ПАВ плотности, упругих модулей и их изменений при адсорбции молекул газа пленкой. Методика основана на сравнении экспериментально измеренных и аналитически рассчитанных значений групповой скорости и относительных изменений фазовой скорости волны для слоистых структур с исследуемой пленкой и подложками из различных материалов. Методика опробована на примере водородочувствительных пленок палладия. Проведено сравнение упругих свойств палладия в виде тонкой пленки, объемного поликристалла и монокристалла.

В последние годы внимание уделяется определению упругих свойств тонких пленок металлов, диэлектриков, пьезоэлектриков, сверхпроводников, полимеров и других материалов [1–29]. Знание упругих свойств пленок важно при проведении физических исследований, таких как исследования фононного спектра [8,11,12,16,19,20,27], адсорбционных свойств пленок [28,29], характера межатомного взаимодействия [5,25] и т.д. Значения плотности и упругих модулей пленок и особенно их изменений необходимы и для ряда практических направлений, таких как газовые акустические датчики.

Известно [30], что палладий является химически инертным по отношению к водороду и его кристаллическая структура при адсорбции не меняется. Но при адсорбции водорода происходит изменение плотности и упругих модулей палладия. Поэтому этот материал и был выбран нами в качестве модельного для демонстрации возможности определения в пленках значений плотности и упругих модулей и их изменений с помощью ПАВ.

Пленки палладия (Pd) изготавливались методами термического и электронно-лучевого распыления в вакууме. Они наносились на подложки *ST*, *X*-кварца, *YZ*- LiNbO_3 , (001), {110}- $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и *ZX*- CdS . Пленки имели поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллитов $\sim 1000\text{\AA}$. Последнее обстоятельство позволяло моделировать исследуемые пленки упругоизотропной средой и характеризовать их двумя независимыми эффективными упругими модулями \hat{C}_{11} , \hat{C}_{44} , а также плотностью $\hat{\rho}$. Изготовление пленок на подложках

¹ Институт акустики им. О.М. Корбино, СНИ, Рим.



Конфигурация тестовой структуры и лабораторная система координат, используемая при расчетах.

1 — подложка, 2 — пленка палладия, 3 — встречно-штыревые преобразователи для возбуждения и приема ПАВ, h — толщина пленки палладия, λ — период встречно-штыревых преобразователей, длина волны возбуждаемой/принимаемой ПАВ.

из различных материалов производилось одновременно в одном технологическом цикле. Толщина пленок $h \approx 1100 \text{ \AA}$, длина акустической волны $\lambda = 20 \text{ мкм}$, отношение толщины пленки к длине волны $h/\lambda \approx 5.5 \cdot 10^{-3}$. Геометрия тестовой структуры приведена на рисунке. Газовая смесь состояла из 1% водорода и 99% азота.

1. Методика расчета

Обычно характеристики распространения ПАВ в пьезоэлектрических анизотропных средах рассчитываются с помощью механических уравнений движения и уравнений Максвелла. Однако для очень тонких пленок ($h/\lambda \leq 0.01$) достаточно точные результаты удается получить с использованием метода возмущений. Согласно этому методу, изменение фазовой скорости ПАВ на поверхности кристалла произвольной симметрии при наличии тонкого изотропного слоя приближенно описывается выражением [31]

$$-\frac{\Delta V_{RP}}{V_R} = \frac{V_R h}{4P_R} \left[\left(\hat{\rho} - \frac{\hat{\mu}}{V_R^2} \right) |v_{Rx}|^2 + \hat{\rho} |v_{Ry}|^2 + \left(\hat{\rho} - \frac{4\hat{\mu} \hat{\lambda} + \hat{\mu}}{V_R^2 \hat{\lambda} + 2\hat{\mu}} \right) |v_{Rz}|^2 \right]_{y=0}. \quad (1)$$

Здесь $\hat{\lambda}, \hat{\mu}$ — константы Лямэ пленки; $y = 0$ — поверхность подложки; $\left(|v_{Rx}| / P_R^{1/2} \right)_{y=0}, \left(|v_{Ry}| / P_R^{1/2} \right)_{y=0}, \left(|v_{Rz}| / P_R^{1/2} \right)_{y=0}$ — нормализованные скорости частиц поверхности; V_R — скорость ПАВ в отсутствие пленки ($h = 0$).

Переписывая нормализованные скорости частиц в виде соответственно $A_x \omega^{1/2}, A_y \omega^{1/2}, A_z \omega^{1/2}$, где ω — угловая частота ПАВ, и используя известные соотношения между константами Лямэ и упругими модулями ($\hat{\mu} = \hat{C}_{44}, \hat{\lambda} + 2\hat{\mu} = \hat{C}_{11}, \hat{\lambda} + \hat{\mu} = \hat{C}_{11} - \hat{C}_{44}$), уравнение (1) можно

представить в виде

$$V_{RP} = V_R - \frac{V_R^3}{4} \left[\hat{\rho}(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - \left(\frac{2A_z}{V_R} \right)^2 \hat{C}_{44} \left(1 - \frac{\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{11}} \right) - \left(\frac{A_x}{V_R} \right)^2 \hat{C}_{44} \right] \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right), \quad (2)$$

где значения A_x , A_y , A_z для многих материалов и направлений распространения ПАВ приведены в работах [31, 32].

Для «медленной» пленки на «быстрой» подложке, т.е. когда скорость ПАВ в пленке меньше скорости ПАВ в подложке, выражение в прямоугольных скобках уравнения (2) положительно и фазовая скорость V_{RP} уменьшается с ростом h/λ . Для «быстрой» пленки на «медленной» подложке это выражение отрицательно и скорость V_{RP} увеличивается с ростом h/λ .

При адсорбции водорода пленкой Pd изменяются плотность $\hat{\rho}$ и упругие модули \hat{C}_{11} и \hat{C}_{44} пленки. Зависимость для групповой скорости ПАВ V_{Rg} и относительного изменения фазовой скорости ПАВ $\Delta V_{RP}/V_{RP}$ (так называемый «акустический отклик») могут быть получены из выражений (3), (4)

$$V_{Rg} = V_{RP} + \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right) \frac{\partial V_{RP}}{\partial (2\pi h/\lambda)}, \quad (3)$$

$$\text{«Отклик»} = \frac{V_{RP}(\hat{\rho}, \hat{C}_{44}, \hat{C}_{11}) - V_{RP}(\hat{\rho} - \Delta\hat{\rho}, \hat{C}_{11} - \Delta\hat{C}_{11}, \hat{C}_{44} - \Delta\hat{C}_{44})}{V_{RP}(\hat{\rho}, \hat{C}_{11}, \hat{C}_{44})}. \quad (4)$$

Подставляя (2) в (3) и (4), окончательно получаем

$$V_{Rg} = V_R - \frac{V_R^3}{2} \left[\hat{\rho}(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - \left(\frac{2A_z}{V_R} \right)^2 \hat{C}_{44} \left(1 - \frac{\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{11}} \right) - \left(\frac{A_x}{V_R} \right)^2 \hat{C}_{44} \right] \left(\frac{2\pi h}{\lambda} \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{«Отклик»} = & \left(\frac{\pi h}{2\lambda} \right) \left[\frac{\Delta\hat{\rho}}{\hat{\rho}} \left\{ (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)\hat{\rho}V_R^2 \right\} + \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}} \left\{ (4A_z^2 + A_z^2)\hat{C}_{44} \right\} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\left(1 - \frac{\Delta\hat{C}_{44}}{\hat{C}_{44}} \right)^2}{1 - \frac{\Delta\hat{C}_{11}}{\hat{C}_{11}}} - 1 \right) \left\{ 4A_z^2 \frac{\hat{C}_{44}^2}{\hat{C}_{11}} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Первый член в квадратных скобках (6) описывает изменение фазовой скорости ПАВ вследствие изменения плотности пленки (эффект

массовой нагрузки). Второй и третий члены в квадратных скобках (6) описывают изменения этой скорости из-за изменения упругих модулей пленки (эффект упругой нагрузки).

Важно подчеркнуть, что приведенный выше подход учитывает только различие между упругими свойствами материалов пленки и подложки. Влияние электропроводимости пленки, из-за чего происходит экранирование пьезоэлектрических полей ПАВ на поверхности, учтывалось нами ниже.

2. Методика эксперимента

Определение упругих параметров и их изменений для пленки Pd под действием водорода производилось с использованием выражений (5), (6).

На подложках из четырех различных материалов: ST , X -кварца, $YZ\text{-LiNbO}_3$, $ZX\text{-CdS}$ и (001) , $\langle 110 \rangle\text{-Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ изготавливались акустические линии задержки, конфигурация которых схематически показана на рисунке. Измерения проводились с помощью анализатора четырехполюсников, модель НР 8753А. Для измерения группового времени запаздывания использовались Фурье-преобразование из частотной во временну́ю область и формат «задержка». Для измерения временной зависимости фазы выходного сигнала и максимального изменения фазы при адсорбции водорода пленкой Pd использовался формат «фаза». Измерения проводились на центральных частотах для каждой из тестовых структур.

Определение упругих параметров пленки из измерений группового времени запаздывания производилось следующим образом. Поскольку геометрия устройств была известна с высокой точностью, то значение групповой скорости ПАВ V_{Rg} для той части подложки, которая покрыта палладием, могла быть определена из полного времени запаздывания, измеренного между входным и выходным преобразователями ПАВ, за минусом парциальных времен задержки, рассчитываемых для свободных от палладия областей из табличных значений скорости ПАВ для неметаллизированной поверхности подложки. Далее, используя (5) применительно к различным подложкам, получали несколько систем линейных уравнений, которые решались относительно неизвестных ρ и \hat{C}_{44} . При этом, поскольку модуль \hat{C}_{11} связан с модулем \hat{C}_{44} отношением $\hat{C}_{11}/\hat{C}_{44}$, т.е. не является независимым (см. (5)), для нахождения \hat{C}_{11} дополнительно предполагалось, что указанное отношение (или коэффициент Пуассона) пленки таков, как и для объемного поликристалла. Эффект закорачивания пьезополей в области нахождения пленки Pd учитывался подстановкой в (5) «закороченных» значений V_R , A_x , A_y и A_z из [3^{1,32}]. Данные, полученные из различных систем линейных уравнений (т.е. для пленок Pd, нанесенных на подложки различных материалов), отличались друг от друга в пределах точности наших измерений. Точность измерений составляет $\pm 20\%$ для упругих модулей и $\pm 10\%$ для плотности. Данные различных систем усреднялись.

Для оценки изменений плотности и упругих модулей пленки Pd, возникающих для адсорбции водорода, проводились измерения величин «акустических откликов» для всевозможных тестовых структур с

различными материалами подложек. Полученные значения «откликов» подставлялись в уравнение (6), давая системы нескольких линейных уравнений. Решая эти системы относительно известных $\Delta\hat{\rho}/\hat{\rho}$, $\Delta\hat{C}_{11}/\hat{C}_{11}$, $\Delta\hat{C}_{44}/\hat{C}_{44}$ с учетом ранее найденных значений плотности и упругих модулей пленки, определяли искомые величины. Эффект засторачивания пьезополей в области нахождения Pd учитывался так же, как и на первом этапе. Точность оценок изменений упругих параметров пленок, к сожалению, ниже, чем при определении значений самих упругих параметров. Это, возможно, связано с особенностями реальных процессов адсорбции и десорбции газа.

3. Расчет упругих модулей поликристаллического палладия (Pd) и поликристаллического гидрида палладия (PdH_{0.66})

Как и в случае поликристаллической пленки, упругие свойства объемных поликристаллов также характеризовались двумя независимыми эффективными упругими модулями C_{11} и C_{44} . Численные значения этих модулей рассчитывались методом [33] с использованием упругих модулей соответствующих монокристаллов [34]. Гидрид палладия, имеющий, как и чистый палладий, кубическую симметрию, является продуктом гидрогенизации [34], проводимой при высокой температуре (330°C) и высоком давлении ($2.3 \cdot 10^6$ Па).

Согласно [33], расчет проводился в приближении Хилла (H), по которому в качестве эффективных значений упругих модулей поликристаллов принимаются среднеарифметические из величин, полученных усреднением в приближении Войта (V) и Ройса (R). Последние в свою очередь рассчитывались с использованием выражений работы [33], преобразованных нами применительно к поликристаллическим материалам с кристаллитами кубической симметрии

$$C_{11}^V = 0.2(3C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}),$$

$$C_{12}^V = 0.2(C_{11} + 4C_{12} - 2C_{44}),$$

$$C_{44}^V = 0.2(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}), \quad (7)$$

$$C_{44}^R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})],$$

$$C_{12}^R = (1/3)[(C_{11} + 2C_{12}) - 2C_{44}^R],$$

$$C_{11}^R = (1/3)[(C_{11} + 2C_{12}) + 4C_{44}^R], \quad (8)$$

$$C_{ij}^H = (1/2)(C_{ij}^V + C_{ij}^R), \quad (9)$$

где C_{ij} — упругие модули кристаллов.

Таблица 1

Упругие свойства Pd и PdH_{0.66}

Материал	ρ , 10^3 кг/м ³	C_{11} , ГПа	C_{44} , ГПа	σ	V_T , 10^3 м/с	V_L , 10^3 м/с	V_R , 10^3 м/с
Монокристалл Pd [34]	120	224.5	71.1		$1.45 \div 2.45$	$4.35 \div 4.75$	$1.4 \div 2.3$
Поликристалл Pd		253.4	47.2	0.386	1.98	4.60	1.86
Пленка Pd	10.0 ($\approx -16\%$)	160 (-36%)	30 (-36%)	0.386	1.73 (-12.5%)	4.0 (-13%)	1.64 (-12%)
Монокристалл PdH _{0.66} [34]	10.84	212.2	64.0		$1.60 \div 2.45$	$4.40 \div 4.80$	$1.4 \div 2.3$
Поликристалл PdH _{0.66}	—	236.3	45.7	0.38	≈ 2.05	≈ 4.67	≈ 1.93

Таблица 2

Отличие упругих свойств металлических пленок от свойств монокристаллов

Материал пленки	$\Delta \hat{\rho} / \rho, \%$	$\Delta \hat{C}_{11} / C_{11}, \%$	$\Delta \hat{C}_{44} / C_{44}, \%$	Литератур- ная ссылка
Mo	-2.9	+3.9	-66.8	[2]
Al	+0.11	-8.3	-12	[2]
Al	-	-6.3	-8.4	[18]
Au	-	-	-12	[8]
Au	-5.5	-	-11	[21]

4. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты представлены в табл. 1-3. В табл. 1 даны исходные значения упругих модулей для монокристаллов (1-я и 4-я строки), рассчитанные данные для поликристаллов (2-я и 5-я строки) и результаты измерений для пленок Pd (3-я строка). Видно, что как плотность, так и упругие модули пленки меньше, чем у монокристалла и поликристалла Pd. Относительные отличия параметров пленки по отношению к поликристаллу показаны в скобках. Эти отличия имеют примерно тот же порядок величины, что и для металлических пленок других материалов (табл. 2). Хотя уменьшение упругих параметров пленки может в принципе быть связано с отличием ее химического состава от такового для моно- и поликристалла, однако, по нашему мнению, это связано главным образом с пористостью пленки.

Скорость продольной V_L , поперечной V_T и поверхностной V_R акустических волн в материале пленки также меньше, чем для объемных кристаллов. Так, скорость ПАВ в пленке меньше даже по сравнению с ее значением в CdS (1729 м/с) и Bi₁₂GeO₂₀ (1681 м/с), хотя из данных по плотности и упругим модулям объемного поликристалла можно было

Таблица 3

Изменение упругих свойств палладия
при его взаимодействии с водородом

Материал	$\Delta \hat{\rho} / \rho, \%$	$\Delta \hat{C}_{11} / \hat{C}_{11}, \%$	$\Delta \hat{C}_{44} / \hat{C}_{44}, \%$
Монокристалл $\text{PdH}_{0.66}$ к монокристаллу Pd [34]	-9.7	-5.5	-10
Пленка Pd к этой пленке после взаимодействия с H_2	~ -0.1	~ -10	$\sim +40$

ожидать, что палладий является «быстрым» по отношению к обоим этим низкоскоростным материалам. Этот результат подтверждается также уравнениями (2) и (5), в прямоугольных скобках которых получаются отрицательные или положительные значения в зависимости от того, используются ли при расчете упругие параметры объемного поликристалла или тонкой пленки.

В табл. 1 сравниваются также Pd и $\text{PdH}_{0.66}$. Относительные отличия упругих свойств этих двух материалов приведены в табл. 3 (1-я строка). Видно, что в результате гидрогенизации плотность и упругие модули монокристаллического Pd уменьшаются примерно на 5–10%. Качественно иная картина наблюдается в наших экспериментах (2-я строка табл. 3). Здесь при адсорбции пленкой Pd водорода ее плотность $\hat{\rho}$ и модуль \hat{C}_{11} уменьшаются примерно на 0.1 и 10% соответственно, тогда как модуль \hat{C}_{44} увеличивается примерно на 40%. Такое поведение величины \hat{C}_{44} коррелирует с увеличением скорости распространения ПАВ, наблюдавшимся на эксперименте при адсорбции молекул водорода пленкой палладия, и с отрицательным значением «акустического отклика», который следует из уравнений (4) и (6).

Различие между упругими свойствами пленки и монокристалла Pd связано с пористостью пленки. Отличие между упругими свойствами Pd и $\text{PdH}_{0.66}$ объясняется, по-видимому, различием их химического состава.

Таким образом, в нашей работе разработана методика определения с помощью ПАВ плотности и упругих модулей тонких пленок, а также изменений этих упругих параметров. Методика апробирована на примере газочувствительной пленки Pd при адсорбции/десорбции газовой смеси, содержащей водород. Получены численные значения упругих параметров тонкой пленки Pd и их изменений под действием указанной газовой смеси.

Данная работа частично поддержана Программой совместных грантов НАТО, № 920973.

Список литературы

- [1] Wohltjen H., Dassy // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 1470–1475.
- [2] Jelks E.C., Wagers R.S. // Proc. IEEE ultrason. Symp. Atlanta. 1983. V. 1. P. 319–323.
- [3] Wohltjen H. // Sensors and Actuators. 1984. V. 5. P. 307–311.
- [4] Hillerbrands B., Baumgart P., Moch R., Guntherodt G., Bechthold P.S. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 10. P. 3166–3170.
- [5] Schuller I.K. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. San Francisco. 1985. V. 2. P. 1093–1096.

- [6] Zhenxing Q., Xiaozhomg Z., Mingzhou Z., Xizhang W. // IEEE Trans. Sonics Ultrasonics. 1985. V. 32. N 6. P. 630–635.
- [7] Zanoni R., Naselli C., Bell J., Stegeman G.I., Seaton C.T. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 22. P. 2838–2840.
- [8] Bassoli L., Nizzoli F., Sandercock J.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 3. P. 1296–1301.
- [9] Crean G.M., Golanski A., Oberlin J.C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 1. P. 74–77.
- [10] Crean G.M., Golanski A., Oberlin J.C., Perio A. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 20. P. 1591–1594.
- [11] Carlotti G., Petri A., Socino G., Verona E. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 23. P. 1889–1892.
- [12] Carlotti G., Petri A., Socino G., Verona E. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Denver. 1987. V. 1. P. 295–298.
- [13] Vrean G.M., Somekh M.G., Golanski A., Oberlin J.C. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Denver. 1987. V. 1. P. 243–246.
- [14] Zhang S.Y., Hu A., Shen Q., Yuan X.Y., Lu Z.N., Feng D. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Denver. 1987. V. 2. P. 1171–1173.
- [15] Анисимкин В.И., Котелянский И.М. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 853–859.
- [16] Nizzoli F., Bhadra R., de Lima O.F., Brodsky M.B., Grimsditch M. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 2. P. 1007–1011.
- [17] Grahn H.T., Maris H.J., Tauc J. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. N 23. P. 2281–2283.
- [18] Bhadra R., Grimsditch M., Schuller I., Nizzoli F. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 20. P. 12456–12460.
- [19] Carlotti G., Socino G., Verona E. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 3. P. 1370–1374.
- [20] Carlotti, Fioretto D., Palmieri L., Socino G., Verdini L., Verona E. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Montreal. 1989. V. 2. P. 1201–1204.
- [21] Kushibiki J., Ishikawa T., Chubachi T. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. N 20. P. 1967–1970.
- [22] Nagayawa Y., Okada T. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 2. P. 556–559.
- [23] Grimsditch M., Bhadra R., Schuller I.K., Chambers F., Devane G. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 5. P. 2923–2925.
- [24] Hickernell T.S., Fliegel F.M., Hickernell F.S. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Honolulu. 1990. V. 1. P. 445–447.
- [25] Makous J.L., Hues S.M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 19. P. 10848–10850.
- [26] Anisimkin V.I., Kotelyanskii I.M. // Proc. Intern. School on Phys. Acoustics. Erice. Italy, 1990. P. 389–403.
- [27] Carlotti G., Fioretto D., Giovannini L., Socino G. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Lake Buena Vista. 1991. V. 2. P. 1079–1082.
- [28] Ricco A.J., Martin S.J. // Thin Solid Films. 1991. V. 206. P. 94–99.
- [29] Ruile W., Meir H. // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Tucson. 1992. (to be published).
- [30] Chrisofides C., Mandelis A. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 6. P. R1–R29.
- [31] Auld B.A., Acoustic Fields and Waves. Wiley, New York, 1973. V. 2. 417 p.
- [32] Slobodnik A.J., Jr., Conway E.D., Delmonico R.T. Microwave Acoustic Handbook. Massachusetts, 1973. AFCRL-TR-73-0597. 728 p.
- [33] Borchi E., de Gennaro S., Lombardini L., Zolli M. // Phys. Status Solidi (a). 1987. V. 104. N 2. P. 667–675.
- [34] Hsu D.K., Leisure R.G. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 3. P. 1339–1341.

Институт радиотехники и электроники РАН
Москва

Поступило в Редакцию
30 августа 1993 г.