

535.853:620.18

©1993

ПРИМЕНЕНИЕ КОГЕРЕНТНОГО ФУРЬЕ-АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Ю.А.Беспалов

Рассмотрены особенности оптических Фурье-спектров электронно-микроскопических изображений структуры тонких пленок TiSi_2 , обусловленные наличием корреляций во взаимной ориентации структурных неоднородностей. Показано, что положительные и отрицательные отклонения графиков Гинье от прямой связаны с центральными моментами функции распределения ориентаций структурных неоднородностей в пространстве. На низкотемпературной стадии ($T \leq 400$ К) релаксации степень дальнего порядка в организации микроструктуры возрастает. Это вызвано скоррелированным перераспределением кремния, кислорода и свободного объема в материале. На более высокотемпературной стадии дальний порядок разрушается, что обусловлено началом кристаллизации.

Структурно-чувствительные свойства тонких пленок в значительной степени определяются особенностями организации структуры на масштабах от десятков до нескольких тысяч Å. Поэтому большой интерес представляют собой изменения микроструктуры тонких пленок в процессе релаксационного отжига при температурах, не превышающих температуру кристаллизации, связанные с перераспределением химических элементов и свободного объема.

Наиболее прямыми методами исследования структурных неоднородностей с характеристическими размерами от 10 Å до нескольких 1000 Å являются малоугловое рассеяние электронов или рентгеновских лучей и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Однако возможности первого метода ограничиваются сложностью в интерпретации малоугловых кривых и экспериментальными трудностями работы с тонкопленочными объектами, а возможности второго метода — сложностью и неупорядоченностью электронно-микроскопических изображений. Переход к Фурье-спектрам исследуемых изображений позволяет существенно снизить объем анализируемой информации, что упрощает решение задачи количественного описания структуры тонких пленок и изменений, происходящих с ней на стадии релаксации [1].

Целью настоящей статьи является изучение изменений, происходящих со структурой тонких пленок дисилицида титана при термической обработке.

Объектами исследования служили пленки дисилицида титана толщиной 30 нм, полученные распылением мишени состава TiSi_2 в магнетронной разрядной системе на постоянном токе в плазме аргона. Отжиг образцов осуществлялся непосредственно в колонне электронного микроско-

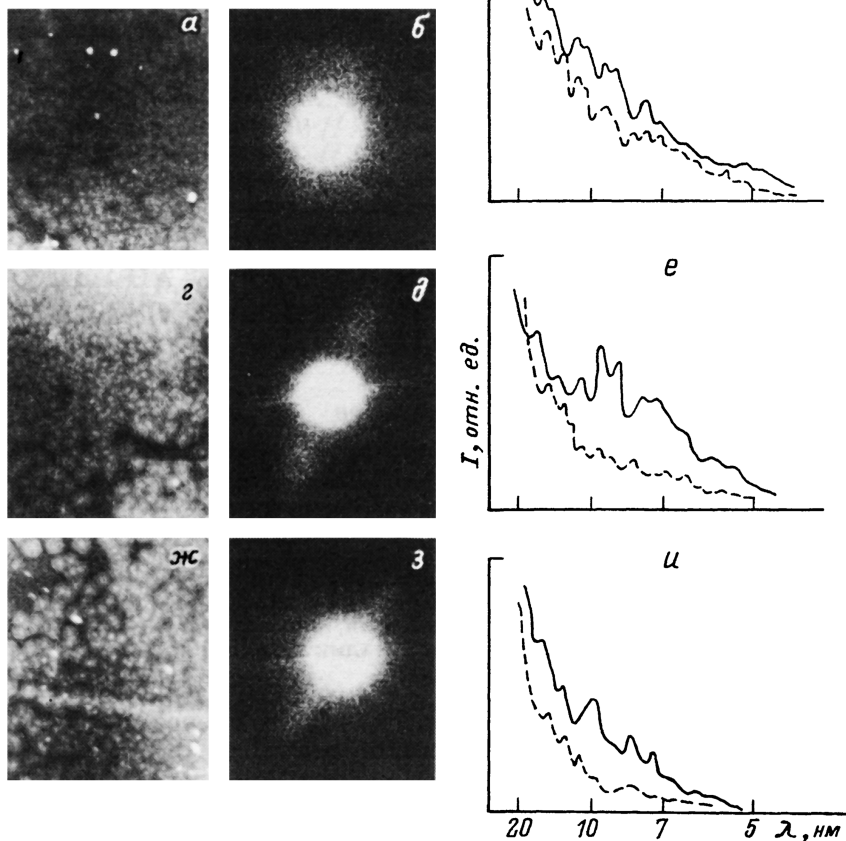


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения структур (а, г, ж), ДКФ (в, д, з) и поперечные разрезы ДКФ (е, е, и) для $T = 293$ (а, б, в), 380 (г, д, е) и 550 К (ж, з, и). Сплошные линии соответствуют направлению $60\text{--}240^\circ$, штриховые — направлению $150\text{--}330^\circ$

па EM-200, оснащенного приставкой для нагрева ПРОН-2, со скоростью 6 К/мин. Дифракционные картины Фраунгофера (ДКФ) от светлопольных электронно-микроскопических изображений структуры получали по схеме, собранной на оптической скамье, с расходящимся очищенным пучком He-Ne лазера. При этом расстояние, сопряженное с фокальной длиной объектива, составляло 1.5 м [1,2]. В этом случае пространственная частота ν связана с расстоянием x в фокальной плоскости соотношением $\nu = 1.32 \cdot 10^{-2} x$, где частота измеряется в нм^{-1} , а x — в мм. Соответствующая длина волны определяется как $\nu = (\lambda)^{-1}$. Каждый исследуемый объем образцов содержал не менее 10^3 структурных неоднородностей.

Структура исходного аморфного состояния (рис. 1, а) характеризуется диффузным, слегка анизотропным спектром (рис. 1, б). На поперечных сечениях ДКФ, получаемых фотометрированием, наблюдаются небольшие пики (рис. 1, в), соответствующие $\lambda = 7\text{--}7.5$, $8.5\text{--}9.5$, 11 и 15 нм. Средняя

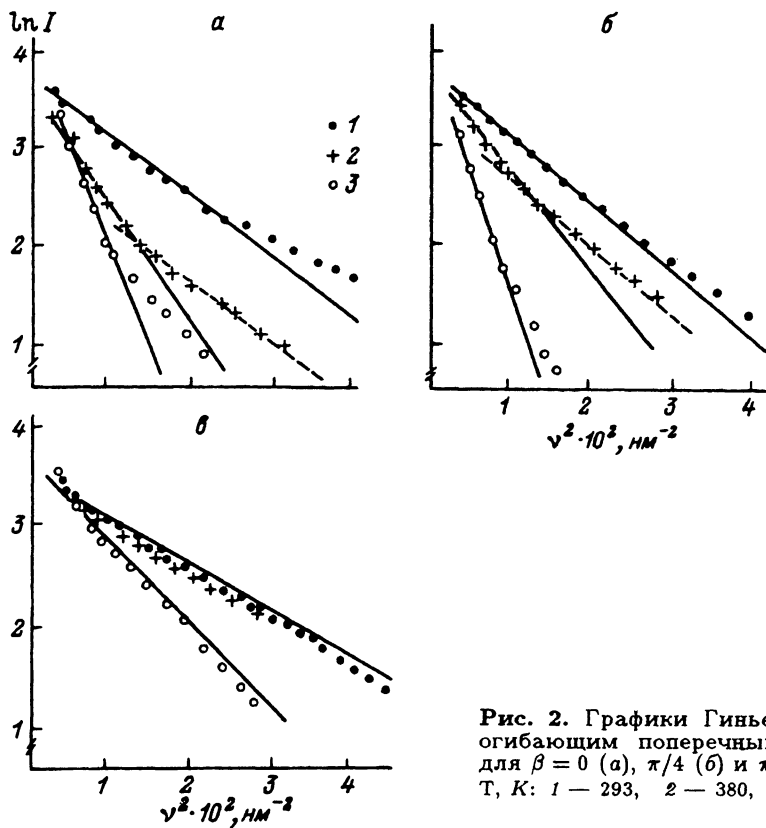


Рис. 2. Графики Гинье, построенные по огибающим поперечных разрезов ДКФ, для $\beta = 0$ (а), $\pi/4$ (б) и $\pi/2$ (в).
Т, К: 1 — 293, 2 — 380, 3 — 550.

форма структурных неоднородностей может быть аппроксимирована эллипсом с эксцентриситетом $\varepsilon = 0.59$ [3].

На первой стадии релаксационного отжига (рис. 1,з) для $T \leq 400$ К степень анизотропии формы структурных неоднородностей возрастает ($\varepsilon_L = 0.8$), возрастает также высота пиков на поперечных разрезах ДКФ (рис. 1,е). Эти изменения свидетельствуют об увеличении степени корреляции в пространственном расположении элементов структуры [2,3]. Графики Гинье (зависимости $\ln I' = f(\nu^2)$; рис. 2), построенные для огибающих поперечных разрезов ДКФ, свидетельствуют об относительно узком распределении неоднородностей строения по размерам (огибающей здесь называется линия $I'(\nu, \beta)$, проведенная так, чтобы соблюдались условия $\int I'(\nu, \beta) d\nu = \int I(\nu, \beta) d\nu$ и $\int (I(\nu, \beta) - I'(\nu, \beta)) d\nu = 0$, где $I(\nu, \beta)$ — распределение интенсивности ДКФ в заданном направлении β). Однако поведение зависимостей $\ln I' = f(\nu^2)$, особенно в высокочастотной части спектров, различно для различных направлений разрезов ДКФ.

Для объяснения зависимости величины и знака отклонения графиков $\ln I' = f(\nu^2)$ от прямой для различных β допустим, что распределение контраста на фотопластинке с изображением структуры описывается сле-

дующим выражением [2,3]:

$$f(\mathbf{r}) = (1/2\pi) \sum_{n=1}^N A_n \exp\{-(1/2)\hat{B}_n^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\}, \quad (1)$$

где A_n характеризует контраст изображения; \hat{B}_n описывает форму, размер и ориентацию неоднородности с номером n ; \mathbf{r}_n — положение центра неоднородности.

После замены $\hat{B}_n = \hat{B} + \Delta\hat{B}_n$ при условии $\text{Sp}\hat{B} \gg \text{Sp}\Delta\hat{B}_n$ можем записать для интенсивности ДКФ

$$I(\mathbf{k}) = |B| \exp\{-\hat{B}\mathbf{k}, \mathbf{k}\} \left[\sum_{n,m=1}^N A_n A_m \exp\{i\mathbf{k}, (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)\} + \sum_{n,m=1}^N A_n A_m \eta_n(\mathbf{k}) \eta_m(\mathbf{k}) \exp\{i\mathbf{k}, (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)\} \right], \quad (2)$$

где

$$\eta_n(\mathbf{k}) = 1 - \exp\{(-1/2)\hat{B}_n \mathbf{k}, \mathbf{k}\}, \quad k = 2\pi\nu.$$

Слагаемые в (2), содержащие $\eta_n(\mathbf{k})$, характеризуют возмущения в дифракционной картине, связанные с отклонениями формы и размеров неоднородностей от средних значений. В случае хаотического распределения неоднородностей в системе усреднения по ансамблю межчастичных расстояний и по функции $f(\sigma, \varphi)$ могут проводиться независимо. Тогда

$$I(\mathbf{k}) = \exp\{-\hat{B}\mathbf{k}, \mathbf{k}\} (N|B|A^2) s(\mathbf{k}) [1 + \langle \sum_{n=1}^N \eta_n^2(\mathbf{k}) \rangle], \quad (3)$$

где

$$s(\mathbf{k}) = \int N^{-1} \langle \sum_{n,m=1}^N \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n) \rangle \exp\{i\mathbf{k}, \mathbf{r}\} d\mathbf{r}$$

— структурный фактор системы частиц [4],

$$\langle \sum_{n=1}^N \eta_n^2(\mathbf{k}) \rangle = N \int \int \eta^2(k, \sigma, \varphi) f(\sigma, \varphi) d\varphi d\sigma,$$

$f(\sigma, \varphi)$ — функция распределения частиц по размеру и ориентации в пространстве.

Для графиков на рис. 2 можем записать

$$\ln I'(\mathbf{k}) = (-\hat{B}\mathbf{k}, \mathbf{k}) + \ln[1 + \langle \sum_{n=1}^N \eta_n^2(\mathbf{k}) \rangle]. \quad (4)$$

Допуская, что возмущения связаны с разориентацией частиц на малый угол φ , получим

$$\eta(k, \varphi) = 1 - \exp\{(1/2)\varphi\sigma_2^2\varepsilon^2k^2(\varphi \cos 2\beta - \sin 2\beta)\}, \quad (5)$$

где σ_2^2 и σ_1^2 — длинная и короткая оси эллипсоидов, β — полярный угол в системе координат эллипсоида, отсчет углов φ и β проводится от направления длинной оси, $\varepsilon = \sqrt{(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)/\sigma_2^2}$ — эксцентриситет эллипсоида.

После разложения (5) в ряд по степеням φ получим

$$\langle \sum_{n=1}^N (\eta_n^2(k)) \rangle_{\varphi} = \pm \{(1/2)N\sigma_2^4\varepsilon^4k^4M_4[\varphi] + (1/8)N\sigma_2^6\varepsilon^6k^6M_6[\varphi] + \dots\}, \quad (6)$$

где знак «+» соответствует направлению $\beta = 0$, а знак «-» направлению $\beta = \pi/2$; $M_i[\varphi]$ обозначает центральный момент номера i ; метка φ свидетельствует, что усреднение проводится по углу.

Для $\beta = \pi/4$ можем записать

$$\langle \sum_{n=1}^N (\eta_n^2(k)) \rangle_{\varphi} = (1/2)N\sigma_2^4\varepsilon^4k^4M_2[\varphi] - (1/8)N\sigma_2^6\varepsilon^6k^6M_3[\varphi] + \dots \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) показывают, что отклонения графиков $\ln I' = f(\nu^2)$ от прямой связаны с центральными моментами функции $f(\varphi)$, а знак и величина этих отклонений зависят от угла β . Первые слагаемые в (6) и (7) дают основной вклад ($\cong 80\%$) в анализируемые отклонения для исследуемой области k .

Аналогичный анализ для функции распределения неоднородностей по размеру дает поправку

$$\langle \sum_{n=1}^N \eta_n^2(k) \rangle_{\sigma} = Nk^2M_2[\sigma], \quad (8)$$

которая положительна для всех β .

Графики $\ln I' = f(\nu^2)$ (рис. 2) свидетельствуют, что на первой стадии релаксации ($T \leq 400\text{K}$) величина моментов функции $f(\varphi)$ уменьшается (см. таблицу) и увеличение размеров неоднородностей имеет место только для направлений $\beta = 0$ и $\beta = \pi/4$, тогда как для $\beta = \pi/2$ размеры практически не изменяются. В результате этого возрастают средняя величина анизотропии формы структурных неоднородностей и степень корреляции в их пространственном расположении (рис. 1,2). На основании анализа графиков Гинье, соответствующих первой стадии структурной релаксации, можно предположить существование двух типов структурных неоднородностей и соответственно двух составляющих релаксации, одна из которых (штриховая линия на рис. 2) имеет практически постоянные размеры при этих условиях отжига, а основные изменения размеров и формы неоднородностей связаны со второй структурной составляющей (косвенным подтверждением возможности этого механизма является неизменность положения пиков с $\lambda = 7 - 7.5, 8.5 - 9.5$,

Статистические характеристики структуры тонких пленок $TiSi_2$ для различных стадий релаксационного отжига (σ_β -средний размер неоднородностей в заданном направлении)

T_{ann}, K	β , град	$NM_4[\varphi]$	σ_β , нм	ϵ
293	0	~ 2500	1.86	0.59
	$\pi/4$		1.76	
	$\pi/2$		1.51	
380	0	~ 1000	2.52	0.79
	$\pi/4$		1.97	
	$\pi/2$		1.54	
550	0	~ $3 \cdot 10^4$	3.3	0.78
	$\pi/4$		3.38	
	$\pi/2$		2.04	

11 нм; рис. 1,е). Рассматриваемые здесь составляющие части релаксации связаны, вероятно, с отличиями в скоростях изменения параметров микропоровой системы и морфологии фаз Si и SiO_2 . На данной стадии релаксации интенсивность пиков ДКФ возрастает при уменьшении их общего числа (рис. 1), что свидетельствует о высокой скоррелированности процессов перераспределения кремния, кислорода и свободного объема в системе, а это приводит к возрастанию степени «дальнего порядка» в пространственном расположении структурных неоднородностей [5].

Ранее было показано [2], что увеличение степени дальнего порядка в организации микроструктуры приводит к уменьшению поверхностной энергии неоднородность-матрица в системе.

Структурные превращения на второй стадии релаксации ($T \leq 550 K$) — разрушение дальнего порядка (рис. 1,ж-и) и изменение закономерностей формирования средней анизотропии формы неоднородностей (рис. 2) — свидетельствуют о преобладающем воздействии процессов нового типа, связанных с началом кристаллизации (последующий нагрев до $T = 650 K$ приводит к выделению игольчатых кристаллов фазы Ti_5Si_3).

Структурная релаксация в аморфных тонких пленках $TiSi_2$ обусловлена протеканием высокоскоррелированных процессов перераспределения кислорода, кремния и свободного объема. На первой стадии релаксации это приводит к увеличению степени дальнего порядка в организации микроструктуры материала. Движущей силой указанного процесса является уменьшение поверхностной энергии неоднородность-матрица. На второй, более высокотемпературной стадии релаксации характер структурных изменений определяется зарождением частиц кристаллической фазы и дальний порядок в пространственном расположении структурных неоднородностей микроскопического уровня разрушается.

Автор благодарен Ю.Макогону за предоставленные образцы пленок.

Список литературы

- [1] Применение методов Фурье-оптики / Под ред. Г.Старка, М., 1988. 540 с.
- [2] Беспалов Ю.А. // Автореф. канд. дис. Киев, 1991. 152 с.
- [3] Куницкий Ю.А., Беспалов Ю.А., Коржик В.Н.// Порошковая металлургия. 1988. № 10. С. 6-11.
- [4] Белоус М.В., Беспалов Ю.А., Куницкий Ю.А. // Металлофизика. 1990. Т. 12. № 2. С. 30-36.
- [5] Юдин В.В., Матохин А.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 443-448.

Институт проблем материаловедения
АН Украины
Киев

Поступило в Редакцию
17 августа 1992 г.
В окончательной редакции
2 февраля 1993 г.
