

УДК 539.23; 539.216.1

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ Cu ПЛЕНОК В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ

^{1,2)} Калиекперов М.Е., ^{1,2)} Шлимас Д.И., ^{1,2)} Козловский А.Л., ¹⁾ Кадыржанов К.К.

¹⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²⁾ Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

В работе представлены результаты исследований влияния облучения низкоэнергетическими ионами He^{+2} с энергией 30 кэВ (15 кэВ на заряд) на структурные свойства Cu пленок. В результате облучения исходных образцов ионами He^{+2} дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² наблюдается изменение морфологии поверхности Cu пленок, образование наноразмерных включений шестигранной формы. Увеличение дозы облучения до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и выше приводит к формированию трещин и аморфных оксидных включений на поверхности образца. Установлено, что увеличение дозы облучения приводит к снижению степени кристалличности и изменению основных кристаллографических характеристик.

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении достаточно длительного времени тонкие пленки привлекают внимание исследователей в различных отраслях науки и техники [1–3]. Данный интерес обусловлен уникальностью физических свойств и постоянно расширяющимися возможностями их применения [4–6]. Известно, что переход от массивных материалов к тонким пленкам позволяет повысить уровень некоторых эксплуатационных свойств. При переходе к кристаллитам малых размеров происходит существенное изменение свойств материала, связанное с изменением параметра решетки. Наблюдается скачкообразное повышение твердости и износостойкости. Также к преимуществам тонкопленочных покрытий можно отнести к коррозии и окислению [7–10]. При этом для практического применения тонких пленок в микроэлектронике необходимо знать их устойчивость к различным внешним воздействиям таким как ионизирующее излучение, термическая обработка, коррозия, которые могут привести к существенному изменению структурных свойств. Особое внимание в радиационном материаловедении занимает область изучения влияния низкоэнергетических ионов на процессы дефектообразования в материалах. Это обусловлено тем, что облучение большинства чистых металлов ионами гелия и другими инертными газами приводит к таким явлениям как формирование в объеме и приповерхностных слоях газовой пористости, дрейфу газовых пузырьков к поверхности (блистерингу), шелушению поверхности (флекингу) и свеллингу. В связи с чем, представляет огромный интерес изучение влияния низкоэнергетических ионов He^{+2} на изменение морфологии и структурных свойств Cu пленок, полученных методом электрохимического осаждения на полимерные подложки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимический синтез Cu пленок на полимерные подложки проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 1,25 В в течение одного часа. Состав раствора электролита: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(238 г/л), H_2SO_4 (21 г/л). Выход меди по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100 %. Контроль за процессом формирования пленок осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A».

Исследование структурных характеристик и элементного состава тонких пленок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC. EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Исследование радиационной стойкости тонких пленок проводилось путем облучения ионами гелия с энергией 15 кэВ/заряд на низкоэнергетическом канале ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 (канал ЭЦР - источника) до ионных флюенсов от $1 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Для обеспечения высокого вакуума в камере третьего канала применялась двухступенчатая система откачки. По достижении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр камеру объединяют с каналом транспортировки. Образцы в камере прикрепляются к электрически изолированному, охлаждаемому держателю мишеней. Съем заряда с мишени позволяет контролировать набранный мишенью флюенс. Для повышения точности измерения в камере перед мишенью установлена магнитная система подавления вторичной эмиссии электронов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате облучения исходных образцов ионами He^{+2} дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² наблюдается изменение морфологии поверхности Cu пленок, образование наноразмерных включений шестигранной формы, появление которых может быть обусловлено перестройкой кристаллической структуры за счет тер-

мических процессов рекристаллизации в результате взаимодействия ионов He^{+2} с зернами Cu (рисунок 1).

Увеличение дозы облучения до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и выше приводит к формированию трещин на поверхности образца, что может быть обусловлено процессами свеллинга и охрупчивания. При этом при больших дозах облучения наблюдается формирование оплавленных областей и уменьшение размеров зерен. Анализ аморфных образований и трещин с помощью энерго-дисперсионного анализа позволил определить, аморфные включения содержат кислород и представляют собой оксидное соединение меди нестехиометрического состава.

Для определения влияния облучения на структурные свойства Cu пленок был применен метод

рентгеноструктурного анализа (РСА). На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, подверженных облучению потоком ионов He^{+2} . Форма пиков на дифрактограммах для исследуемых образцов указывает на поликристаллическую структуру. Исходный образец представляет собой однофазную структуру с гранцентрированной кубической фазой пространственной группы $Fm-3m(225)$, без оксидных соединений. Отклонение формы пиков от симметричной формы свидетельствуют о микронапряжениях в кристаллической структуре, наличие которых обусловлено образованием дефектов в структуре процессом синтеза.

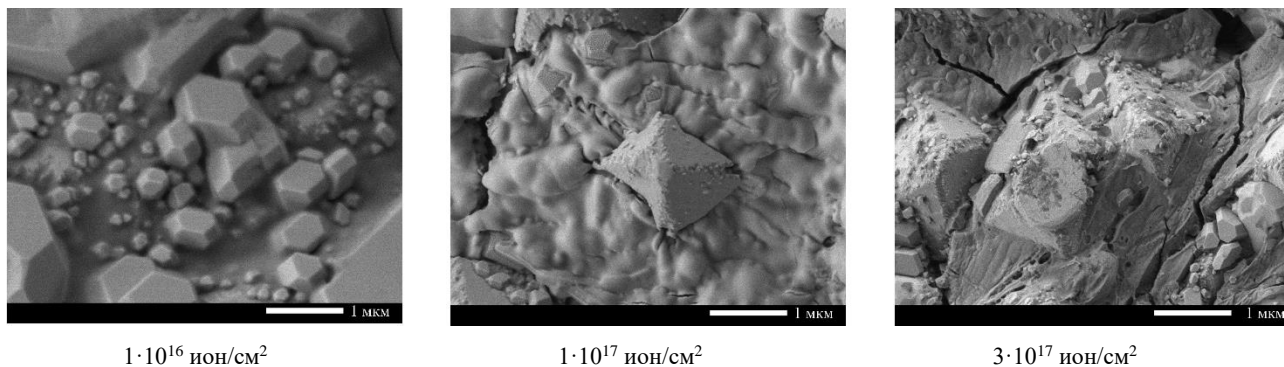


Рисунок 1. РЭМ изображения изменения морфологии поверхности Cu пленок

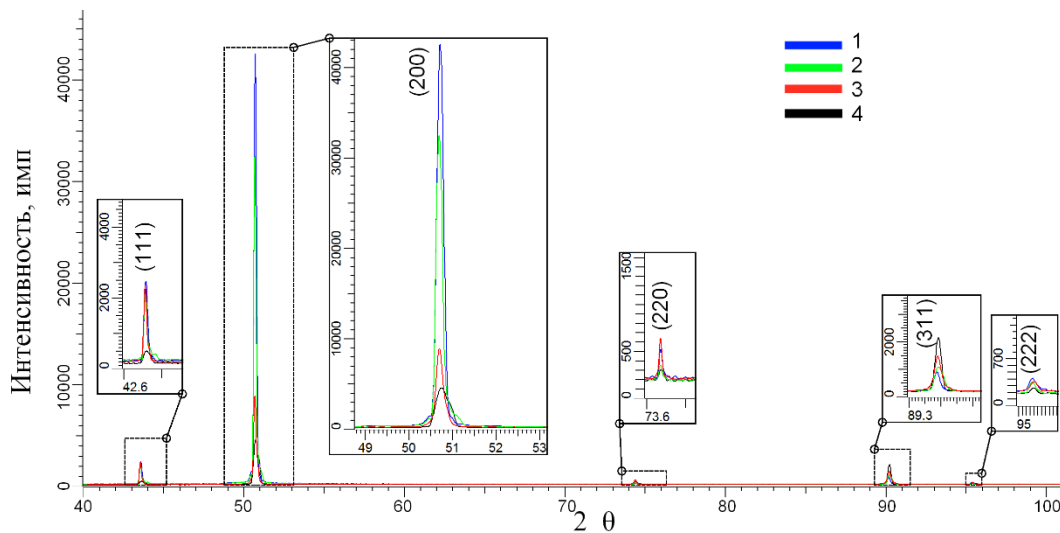


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы Cu пленок: 1) исходный; 2) $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²; 3) $1 \cdot 10^{17}$ ион/см²; 4) $3 \cdot 10^{17}$ ион/см²

В процессе облучения наблюдается изменение интенсивности пиков и небольшое смещение дифракционных максимумов, что обусловлено изменением концентрации дефектов и вакансий в кристаллической структуре. При этом на дифрактограммах облученных образцов не наблюдается появление новых пиков, характерных для новых фаз или оксидных соединений, что свидетельствует об отсутствии

окислительных процессов в результате облучения. Отсутствие пиков, характерных для оксидов меди, и наличие нестехиометрических оксидных образований на поверхности может быть объяснено тем фактом, что формирование оксидных соединений происходит только в малом приповерхностном слое. Оксидные соединения на поверхности обладают аморфной структурой и не могут быть зарегистри-

рованы методом PCA. Согласно результатам моделирования взаимодействия низкоэнергетичных ионов He^{+2} с кристаллической структурой Cu пленок, выполненным с помощью программного обеспечения SRIM PRO 2013, максимальная длина пробега ионов He^{+2} составляет 160–170 нм, при этом радиальный разброс составляет 110–115 нм. При этом в результате одного акта взаимодействия ионов He^{+2} с атомом мишени в структуре может образоваться ~80 вакансий/ион, а энергетические потери на ионизацию составляют 82 %. При энергии образования вакансии в результате взаимодействия 0,26 эВ в кристаллической структуре способно образоваться большое количество вторичных дефектов, которые обладают большой подвижностью и способны к миграции по структуре. При этом каскады вторичных дефектов состоят из френкелевских пар в виде межузельных атомов и вакансий. При повышении содержания дефектов в результате некомпенсированности вакансионных стоков происходит увеличение объёма — набухание и образование аморфных включений (рисунок 1), что объясняет формирование оксидных включений на поверхности.

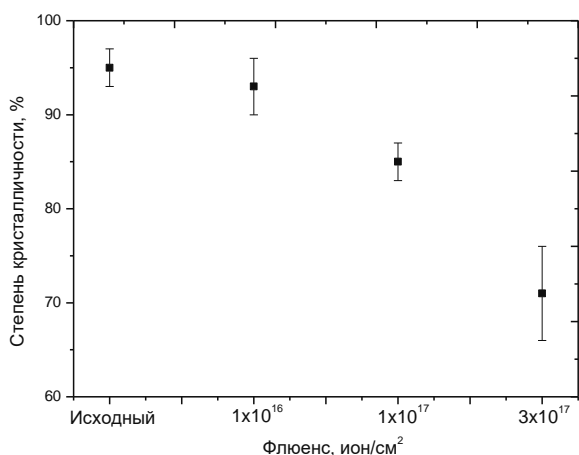


Рисунок 3. График зависимости изменения степени кристалличности от дозы облучения

Аппроксимация линий на рентгеновских дифрактограммах необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта позволила определить ширину зарегистрированных линий FWHM, необходимую для характеристики совершенства кристаллической структуры и оценки влияния облучения на степень кристалличности. Результаты представлены на рисунке 3.

Как видно из представленных данных увеличение дозы облучения приводит к снижению степени кристалличности и образованию аморфных включений, которые обусловлены миграцией дефектов в структуре приповерхностного слоя. При этом каскады дефектов способны проникать в кристаллическую структуру достаточно глубоко и могут оказывать влияние на изменение основных параметров кристаллической структуры. Увеличение параметра кристаллической решетки и среднего размера кристаллитов может быть объяснено увеличением тепловых колебаний решетки в результате облучения, а также образованием и дальнейшей миграцией каскадов вторичных дефектов, которые приводят к возникновению в структуре локальных областей нагрева.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате облучения исходных образцов ионами He^{+2} дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² наблюдается изменение морфологии поверхности Cu пленок, образование наноразмерных включений шестигранной формы. Увеличение дозы облучения до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и выше приводит к формированию трещин и аморфных включений на поверхности образца. Анализ аморфных образований и трещин показал, что аморфные включения представляют собой оксидное соединение меди нестехиометрического состава. Установлено, что увеличение дозы облучения приводит к снижению степени кристалличности и изменению основных кристаллографических характеристик.

Работа выполнена в рамках Грантового финансирования МОН РК по договору №132 от 12 марта 2018 года.

ЛИТЕРАТУРА

- Kim J. Y., Kim Y. G., Stickney J. L. Cu nanofilm formation by electrochemical atomic layer deposition (ALD) in the presence of chloride ions //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2008. – V. 621. – №. 2. – P. 205–213.
- Huang C. et al. Electron mean free path model for rectangular nanowire, nanofilm and nanoparticle //Physica B: Condensed Matter. – 2014. – V. 438. – P. 17–21.
- Gebregziabher D. K. et al. Electrochemical atomic layer deposition of copper nanofilms on ruthenium //Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312. – №. 8. – P. 1271–1276.
- Hao J. et al. Surface modification of silver nanofilms for improved perchlorate detection by surface-enhanced Raman scattering //Journal of colloid and interface science. – 2012. – V. 377. – №. 1. – P. 51–57.
- Gao Y. et al. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – V. 413. – № 1. – P. 11–15.
- Liu X. et al. A high-performance UV/visible photodetector of Cu 2 O/ZnO hybrid nanofilms on SWNT-based flexible conducting substrates //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – V. 2. – №. 44. – P. 9536–9542.
- Hong M. et al. Size-dependent radiation tolerance and corrosion resistance in ion irradiated CrN/AlTiN nanofilms //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2015. – V. 342. – P. 137–143.

8. Dong L. et al. Period-thickness dependent responses of Cu/W multilayered nanofilms to ions irradiation under different ion energies //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – V. 497. – P. 117–127.
9. Wang L. et al. The Evolution Behavior of Defects in the Nanofilms of W/Cu and W Probed by Doppler Broadening Positron Annihilation Spectroscopy //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2016. – V. 373. – P. 104–107.
10. Wang H. et al. Enhanced radiation tolerance of YSZ/Al₂O₃ multilayered nanofilms with pre-existing nanovoids //Acta Materialia. – 2018. – V. 144. – P. 691–699.

ТӨМЕН ЭНЕРГИЯЛЫ ИОНДАРДЫҢ ӘСЕРІ НӘТИЖЕСІНДЕ Cu ПЛЕНКАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӨЗГЕРУІ

^{1,2)} М.Е. Калиекперов, ^{1,2)} Д.И. Шлимас, ^{1,2)} А.Л. Козловский, ¹⁾ К.К. Кадыржанов

¹⁾ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²⁾ Ядролық физика институтының, Алматы, Қазақстан

Жұмыста Cu пленкаларының құрылымдық қасиеттеріне энергиясы 30 кэВ (зарядқа 15 кэВ) төмен энергиялы He⁺² иондарымен сәулелендіру әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Бастапқы үлгілерді He⁺² иондары арқылы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² дозасымен сәулелендіру нәтижесінде, Cu пленкалары бетінің морфологиясының өзгеруі байқалып, алты қырлы пішінді наноөлшемді қосылыстардың пайда болуы байқалады. Сәулелендіру дозасын $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² дейін және одан жоғары көтеру үлгі бетінде жарықтар мен аморфты оксидті қосылыстардың пайда болуына әкеледі. Сәулелендіру дозасын жоғарылату кристалдық дәрежесінің төмендеуіне және негізгі кристаллографиялық сипаттамалардың өзгеруіне әкелетіні анықталды.

CHANGES OF STRUCTURAL PROPERTIES OF Cu FILMS AS RESULTS OF IMPACT OF LOW-POWER ENERGY IONS

^{1,2)} M.E. Kaliekperov, ^{1,2)} D.I. Shlimas, ^{1,2)} A.L. Kozlovskiy, ¹⁾ K.K. Kadyrzhanov

¹⁾ L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²⁾ Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

In this paper, we present the results of studies of the irradiation effect with low-energy He⁺² ions with an energy of 30 keV (15 keV per charge) on the structural properties of Cu films. As a result of irradiation of initial samples with He⁺² ions with a dose of $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm², a change in the Cu surface morphology of films is observed, and the formation of nanoscale inclusions of hexagonal shape is observed. An increase in the irradiation dose to $1 \cdot 10^{17}$ ion/cm² and higher leads to the formation of cracks and amorphous oxide inclusions on the sample surface. It is established that an increase in the irradiation dose leads to a decrease in the degree of crystallinity and a change in the basic crystallographic characteristics.