

МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ ПРОСВІТЧУЮЧОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Основними вимогами до кристалічних зразків, які будуть досліджуватися методом просвічувальної електронної мікроскопії, є: паралельність сторін, мала товщина (500-5000 Å) і чистота поверхні. Остання умова надзвичайно важлива. Оскільки тонкий шар аморфного матеріалу, не створюючи контрасту, може різко знизити прозорість зразка внаслідок сильного дифузійного розсіювання електронів. Також прозорість кристалічного зразка залежить від атомного номера матеріалу. Наприклад, для урану товщина фольги повинна перебувати в межах 500-1000 Å, а для алюмінію якісні мікрофотографії можна одержати на ділянках фольги товщиною кілька мікронів. Існують два основних шляхи приготування таких тонких фольг: 1) хімічне, електрохімічне або механічне стоншення масивного матеріалу і 2) формування тонких шарів шляхом осадження випаруваних атомів речовини у вакуумі або електроосадження. Слід відзначити, що в процесі зменшення товщини першим методом структура масивного матеріалу може змінюватися, а при виготовленні фольги другим методом осаджені шари можуть мати специфічну структуру, властиву заданому способу осадження. Отже, необхідна обережність при зіставленні результатів досліджень зразків, отриманих різними методами.

I. Методика приготування тонких фольг з масивних зразків.

Основними методами приготування тонкої фольги є електрополірування, хімічне полірування, відколювання, мікротомування та іонне бомбардування.

1.1. Електрополірування.

Розчин, у якому відбувається електрополірування, складається з окислювача та розчинника продуктів окислювання. Окислювач електроліту може бути комбінацією різних хімічних речовин. Для підвищення електричної провідності часто додають солі, а також різні в'язкі сполуки, які можуть сильно впливати на процес електрополірування.

Спочатку з'ясуємо, якою повинна бути полірована поверхня зразків, досліджуваних в електронному мікроскопі. Поверхня вважається гладкою, якщо вона не має великих нерівностей (висота виступів менше 1 мкм), але має багато мікронерівностей, які визначають її низьку відбивну здатність. Цю поверхню часто називають атласною. Зразок з атласною поверхнею мало придатний для дослідження в електронному мікроскопі. Поверхня стає блискучою, якщо на ній немає мікронерівностей, хоча вона й не обов'язково повинна бути гладкою. Одночасно гладка й блискуча поверхня — це полірована поверхня, яка має високу відбивальну здатність. Зразок з такою поверхнею ідеальний з погляду дослідження в електронному мікроскопі. Однак

часто достатньо є домогтися тільки блиску поверхні, оскільки багато зразків мають відносно гладку вихідну поверхню, отриману холодною прокаткою або шліфуванням. Тому короточасне полірування може створити глянець на поверхні зразка без порушення його гладкості. Цю особливість часто використовують в багатьох сучасних швидкісних методах електролітичного полірування

Процес електрополірування можна розбити на 2 стадії – розчинення найбільш хімічно активних точок на аноді (анодний струм зростає) і стадія швидкого полірування (анодний струм досягає насичення). При подальшому збільшенні напруги, спостерігається різке зростання струму в колі, що пояснюється виділенням бульбашок газу на аноді і, як наслідок, зразок стає менш гладким і процес полірування припиняється.

З погляду хімічних процесів наявність двох стадій (ділянок на кривій) можна витлумачити, як результат утворення поверхневих плівок на аноді. На першій стадії на аноді утворюється тонка (10-100 А) суцільна плівка, яка зберігається при всіх режимах електрополірування. Ця плівка (звичайно оксидна) аналогічна плівці, яка утворюється при пасивації поверхні, і забезпечує мікрополірованість, або блиск, поверхні. У процесі полірування плівка постійно розчиняється й створюється знову, тобто чергуються окислення і пасивація. Керування цими процесами, здійснюване в різних методиках, забезпечує ефективність деяких досить незвичних методів електрополірування. Друга анодна плівка утвориться при режимі, який відповідає точці початку насичення анодного струму. Це досить в'язка рідина з високим електроопором і великою концентрацією іонів, які розчиняються. Товщина цієї плівки порядку мікрона, і її часто можна бачити неозброєним оком у прозорому електроліті. Ця плівка відповідає за появу макрорельєфу поверхні, тобто за процес, що згладжує макронерівності. Узагальнивши, можна констатувати, що для успішного полірування важлива наявність двох безперервних плівок. Виділення газу на аноді під час електрополірування, при подальшому збільшенні напруги, руйнує в'язку плівку й може привести до пітінгу (точкового роз'їдання) поверхні зразка, незважаючи на те, що вона часто залишається блискучою. Пітінгу можна уникнути шляхом перемішуванням електроліту, завдяки чому бульбашки газу відриваються від анода в момент їхнього утворення. У деяких електролітах однорідне утворення бульбашок, очевидно, сприяє згладжуванню поверхні в місцях в'язкого шару.

Найпростіше джерело постійного струму для установки, призначеної для електрополірування, складається зі звичайної батареї напругою 6-12В, або магістрального батарейного джерела напругою 100-200В, або випрямляча змінного струму, які підключено через один або кілька реостатів, з'єднаних паралельно. Така установка дозволяє одержувати точно регульовану напругу в необхідних межах. Але установка, зібрана за цією схемою, має той недолік, що її електричні параметри дуже сильно змінюються в перші 30 секунд електрополірування, що небажано, особливо на заключних етапах готування тонкої фольги. Велика початкова сила струму при включенні установки зумовлена низьким опором комірки, який збільшується в результаті утворення

на аноді в'язкого шару. Для забезпечення стабільності струму можна використати автотрансформатор і випрямляч.

Для приготування електроліту, в цілому не існує якихось загальних правил, але часто виявляється, що один з компонентів складного матеріалу не окисляється або що продукт його окислювання не розчиняється в основних компонентах розчину, і тоді необхідно змінювати властивості електроліту. Інші добавки в електроліт, наприклад, солей, сприяють підвищенню його провідності і, отже, швидкості електрополірування, а хлорид нікелю в електроліті на основі оцтової кислоти, і рідини, такі, як гліцерин або сполуки целюлози, збільшують в'язкість електроліту і особливо в'язкого шару.

Температура електроліту також важлива, тому, що її підвищення збільшує провідність і хімічну активність електроліту і тим самим збільшує швидкість електрополірування. З іншого боку, з підвищенням температури одночасно знижується в'язкість, що може заважати поліруванню. Більшість електролітів найкраще використовувати при 0-20°C, але деколи зручніше полірувати з більшою швидкістю при більш високих температурах. Іноді корисно охолоджувати електроліти нижче 0°C, тому що підвищення їхньої в'язкості приводить до значно кращого, хоча й більше повільного електрополірування. В звичайній електролітичній комірці корисно передбачити слабе перемішування електроліту, наприклад, магнітною мішалкою, поміщеною на дно комірки. Сильне перемішування приводить до порушення нормального протікання процесу, що згладжує нерівності, і є істотним чинником у методах швидкісного полірування

Суттєвий вплив на процеси електрополірування має величина і форма електродів. Якщо катоди великі й оточують анод скінчених розмірів, то відбувається локальне роз'їдання матеріалу на краях анода. Для протидії цьому процесу використовують ізоляцію лаком країв аноду.

Інша проблема, пов'язана із профілем анода, це вплив сили тяжіння на в'язкий шар або на утворення бульбашок газу на поверхні зразка. В'язкий шар прагне стекти в електроліт, тому що він має більшу питому густину. У результаті він стає товстішим в нижній частині зразка, ніж у верхній. Отже, опір комірки мінімальний у верхній частині зразка і, відповідно, швидкість полірування там найбільша. Тому зразок, який перед поліруванням мав паралельні сторони, стає клиноподібним. При поліруванні в електроліті, в якому відбувається інтенсивне утворення бульбашок газу, виникає зворотна ситуація, тому що пухирці спливають до верхньої частини зразка й там підвищують опір. Цю проблему, імовірно, можна вирішити при горизонтальному розташуванні анода, але тоді не можна одержати оптимальні умови полірування одночасно на обох сторонах зразка, тому що, наприклад, в'язкий шар, хоча й утвориться у верхній частині зразка, буде стікати вниз.

Найпростішим методом електрополірування є метод «вікна». Тут використовується матеріал у вигляді тонких листів товщиною 0.025-0.25 мм. У цій методиці не тільки не намагаються перешкодити роз'їданню країв зразка та утворенню клина, але навіть використають ці зміни профілю зразку для одержання тонких фольг. Розглянемо основні етапи одержання тонких фольг за

методом «вікна». Спочатку зразок цілком покривають ізолюючим лаком, за винятком ділянки вікна площею 0.5-2 см² (важливо, щоб вертикальні краї покриття по обидва боки зразка не збігалися). Після цього зразок полірують, використовуючи плоский вертикальний або U-подібний катод. Полірування триває доти, поки в результаті посиленого розчинення у верхній або нижній частині вікна (залежно від типу електроліту) не утвориться отвір. Потім зразок перевертають і знову полірують, поки на протилежній стороні вікна у свою чергу також не з'явиться отвір. Полірування триває доти, поки не розчиниться від однієї третини до половини вихідної площі вікна. У деяких варіантах цього методу необхідно нанести новий шар ізолюючого лаку на вертикальні сторони вікна або на перший отвір горизонтальної сторони вікна й лише після цього продовжувати полірування. У цьому методі, як й в інших методах електрополірування, одне з головних завдань полягає у визначенні того моменту, коли необхідно припинити полірування й вирізати фольги. Як тільки з'являється отвір, довжина гострої крайки помітно збільшується, і в цьому випадку іноді важко зберегти точний потенціал, не допускаючи дуже великого струму, який може викликати місцеве перегрівання та ушкодження краю зразка. Виходячи із цих міркувань, часто завершальне полірування проводять у дуже холодному електроліті або в іншому електроліті, що володіє низькою провідністю, тому що швидкість полірування в обох випадках різко знижується, а процес стає більш контрольованим. При готуванні фольг будь-якими методиками, за винятком методу «однорідного поля», не рекомендується припиняти полірування при утворенні в зразку першого отвору, тому що кут клина в краю цього отвору ще достатньо великий і прозора для електронів область на краю фольги мала.

Існують різні модифікації методу «вікна», такі як – горизонтальний катод малої площі; вікно у вигляді вісімки; смуга лаку по діагоналі вікна; заміна ізоляції анода на ізоляцію електроліту. Очевидно, можна легко змінювати обриси отвору, змінюючи форму вікна. Таким способом можна майже точно вибрати місце вікна, від якого згодом буде взятий зразок. На ватерлінії наполовину зануреного в електроліт зразка відбувається дуже швидке розчинення, що теж можна використати для зміни розподілу й форми отворів.

Перевага методу «однорідного поля» полягає в тому, що завдяки двом точковим катодам, які перебувають на малій відстані від площини зразка, краї зразка розчиняються значно слабкіше. Площа зразка збільшується за рахунок накладання на край зразка двох шайб спеціально підібраної форми. Тому можна одержати практично однорідний розподіл щільності струму за зразком при правильній відстані між анодом і катодами. В результаті проходить однорідне полірування по всій поверхні зразка, однак зразок необхідно забирати з електроліту відразу після появи отвору, тому що він порушує однорідність поля. Метод «однорідного поля» для одержання тонких фольг теоретично ідеальний, однак практично важко виконати всі умови, що створюють однорідне поле. Тому цей метод ефективний тільки тоді, коли необхідно одержати фольги з великого числа хімічно ідентичних зразків.

У всіх попередньо описаних методах електрополірування швидкість

розчинення матеріалу була порядку 1-5 мкм/хв. Тому час приготування фольг може становити від 10 хвилин до 1 години. У багатьох випадках цей час занадто великий. Недавно було розроблено кілька нових методів, які забезпечують швидкість видалення матеріалу до 50 мкм/хв або навіть більше. Всі ці методи найчастіше використовують високу напругу й дуже високу щільність струму, тобто найчастіше полірування відбувається в режимі, що відповідає ділянці де вже починають утворюватися бульбашки. Полірування в зазначеному режимі можливе тільки в тому випадку, коли товщина в'язкого шару і опір комірки втримуються за рахунок інтенсивного перемішування електроліту. При роботі в цьому режимі різко погіршується здатність електроліту згладжувати нерівності полірованого зразка, але в загальному випадку ця особливість є другорядною. При інтенсивному перемішуванні електроліту пухирці газу, які утворюються на аноді, видаляються і шар електроліту поблизу анода не перегрівається. Імовірно, важливо, щоб потік електроліту був ламінарним, а не турбулентним. Адже при ламінарному потоці зберігається тонкий в'язкий шар постійної товщини.

Також досить успішно застосовується швидкісне полірування струменем електроліту. Тут струмінь електроліту використовується для утворення круглої впадини на поверхні зразка. Дуже важливо негайно припинити електрополірування, як тільки з'явиться отвір, адже практично тонкі місця зразка перебувають тільки в центрі поглиблення. Тому рекомендується сфокусувати на одній зі сторін зразка джерело світла, яке можна спостерігати із протилежної сторони через оптичну систему після появи отвору. Застосування фотоелектричного пристрою для визначення моменту появи отвору дозволяє дуже точно контролювати заключний етап полірування. Потік електроліту повинен бути швидким, але ламінарним, а діаметр струменя – в інтервалі 0.1-1.0 мм. Якість полірування поверхні в заглибленні звичайно є недостатньою, щоб можна було використати полірування струменем на заключних етапах готування фольги. Тому таке електрополірування струменем використовують як попереднє завдяки високій швидкості, а остаточне стоншення проводять у більш повільно розчинюючих електролітах.

Ще один універсальний метод швидкісного електрополірування це метод дискового полірування. Зразки у формі диска поміщають у спеціальний тефлонового тримач. Головна особливість конструкції – контакт зразка зі струмоводом захищений від електроліту і не відбувається розчинення країв зразка завдяки наявності виступу у тримачі, що закриває периферійну частину диска.

1.2. Хімічне полірування.

Головна особливість хімічного полірування – відсутність напруги і, відповідно, розчини, у яких здійснюється таке полірування, хімічно більш активні, ніж розчини, призначені для електрополірування. Хімічне полірування проводиться при більш високих температурах (50-100°C). У силу цих причин хімічне полірування є менш контрольованим методом приготування тонких

фольг, крім того необхідність нагрівання до порівняно високих температур може приводити до деяких змін структури зразків матеріалів з низькою температурою плавлення. Хімічне полірування використовується в основному для попереднього стоншення масивних зразків, але зовсім недавно його почали застосовувати і для заключних етапів стоншення. Хімічне полірування найчастіше застосовується для стоншення непровідних керамічних матеріалів і керметів.

Іноді можна приготувати тонку фольгу, просто занурюючи зразок у поліруючий реактив або ж утримуючи його на поверхні реактиву, наприклад при виготовленні зразків зі сплавів Cu-Ni-Co або з Ge s Si. Іноді корисно проводити остаточне стоншення хімічним поліруванням у сильно розбавленому реактиві. Звичайно бажано мати ефективніший контроль над процесом, ніж це можливо за даною простою методикою. Ця вимога привела до розробки різних модифікацій методу, у яких використали струменеве хімічне полірування.

Процес полірування контролюють за появою і зміною кольору світлової плями на зразку від джерела світла; це відбувається, коли зразок стає досить тонким. Колір плями міняється від червоного до жовтогарячого і жовтого, коли товщина зразка зменшується від 1 до 0,1 мкм.

1.3. Відколювання та мікротомування.

Багато матеріалів, які володіють шаруватою структурою, мають площину легкого відколу, наприклад графіт, слюда, MoS₂ та інші. У таких випадках тонкі кристали для досліджень в електронному мікроскопі порівняно просто приготувати багаторазовим розщепленням зразка, поміщеного між двома шматками клейкого пластиру. Товщину зразків можна грубо оцінити за кольором інтерференції, і якщо зразки досить тонкі, то їх можна зняти із клейкого пластиру, розчинивши клей. Цю методику можна використати для ряду матеріалів, але тільки слід брати до уваги те, що зразок при розщепленні піддається невеликій деформації.

Багато металів і деякі неорганічні кристали володіють однією або кількома площинами відколу, хоча злам по них відбувається не так легко, як у матеріалів з шаруватою структурою. У цьому випадку краще відколоти від кристала молотком або невеликим долотом тонкий шар і виготовити з нього фольгу яким-небудь іншим методом. У цьому випадку метод відколу використовується тільки як спосіб одержання плоскої заготовки даного матеріалу.

У випадку, якщо матеріал не можна просто відколоти, використовують ультрамікросом. Ріжуча крайка алмазного ножа поступово входить в зразок, закріплений на поворотному стержні. Поздовжня подача зразка щодо алмазного ножа може здійснюватися механічним приводом, а поперечна подача – за рахунок термічного подовження його поворотного стрижня і це дозволяє одержати необхідну товщину зрізу. Таким способом успішно готуються тонкі фольги найрізноманітніших матеріалів. Основним недоліком мікротомування є неминуче деформування зразка під час його приготування.

Детальний розгляд процесу різання зразка показує, що матеріал повинен

деформуватися пружно або пластично залежно від геометрії різця. Пружна деформація спостерігається при різанні твердих матеріалів, а в м'яких зразках спостерігається тонке ковзання. Навіть коли матеріал над різцем деформується пружно, дефекти ріжучої крайки ножа вносять деяку пластичну деформацію або розриви зрізу.

Найбільша перевага мікротомування – швидкість і простота приготування зразків. Крім того, це один із двох «сухих» методів готування фольг. Тому його можна використовувати для вивчення процесу утворення пор або зародження тріщин, тобто у всіх тих випадках, коли хімічне розчинення матеріалу може змінити профіль порожнини. Але іноді важко відрізнити порожнини, що існували в зразку, від порожнин, які виникли під час різання. На даний час цей метод залишається кращим методом приготування тонких фольг з керметів, спечених порошкових металів і композитних матеріалів.

1.4. Іонне бомбардування.

Установка для іонного бомбардування складається із двох іонізаційних камер, у яких виникають іони з енергією 1-10 кВ. Ці іони прискорюються при проходженні через отвори в дисковому катоді, який також фокусує пучок іонів на зразку. При зіткненні з поверхнею зразка іони вибивають атоми. Велике значення має енергія іонів, оскільки пучок іонів з низькою енергією буде слабо травити поверхню, а іони з високою енергією будуть її перегрівати. Оптимальна енергія іонів аргону, які бомбардують поверхню алюмінію, рівна 3 кВ. Процес стоншення відбувається дуже повільно (~0,1 мкм/хв), тому практично його використовують тільки для остаточного стоншення зразків, попередньо підготовлених іншими методами. Іонне бомбардування забезпечує дуже чисту поверхню і, часто використовується для остаточного стоншення зразків хімічно активних матеріалів або зразків, які мають дуже дрібні, рівномірно розподілені включення іншої фази. Методика іонного бомбардування може бути корисна при вивченні початкових етапів руйнування, тому що контури будь-яких тріщин у процесі стоншення не змінюються.

II. Методика осадження тонких плівок.

2.1. Випаровування.

Після досягнення високого вакууму завдання полягає в тому, щоб одержати в установці пари речовини, з якої необхідно виготовити плівку. Існує декілька методів нагрівання речовини до високої температури:

1. за допомогою джоулевого тепла (резистивний метод);
2. електронним пучком;
3. високочастотним полем;
4. електричною дугою;
5. лазерним променем.

Застосування того чи іншого способу зумовлюється метою, яка ставиться при дослідженні плівок. Найбільш часто застосовується резистивний метод нагрівання. Відомі два його види:

1. Безпосереднє пропускання струму через випаровувану речовину. Основні передумови такого методу – речовина проводить струм і має велику пружність парів у твердому стані. Цей метод не вносить забруднень у конденсат, але його використання обмежується властивостями речовини.
2. Пропускання струму через випарник.

Випаровування у вакуумі є статистичним процесом, який можна описати в рамках кінетичної теорії газів. Стан рівноваги характеризується:

- ✓ пружними зіткненнями частинок на поверхні розподілу між конденсованою і газовою фазами (оборотна передача теплоти)
- ✓ виділенням в газову фазу і осадженням з газової фази частинок на поверхні розподілу фаз (оборотна передача роботи).

При випаровуванні речовини в комірці Кнудсена процес протікає в рівноважних умовах. Отвір у випарнику дуже малий в порівнянні з загальною поверхнею випаровування. Швидкість ефузії R_m ідеального газу можна виразити рівнянням, відомим з кінетичної теорії газів:

$$R_m = \frac{m\bar{u}}{4v} = p \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

де M – молекулярна маса; \bar{u} – середня швидкість, що відповідає розподілу Максвелла-Больцмана, тобто:

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad \frac{m}{v} = \frac{M\pi}{RT}. \quad (2)$$

Визначивши зменшення маси зразка з часом, можна обчислити тиск насиченої пари. В багатокомпонентних системах рівняння для R_m описує парціальні швидкості ефузії компонент R_{mi} , і, виходячи з нього, можна визначити парціальні тиски компонент p_i . Таким чином, в загальному випадку склад пари змінюється з часом.

Щоб мати можливість випарувати протягом певного часу більшу кількість речовини, використовують ємності з більшими отворами, наприклад відкриті тиглі і човники. В цих умовах система не є рівноважна. Процес випаровування визначається швидкістю, з якою відбувається руйнування поверхні твердих чи рідких речовин, тобто визначальними факторами цього процесу стають його кінетика і перенесення теплової енергії до місця, де відбувається реакція. Незважаючи на це, для опису такого типу випаровування також використовують рівняння для R_m , але в дещо зміненому вигляді: в рівняння вводять множник $a = \frac{R_m^*}{R_m}$, який повинен бути завжди менший 1:

$$R_m^* = a \left(\frac{\bar{M}}{2\pi RT} \right)^{1/2} \cdot p \quad (3)$$

де \bar{M} – середня молекулярна маса частинок в потоці пари, Z температурної залежності швидкості вільного випаровування в вакуум

$$R_m^* = A \exp\left(\frac{-\Delta E^*}{RT}\right) \quad (4)$$

можна розрахувати енергію активації випаровування ΔE^* , котра, хоч і не співпадає з ентальпією випаровування, та все ж таки являє собою деякий інтегральний параметр, який характеризує реакцію руйнування поверхні речовини, що випаровується.

При достатньо низькій температурі підкладки і великій відстані між випарником і підкладкою вдається уникнути зворотного випаровування вже осаджених шарів, тобто з експериментальної швидкості випаровування $R_{\text{вип}}^*$ враховуючи напрям випаровування речовини, можна розрахувати швидкість конденсації $R_{\text{конд}}^*$. Якщо розрахована швидкість конденсації узгоджується з експериментальним значенням, то можна говорити про те, що весь процес описується даною моделлю.

Чим нижча температура підкладки, тим більша небезпека забруднення осаджених шарів домішками, які залишилися в установці після відкачування (в першу чергу мова йде про пари масла). Крім цього, за таких умов на підкладці осаджуються рихлі і пористі шари, які швидко змінюються при контакті з повітрям. На практиці конденсацію намагаються вести як найповільніше, підтримуючи найбільш високу температуру підкладки.

2.2. Метод дискретного випаровування у вакуумі.

Метод дискретного випаровування використовується для осадження багатокomпонентних сполук, складові яких мають різні тиски парів. На відміну від методу двох випарників тут не вимагається контролю густини парів або температури випарників. Контроль складу плівки досягається повним випаровуванням малих кількостей матеріалу з відповідним співвідношенням складових. При цьому використовується один випарник, температура якого достатньо висока, щоб відбувалося випаровування найменш леткої компоненти. Незважаючи на той факт, що явище фракціонування спостерігається під час випаровування кожної порції речовини, однак її кількість в порції настільки мала, що неоднорідність в плівці може спостерігатись лише в межах декількох моноатомних шарів. Ці потенціальні неоднорідності зменшуються за рахунок того, що подача речовини в випарник є неперервною. В результаті таких одночасних дискретних випаровувань потік парів має однорідний склад, який співпадає зі складом вихідної речовини. Таким чином забезпечується хімічний склад плівки, який відповідає масивному зразку.

Крім того, при звичайному термічному випаровуванні підвищення температури випарника автоматично приводить до збільшення густини молекулярного пучка, що значно впливає на концентрацію зародків, структуру і властивості отримуваних плівок. Використання методу дискретного випаровування дозволяє додатково вивчити вплив температури молекулярного

пучка на конденсацію, так як дозволяє змінювати в широких межах температуру випарника при незмінній густині молекулярного пучка.

Для випаровування матеріалів використовується вібробункер, в якому порошок подається у випарник за рахунок вібрацій, створюваних електромагнітним способом. Цей спосіб подачі порошку виключає злипання і подрібнення матеріалу, а також його пресування. Кожна порція речовини містить складові в необхідному співвідношенні. Вібробункер – це циліндричний контейнер з гвинтовою трубкою, врізаною в його внутрішню стінку. Вібрація, здійснена соленоїдом, створює неперервний потік випаровуваної речовини в цю трубку і до вихідного каналу. Речовина завантажується в контейнер у вигляді порошку з розміром частинок порядку 0.1 мм.

При випаровуванні порошків методом дискретного випаровування значною проблемою є неповне випаровування, пов'язане з розбризуванням частинок. Внаслідок великої величини відношення поверхні до об'єму, а також з тієї причини, що випаровувана речовина перед випаровуванням не знегажується, несподіване виділення газів у випарнику може привести до втрати речовини. Другою причиною втрат речовини є відхилення частинок в сторону потоком висхідних парів. Частинки малих розмірів відбиваються більше, ніж більші частинки, тому для випаровування використовують калібровані порошки. Саме для попередження викиду частинок в сторону підкладки і використовують великодисперсні порошки. А величину загального тиску, який виникає внаслідок випаровування частинок при дискретному випаровуванні, можна оцінити наступним чином. Відомо, що саме підвищення температури випарника вище певної границі приводить до розбризування частинок. Це пов'язане з тим, що при випаровуванні частинки зі сторони випарника на неї діє виштовхувальна сила, величина якої пропорційна числу молекул і швидкості їх відриву від поверхні випарника. Існує границя тиску газу під частинкою, при якому частинка при подачі на випарник проходить вибухове випаровування. Як правило, така частинка випаровується лише частково. Для частинок з розміром 0.1-0.2 мм, величина критичного тиску рівна $4-8 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст., а при зменшенні розмірів частинок величина цього тиску суттєво зменшується. Це пояснює причину часткового випаровування і відсіювання дрібних частинок і пов'язаної з цим необхідності використовувати певні фракції, а не весь просіяний порошок. Тому оптимальним є використання каліброваного порошку розміром приблизно 0.1 мм.

2.3. Вимоги до випарників.

Основною функцією випарника є утримування в собі випаровуваної речовини і підтримання її при температурі достатній для одержання парів заданого тиску (порядку 10^{-2} мм.рт.ст.). Звідси впливає ряд умов, яким повинен задовольняти конкретний випарник:

1. Для більшості матеріалів температури випаровування становлять 1000-2500 К. В той же час, тиск власних парів випарника повинен бути значно

меншим. Цим вимогам відповідають тугоплавкі метали та їх окисли.

2. Форма випарників може бути різноманітною: спіральки, човники, тигельки та ін. Вона залежить від того, що потрібно випаровувати. Якщо ми випаровуємо який-небудь елемент, то необхідно добиватися того, щоб він у рідкому стані змочував випарник. Це дає можливість застосувати випарники простих конструкції. Щоб зменшити взаємодію розплавлених речовин з матеріалом випарника, іноді використовують кварцові, алундові та інші тигельки, на які намотується стрічка тугоплавкого металу, і через неї пропускають електричний струм.
3. Важливою також є відсутність хімічної взаємодії між речовиною випарника і випаровуваною речовиною, і відповідно, неможливість утворення сплавів.

Найбільш широко використовуються випарники з вольфраму (W), молібдену (Mo), танталу (Ta) і ніобію (Nb).

2.4. Особливості випаровування сполук.

При випаровуванні сполук металів перехід в газоподібний стан супроводжується двома процесами дисоціацією і асоціацією. Асоціація не впливає на стехіометричне співвідношення складових, тоді як дисоціація суттєво впливає на це співвідношення, особливо коли один з компонентів є нелетким. Останній випадок відповідає термодинамічному розкладу і виключає застосування безпосереднього випаровування. Таким чином випаровування сполук з одного випарника можливе лише у випадку коли речовина переходить в газоподібний стан у вигляді не розкладених молекул або коли компоненти мають тиск парів одного порядку. У випадку, коли тиск парів компонент суттєво відрізняється, використовують випаровування з двох випарників.

2.5. Контроль товщини плівок.

Для контролю товщини плівок використовують два класи методик. В першій з них використовуються методи вимірювання густини потоку випаровуваної речовини. Зокрема мова може йти про іонізацію молекул пари електронами і реєстрацію іонного струму або про вимірювання динамічної сили, з якою молекули діють на поверхню при зіткненні з нею. В обох випадках вимірюється швидкість випаровування в даний момент. Для одержання товщини плівки потрібно про інтегрувати дані по швидкостях.

В основу іншого класу методик покладено безпосереднє зважування речовини плівок або фіксацію певних фізичних величин, таких як оптична прозорість, інтерференція, електропровідність.

2.6. Методика вибору підкладок.

Основні критерії за яким здійснюється вибір підкладок:

1. Гладкість поверхні може виявляти безпосередній вплив на багато фізичних

властивостей плівок, враховуючи, що їх товщини становлять 10-5000 нм.

2. Площинність поверхні (відсутність хвилястості поверхні) особливо важлива для фотолітографії
3. Пористість. Наявність у підкладках пор приводить до їх здатності адсорбувати воду, а потім її віддавати, впливаючи таким чином на фізичні характеристики плівок. Основним тут критерієм є легкість видалення води з пор.
4. Механічна міцність.
5. Термічне розширення. При створенні багат шарових тонкоплівкових композицій суттєвим є співпадіння коефіцієнту термічного розширення підкладки і плівки.
6. Теплопровідність важлива для підкладок, на яких розміщуються тепловідляючі елементи схеми, наприклад резистори.
7. Стійкість до термоударів і термічна стійкість.
8. Хімічна стійкість підкладки істотна на всіх стадіях її обробки, а також для характеристик виготовленого тонкоплівкового приладу.
9. На електропровідність діелектричних підкладок може суттєво впливати присутність катіонів із змінною валентністю, які можуть зменшити ширину забороненої зони ізоляторів, викликаючи електронну провідність, а також присутність рухомих іонів, яка може викликати іонну провідність, особливо при високих температурах.

Виходячи з наведених критеріїв і в залежності від характеру досліджень можна відзначити, що:

Для структурних досліджень найкраще використовувати підкладки, які легко розчиняються у воді, спирті, ацетоні або іншому нешкідливому розчиннику.

Структура підкладки суттєво впливає на процеси зародження і ріст конденсату. За структурними ознаками всі підкладки поділяють на аморфні (цапонлак, колодій, скло, плавлений кварц), полікристалічні (всі метали напилені на скляну підкладку солі) та монокристалічні. Монокристалічні підкладки використовуються здебільшого для одержання епітаксіальних плівок.

Найчастіше використовуються колодієві або цапонлакові підкладки, які виготовляються таким чином: на поверхню дистильованої води наноситься крапля колодію або цапонлаку і через деякий час на поверхні води утворюється тонка прозора плівка, яку підхоплюють на кільця з тонких мідних дротинок або на мідну густу сітку. Після того як плівка висохла, її можна використовувати як підкладку.

Для одержання плівок при високих температурах найкраще використовувати підкладки-монокристали лужногалоїдних сполук (NaCl, KCl, KBr) або попередньо напилені на скло полікристалічні шари NaBr. Ці підкладки легко розчиняються у воді, а плівка підхоплюється на мідну густу сітку.

Величина кристалітів і структура конденсату визначається також температурою підкладки. При низьких температурах розмір критичних зародків

може бути дуже малим, із збільшенням температури підкладки зростає величина кристалітів. При конденсації на монокристалічні підкладки існує температура, при якій починається епітаксціальний ріст плівки (температура епітаксії). Із підвищенням температури підкладки зменшується коефіцієнт акомодатії (здатність атомів випаровуваної речовини закріплюватись на підкладці). Температура, при якій коефіцієнт акомодатії дорівнює нулю, називається критичною температурою.

Залежно від температури підкладки розрізняють три механізми конденсації. Якщо температура підкладки перебуває в межах $T_3 \geq T_n \geq \frac{2}{3}T_s$ (T_s - температура плавлення), то конденсат формується за механізмом пара-рідина-кристал, при $\frac{2}{3}T_s/T_n \geq \frac{1}{3}T_s$ - пара-кристал і при $T_n \leq \frac{1}{3}T_s$ - пара-аморфний стан-кристал.

Для електрофізичних дослідження найкраще використовувати підкладки, які мають великий опір і високу температуру плавлення (кварц, фарфор, ситал, скло). Якщо потрібно досліджувати оптичні властивості плівок, то необхідно для підкладок вибрати матеріал прозорий у даній області спектру. Форма зразка зумовлюється умовами наступних експериментів. Контакти для електрофізичних досліджень можна також одержувати вакуумним випаровуванням. Найчастіше для контактів використовують тонкі плівки Cu або Al, однак можна застосовувати й інші метали. Основна вимога до контактів: омичність, відсутність хімічної взаємодії з плівкою, механічна стійкість. Товщина плівок для фізичних досліджень може змінюватися у широкому діапазоні від ангстрем до мікрон.

2.7. Методика очищення підкладок

Серед імовірних забруднень підкладок слід відзначити забруднення, зумовлені операціями виготовлення, контактом з людиною (наприклад, забруднення білкової природи), пил з повітря, волокна і частинки масла. Якщо підкладки піддавали яким-небудь попереднім обробкам, то можлива поява безлічі нових забруднень. В будь-якому випадку поверхня підкладки повинна бути очищена до такого стану, щоб забруднення, які залишилися, не перешкождали осадженню плівок.

Очищення ситалових підкладки від кислот, жирів та інших забруднень проводять за допомогою суміші спирту, аміаку та крейди, а потім підкладки промиваються дистильованою водою. На заключній стадії очищення підкладки слід відпалювати у вакуумі при температурі порядку 500К.

В процесі очищення і після нього підкладки також можуть забруднюватися. Тому час зберігання підкладок після очищення необхідно звести до мінімуму. Очищені підкладки зберігаються в сухому середовищі замкнутої чистої скляної посудини або у середині вакуумної системи.

Література

1. Технология тонких пленок. Справочник под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М., Сов. Радио, 1977, Т. 1,2 -768 с.
2. Хасс Г., Тун Р.Е. Физика тонких пленок. М., Мир, Т. 1-8, 1967-1977.
3. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел, сб. стат. под ред. Е.С. Машковой. М., Мир, 1989, -349 с.
4. Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М., Госэнергоиздат, 1963.
5. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок. М., “Энергия”, 1967.
6. Хирс Д., Паунд И. Испарение и конденсация. М.,”Металлургия”,1966.