

НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Как установлено за последние годы, тонкие плёнки металла, нанесённые на подстилающую поверхность (например, стекло), представляют собой не сплошной слой металла, а скопище частичек (гранул) разделённых друг от друга свободными от металла промежутками (см., например,¹). Механизм формирования такой плёнки в процессе отложения металла ещё во многом неясен, и его изучение представляет серьёзный как теоретический, так и практический интерес. В реферируемых ниже работах^{1,2} получены некоторые существенные данные, проливающие свет на характер течения процесса образования тонких покрытий из некоторых металлов.

Авторы поставили своей задачей наблюдение изменений структуры плёнки в процессе её нанесения, используя для этого электронный микроскоп. С этой целью они оснастили электронный микроскоп специальным приспособлением, позволяющим осуществлять термическое напыление металла на субстрат, находящийся в поле зрения микроскопа. Такое приспособление, помимо возможности наблюдений в процессе напыления, исключало искажающее влияние побочных факторов, как атмосферный воздух, старение плёнки и т. п. неизбежных при перенесении плёнки из распылительной установки в электронный микроскоп. Напыляемый металл помещался, как обычно, на V-образной вольфрамовой проволочке, нагреваемой током и находящейся несколько в стороне от электронного пучка. Система диафрагм предохраняла от попадания атомов напыляемого металла внутрь микроскопа.

Магнитное поле тока, нагревающего вольфрамовую нить, оказывало отклоняющее действие на электронный пучок, однако оно могло быть скомпенсировано небольшим смещением электронной пушки. Кроме того, для получения хороших микрофотографий оказалось целесообразным прерывать процесс напыления на время фотографирования. Устройство позволяло получать серии снимков одного и того же участка плёнки на разных стадиях её роста.

Для более точной фиксации фотографируемой области в первых опытах на субстрате располагались отдельные кристаллики окиси магния, а в более поздних измерениях — шарики синтетического латекса (или просто создавались нарушения целостности субстрата). В качестве

подстилающей поверхности была использована формваровая плёнка толщиной около 150 Å. Как было показано ранее⁴, свойства формваровой плёнки в качестве субстрата тождественны (для данных металлов) со свойствами стекла: плёнки в обоих случаях оказываются одинаковыми. Можно было опасаться влияния электронного пучка на структуру слоя. Однако авторы считают, что принятые ими меры (ослабление интенсивности пучка и др.) сделали его пренебрежимо малым.

В первой работе² был изучен процесс роста плёнок серебра, золота и олова. Мы не станем воспроизводить снимков, ибо они во многом подобны тем, которые были помещены в обзор¹. В случае серебра и золота частички металла обнаруживаются на напыляемой поверхности, как только их размеры становятся достаточно большими, чтобы разрешающая способность микроскопа позволила их различать (при толщине плёнки около 40 Å). При этом они имеют почти сферическую форму и широко варьируют по размерам. По мере увеличения количества напылённого металла размеры глобул растут, но форма их не претерпевает существенных изменений, пока не начинается процесс слияния глобул в частицы неправильной формы, всё в большей и большей мере заполняющие поверхность субстрата. Постепенно зазоры между частицами превращаются в узкие щели и наконец совсем исчезают — слой становится сплошным.

Как форма слившихся частиц, так и толщина слоя (т. е. количество осаждённого металла), при которой происходит их слияние в сплошной слой, зависят от скорости ведения процесса напыления. В зависимости от плотности паров металла сливающиеся частицы могут либо иметь форму плоских пластинок, либо образовывать достаточно протяжённые в высоту неправильные агломераты.

Никаких следов кристаллической структуры в форме глобул не обнаруживается, хотя по данным рентгеноструктурного и электронографического анализа известно, что при таких толщинах плёнки и серебро и золото имеют ярко выраженную кристаллическую структуру.

Ещё отчётливее описанные особенности выявляются в случае олова, температура плавления которого гораздо ниже. Здесь частички имеют почти правильную сферическую форму, сохраняющуюся вплоть до весьма больших толщин плёнки, когда начинает выявляться тенденция к образованию граней. При этом отчётливо обнаруживается процесс роста крупных частиц за счёт мелких: по мере увеличения толщины плёнки резко сокращается число частиц и рост частиц в размерах не ведёт к увеличению степени покрытия металлом поверхности субстрата — он остаётся в значительной мере обнажённым. Вместе с тем, наряду с небольшим числом крупных гранул наблюдается большое число очень мелких, при отсутствии частиц промежуточных размеров. Весьма существенным результатом является доказательство того, что количество частиц не растёт по мере увеличения толщины плёнки, а либо остаётся постоянным, либо уменьшается в результате слияния нескольких частиц вместе.

Описанная картина позволяет сделать следующие выводы. Очевидно, наиболее существенными факторами, определяющими ход процесса формирования плёнки, являются силы поверхностного натяжения и миграция атомов. Зависимость характера покрытия от скорости его образования указывает, что процессы его формирования, а именно: действие поверхностных сил, распад дефектов кристаллической решётки, ассимиляция новых атомов, миграция и т. д. требуют для своего развития достаточно продолжительного времени.

Совершенно иной характер имеют фотографии плёнок кадмия и цинка³ (рис. 1 и 2). Прежде всего частицы этих металлов имеют отчётливую, правильную кристаллическую форму, сохраняемую ими

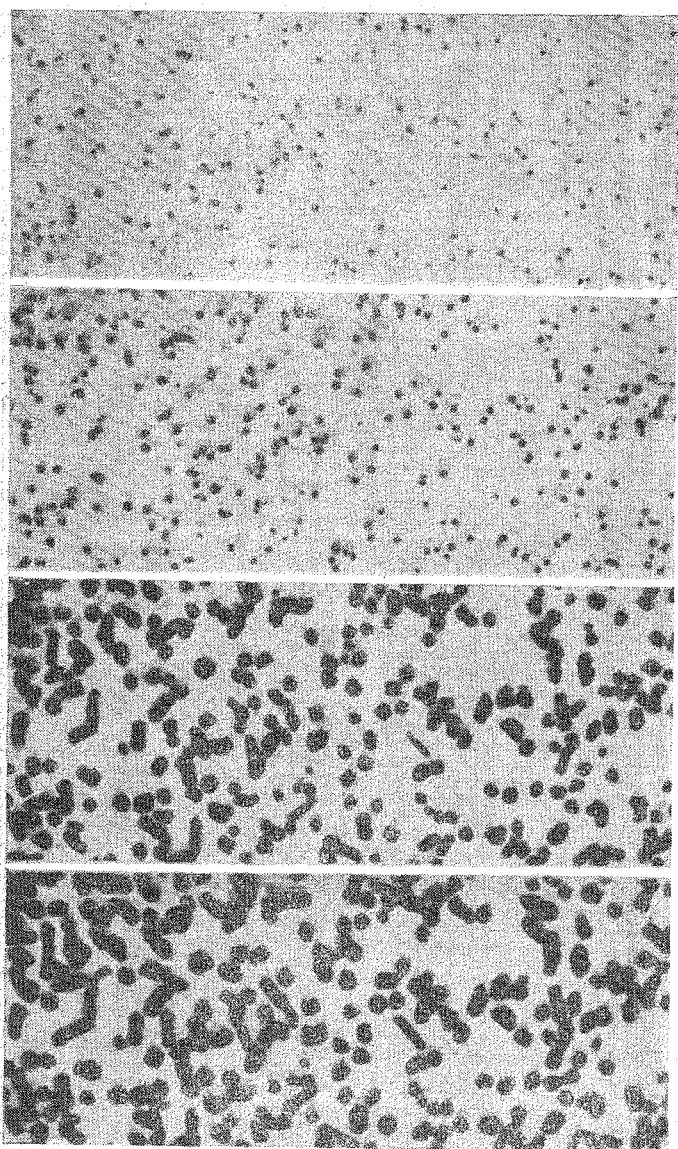


Рис. 1. Различные стадии образования плёнки кадмия.
Увеличение $\times 30\,000$.

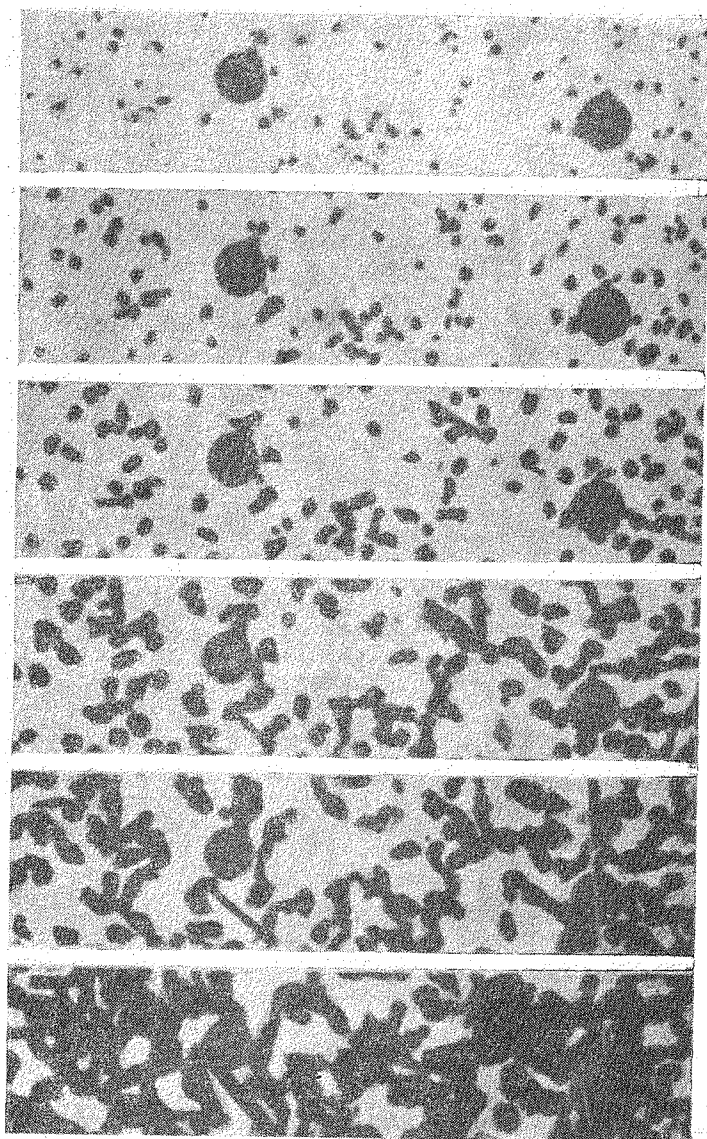


Рис. 2. Процесс формирования плёнки цинка.
Увеличение $\times 30\,000$.

и при слиянии в агломераты по мере роста толщины плёнки. Однако самое примечательное это то, что частицы эти образуются внезапно, сразу сравнительно больших размеров (до 200 Å), когда плотность паров металла достигает некоторой критической величины. Очевидно при меньших плотностях паров атомы металла отражаются от поверхности или десорбируются с неё⁶. Процесс образования частиц здесь подобен процессу кристаллизации пресыщенных растворов. Существование такой критической плотности паров металла было предсказано Я. И. Френкелем⁶.

Здесь также увеличение толщины плёнки не связано с увеличением числа частиц, а только с ростом их размеров. Однако, если плёнку

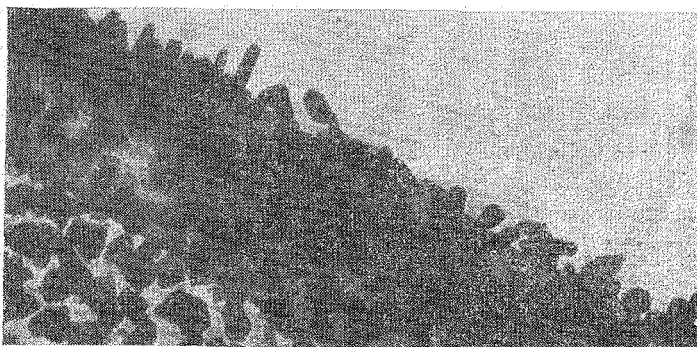


Рис. 3. Профиль частиц цинка, образующих плёнку на угле излома формварового субстрата. Увеличение $\times 60\,000$.

проэкспонировать на воздухе, то возникают новые центры кристаллизации, что, по мнению авторов, связано с оксидированием поверхности.

Некоторые из частиц обнаруживают заметную прозрачность. Теневые фотографии, выполненные авторами, показывают, что в этом случае частицы имеют форму тонких пластинок. Вообще же формы и размеры частиц в направлении, перпендикулярном поверхности, весьма разнообразны. Это иллюстрируется, в частности, рис. 3, на котором показан профиль частиц на угле излома формваровой плёнки.

Г. Р.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Розенберг, УФН, 47, № 1, 3 (1952).
2. T. A. McLachlan, R. S. Sennett and G. D. Scott. *Canad. J. Res.* 28, № 5, 370 (1952).
3. R. S. Sennett, T. A. McLachlan and G. D. Scott, *Canad. J. Phys.* 30, № 5, 370 (1952).
4. R. S. Sennett and G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.*, 40, № 4, 203 (1950).
5. См., например, J. Esterman, *Rev. Mod. Phys.*, 18, 300 (1946).
6. Я. И. Френкель, *Zeits. f. Phys.*, 26, 117 (1924).