

УДК 539.216.2:537.622.4

Т. А. ТОЧИЦКИЙ, А. Э. ДМИТРИЕВА

ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 13.10.2013)

Введение. Изучение структурного состояния тонких электролитически осажденных слоев, примыкающих к подложке, позволяет получить сведения о начальных стадиях процесса электрокристаллизации и имеет большое значение при разработке технологии осаждения магнитных пленок и многослойных пленочных структур для устройств хранения и обработки информации.

Осаждение электролитических пленок производится в основном на металлические проводящие подложки (медные, алюминиевые и др.). Известно [1], что медная подложка (фольга) имеет текстуру прокатки, т. е. на поверхности подложки находятся различные плоскости ГЦК-решетки. Однако до сих пор не ясно, какое влияние на рост пленок оказывают различно ориентированные зерна подложки и состояние их поверхности. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния текстуры медной подложки на формирование структуры тонких пленок никеля.

Методика и результаты эксперимента. Поликристаллические пленки никеля толщиной ~ 20 нм осаждались из сернокислого электролита при комнатной температуре ($t = 20$ °С) на медную полированную фольгу толщиной ~ 0,1 мм. Плотность тока осаждения была постоянной $i_k = 15$ мА/см², кислотность раствора – рН2÷6. Текстура пленок определялась на электронографе ЭМР-100. Полюсные фигуры строились по методу, описанному в работах [2–4]. Структура пленок изучалась с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100ЛМ. Состав электролита для осаждения пленок и методика подготовки образцов для электронно-микроскопических и электронно-графических исследований приведены в работах [1–5].

На рис. 1 а, б представлены полюсные фигуры {110} подложки из медной полированной фольги и осажденной на нее пленки никеля толщиной ~ 20 нм. Анализ полюсной фигуры подложки показывает, что текстура подложки является многократной текстурой прокатки кристаллов: крестик – (110) [001]; треугольник – (112) [1 $\bar{1}$ 1]; светлый кружок – (113) [111]; квадрат – (110) [$\bar{1}$ 12]; черный кружок – (110) [111]; черный квадрат – (100) [001]; полужерный кружок – (100) [$\bar{1}$ 10]; индекс в круглых скобках в этой записи соответствует плоскости прокатки, а индекс в прямых скобках – направлению прокатки. Судя по распределению полюсной плотности, основная ориентировка кристаллов соответствует плоскостям (110), лежащим параллельно поверхности подложки, а направлением прокатки является [$\bar{1}$ 12] и близкие к нему направления [111] и [001] (табл. 1).

Из анализа полюсной фигуры {110} пленки следует, что в пленках имеются все основные ориентировки кристаллов, которые присущи подложке, т. е. пленка растет эпитаксиально в пределах крупных (~ 1 мкм) зерен медной подложки. Однако наблюдается усиление рефлексов, соответствующих ориентациям (112) [1 $\bar{1}$ 1] и (110) [$\bar{1}$ 12] и ослабление интенсивности рефлексов, соответствующих ориентациям (100) [001], (100) [$\bar{1}$ 10] и (113) [111]. При уменьшении кислотности раствора до рН6 интенсивность рефлексов, соответствующих ориентациям (112) [1 $\bar{1}$ 1] и (110) [$\bar{1}$ 12], уменьшается, а интенсивность других рефлексов увеличивается.

На рис. 1, в представлена электронограмма пленки никеля. Как видим, структура пленки состоит из эпитаксиальных участков, которые находятся один по отношению к другому в двойни-

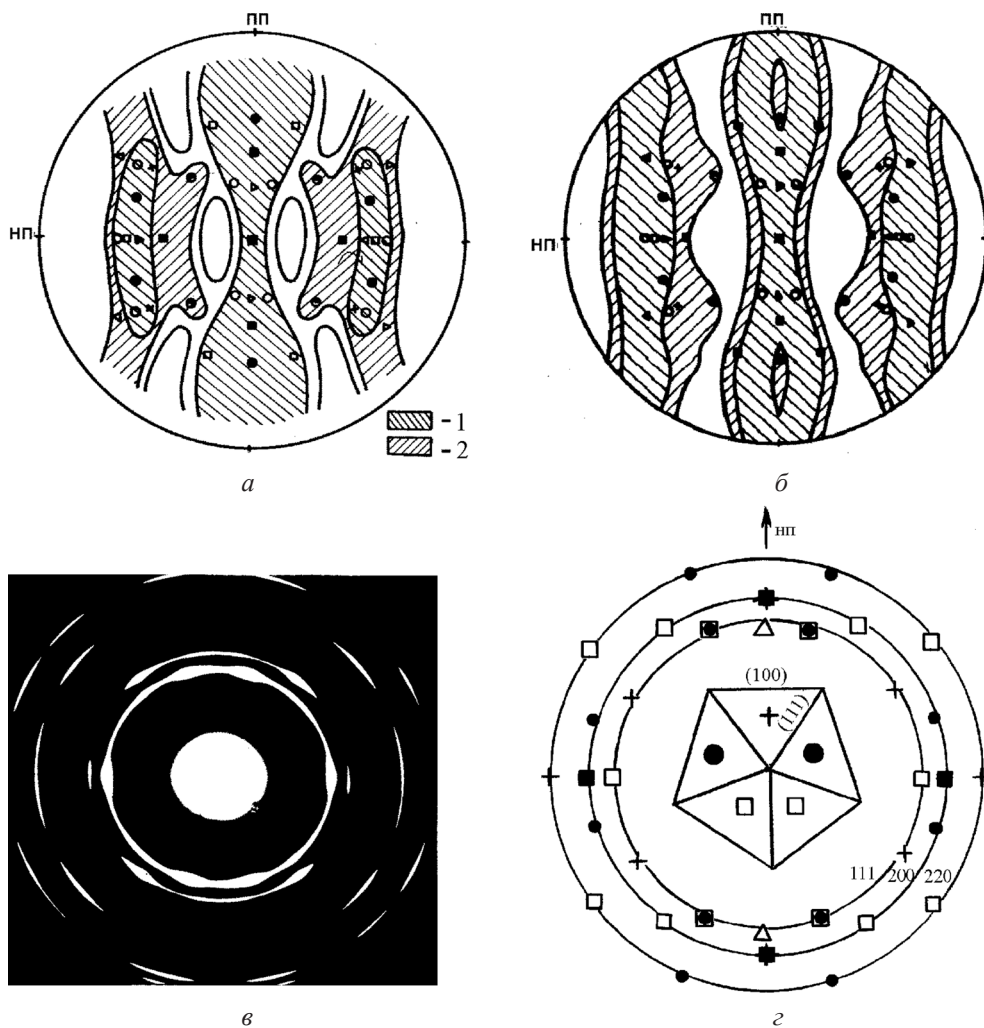


Рис. 1. Полюсные фигуры $\{110\}$ медной подложки (а) и осажденной на нее пленки (~ 20 нм) никеля (pH2) (б), электрограмма пленки (в) и ее схема (г); 1 – интенсивные максимумы, 2 – менее интенсивные максимумы

ковой ориентации [6]. Из схемы также видно, что эпитаксиальные участки с преимущественной ориентацией $[110]$ в основном формируют текстурные дужки на линиях (111) , (200) и (220) электрограммы.

Микродифракционный анализ пленок с преимущественной ориентацией $[110]$ показывает, что все они имеют двойники и дефекты упаковки (ДУ). При этом на участках (110) $[\bar{1}12]$ двойниковые прослойки шириной до ~ 20 нм и дефекты упаковки вытянуты вдоль направления прокатки. На участках (110) $[001]$ и (110) $[111]$ двойники размером ~ 60 нм имеют неправильную форму и распределены на пленке хаотически. На микрофотографиях пленок двойники имеют темный цвет (рис. 2, в, г). Ранее нами установлено [7], что вероятность образования ДУ в таких пленках может достигнуть $\alpha \sim 3 \cdot 10^{-2}$. На участках пленок с ориентацией (110) $[\bar{1}12]$ наблюдаются параллельные направлению прокатки линии, представляющие собой унаследованные от прокатанной

Таблица 1. Расположение плоскостей двойникования $\{111\}$ в эпитаксиальной пленке никеля по отношению к ориентированной параллельно плоскости катода грани (110) и направлениям прокатки зерен медной подложки

$\{111\}$	(110)	Направления прокатки		
		$[\bar{1}12]$	$[100]$	$[111]$
(111)	$35,3^\circ$	$35,3^\circ$	$35,3^\circ$	90°
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	90°	0°	$35,3^\circ$	$19,5^\circ$
$(1\bar{1}\bar{1})$	90°	$70,5^\circ$	$35,3^\circ$	$19,5^\circ$
$(11\bar{1})$	$35,3^\circ$	$70,5^\circ$	$35,3^\circ$	$19,5^\circ$

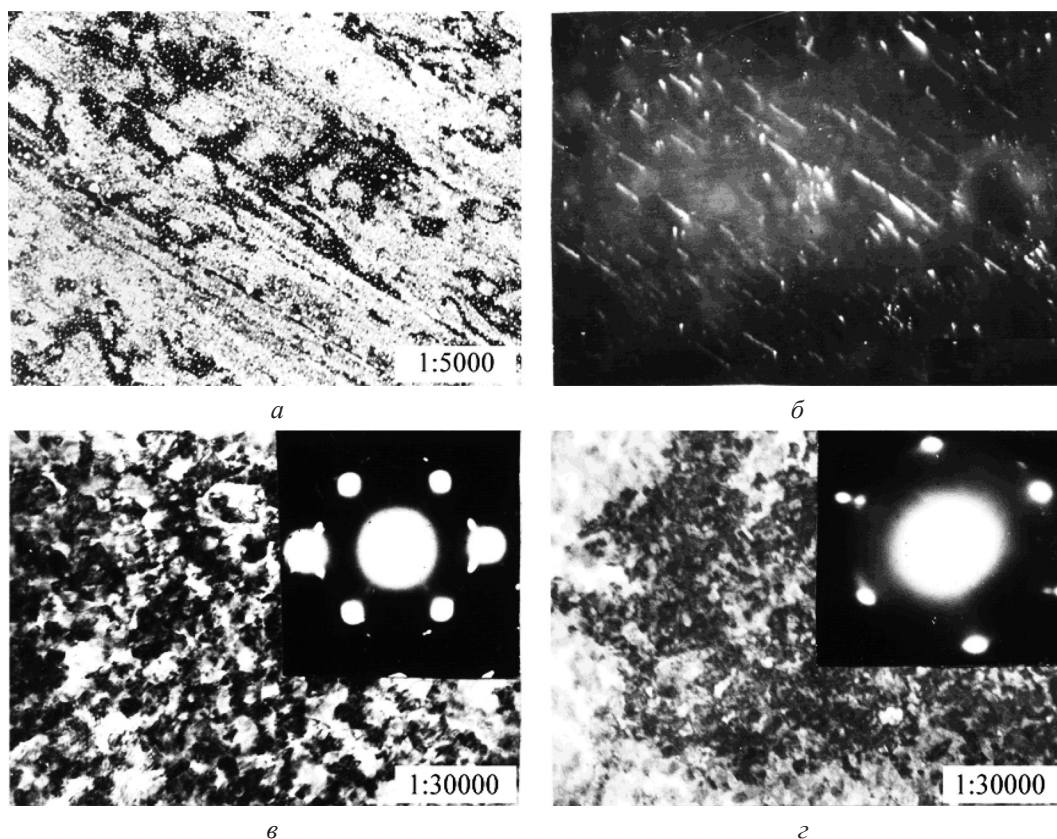


Рис. 2. Микрофотографии структуры эпитаксиальных участков пленок никеля, имеющих различные ориентации: *a, б* – (110) $[\bar{1}12]$, *в* – (110) $[111]$ и *г* – (110) $[001]$; *б* – темнопольное изображение структуры пленки в свете двойниковой дифракции, соответственно светлопольному изображению структуры пленки (*a*).

медной подложки места пересечений плоскостей скольжения (111) ГЦК-решетки меди с поверхностью зерен подложки (рис. 2, *a*). Анализ микроэлектроннограмм таких пленок, отделенных от подложек для исследований, показывает, что межплоскостные расстояния d_{111} (0,207 нм) в направлении поперек прокатки меньше на ~ 4 %, чем d_{111} (0,197 нм) в направлении прокатки. Для никеля табличные значения $d_{111} = 0,204$ нм. На участках пленок (110) $[111]$ и (110) $[001]$, в которых линии скольжения не совпадают с направлением прокатки (см. табл. 1), анизотропии межплоскостных расстояний d_{111} не обнаружено.

Обсуждение результатов. В основе электролитического осаждения пленок никеля лежит процесс электрохимического восстановления на катоде ионов никеля по реакции



При электролизе сернокислого никеля наряду с реакцией (1) протекает реакция выделения на катоде газообразного водорода



Так, при $\text{pH} \leq 2$ на катоде выделяется наибольшее количество водорода (выход по току ~ 85 %) [8].

Выше установлено, что крупные зерна медной подложки по отношению к электролиту ориентированы различными гранями ГЦК-решетки: (110), (100), (311), (211) и (111). Из табл. 2 видно, что ретикулярная плотность граней (111) наибольшая, а граней (211) – наименьшая. Можно полагать, что более плотноупакованные грани, имеющие большую плотность электронов проводимости, обладают лучшей способностью восстанавливать положительно заряженные ионы, чем грани с меньшей плотностью упаковки атомов. С другой стороны, вероятность присоеди-

ния (A) атомов металла к более плотноупакованным граням ГЦК-решетки меньшая, чем к граням с меньшей плотностью упаковки $A_{111} < A_{100} < A_{110} < A_{113} < A_{211}$ [7].

Таблица 2. Ретикулярная плотность (L) атомов в гранях ГЦК решетки

hkl	$L \cdot 10^{-20} \text{ м}^{-2}$	L_{111} / L_{hkl}
111	0,183	–
100	0,158	1,16
110	0,112	1,63
113	0,095	1,93
210	0,071	2,57
211	0,054	3,39

Согласно реакциям (1) и (2), на гранях (111) и (100), являющимися наиболее плотноупакованными, в первую очередь должны восстанавливаться ионы никеля и водорода. Однако, поскольку водород не присоединяется к кристаллической решетке подложки, а, захватывая электроны, превращается в газ, то он, согласно [7], начинает выделяться раньше никеля и препятствует преимущественному восстановлению последнего на этих гранях. В этом случае, наиболее вероятно, должны преимущественно развиваться кристаллиты никеля на медных гранях (110), имеющих среднюю ретикулярную плотность атомов, по сравнению с другими гранями катода (см. табл. 2). Поэтому при pH2 раствора, когда на катоде выделяется больше водорода, чем при pH6 раствора, происходит эпитаксиальное нарастание пленки, т. е. растут участки пленки с ориентациями (110) $[\bar{1}12]$, (110) [100] и (110) [111].

Реальный рост осадков никеля при электролизе сопровождается адсорбцией на катоде, помимо водорода, различных примесей (анионов солей, молекул гидроксидов, ПАВ и др.). Примеси адсорбируются преимущественно по линиям скольжения [9]. Частично примеси (водород) включаются в растущий осадок, при этом межплоскостные расстояния увеличиваются [7]. На микрофотографиях тонких пленок такие участки имеют темный цвет (см. рис. 2, а). В результате десорбции, происходящей более интенсивно при отделении пленки от подложки, концентрация водорода в пленке понижается, а его выход из кристаллической решетки, сопровождающийся релаксацией ближайших атомов в сторону образовавшихся вакансий, служит одной из основных причин уменьшения d_{111} ниже табличных значений. Поэтому на участках катода с ориентацией (110) $[\bar{1}12]$, на которых линии скольжения зерен меди параллельны направлению прокатки, в растущих кристаллитах пленок никеля наблюдается анизотропия межплоскостных расстояний d_{111} .

В ГЦК-решетке медной подложки плотноупакованные грани (111) ориентированы перпендикулярно к плоскости катода (рис. 3). При эпитаксиальном росте грани (111) пленок также ориентируются по нормали к плоскости катода. Однако, поскольку параметры кристаллических решеток меди (0,3615 нм) и никеля (0,3517 нм) различаются, то в результате их сопряжения на границе раздела двух металлов образуются дислокации несоответствия или дефекты упаковки (рис. 3, а) [7].

Известно [10], что при уменьшении кислотности электролита от pH2 до pH6 на поверхности катода образуется коллоидная пленка, состоящая из адсорбированных частиц гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В ней имеются области как с меньшей, так и большей плотностью адсорбированных частиц примесей. В тех местах медной подложки, где меньшая плотность адсорбированных частиц примесей (рис. 3, б, участок I), идет эпитаксиальный рост кристаллитов никеля и в переходных слоях «пленка–подложка» формируются грани (111) с увеличенным межатомным расстоянием. В других участках катода, где большая степень блокировки мест роста, эпитаксиальный рост кристаллитов никеля нарушается и формируются грани (111) с плотнейшей упаковкой атомов (рис. 3, б, участок II). На границе между такими участками в результате сопряжения деформированной и недеформированной граней (111) может произойти двойникование [7]. Из последнего следует, что наиболее вероятно двойники образуются в пленках на участках, растущих на зернах подложки с ориентацией (110) $[\bar{1}12]$, так как эти участки имеют анизотропию включенных примесей

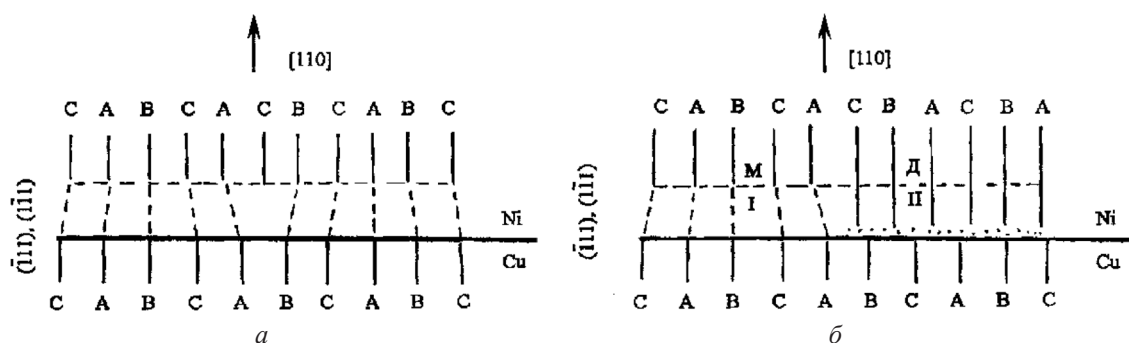


Рис. 3. Схема образования ДУ (а) и микродвойников (б) в эпитаксиальных слоях пленок никеля на медных подложках с текстурой [110] (М – матрица, Д – двойник)

и анизотропию величины межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. На других участках пленок примеси распределены более равномерно, что приводит к меньшей степени деформации кристаллической решетки и меньшей вероятности образования двойников.

При $\text{pH} > 6$ или добавления ПАВ в раствор адсорбция примесей на катоде и их включение в кристаллиты растет, резкие границы между участками с различной степенью блокировки мест роста исчезают и вероятность образования двойников уменьшается [11].

При увеличении плотности тока осаждения скорость роста кристаллитов превышает скорость пассивации, и адсорбция примесей на катоде меньше влияет на процессы двойникования в переходных слоях «подложка–пленка». Если же на катоде меньше адсорбируется частиц примесей и меньше их включается в кристаллиты ($\text{pH} = 2$ и без добавления в электролит ПАВ), то в переходных слоях пленок никеля на меди образуются преимущественно дефекты упаковки (см. рис. 3, а) [11].

Таким образом, проведенное исследование позволяет утверждать, что формирование структуры эпитаксиальных пленок существенно зависит от ориентации зерен подложки и степени адсорбции примесей на них. Установлено, что наиболее интенсивно образуются двойники, а следовательно, наиболее быстро растут пленки [11] на зернах медной подложки, в которых плоскости скольжения (111) составляют наименьшие углы с направлением прокатки (см. табл. 1).

Литература

1. Ильющенко Л. Ф., Шелег М. У., Болтушкин А. В. Электролитически осажденные магнитные пленки. Минск, 1979.
2. Созин Ю. И. // ФММ. 1959. № 8. С. 240–248.
3. Созин Ю. И. // ФММ. 1960. № 9. С. 892–896.
4. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннографический анализ металлов. М., 1970.
5. Точицкий Т. А., Болтушкин А. В. // Поверхность. 1991. № 12. С. 119–123.
6. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М., 1972.
7. Точицкий Т. А., Федосюк В. М. Электролитически осажденные пленки и наноструктуры. Минск, 2011.
8. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Методы исследования электроосаждения металлов. М., 1960.
9. Бернштейн М. Л., Заимовский В. А. Механические свойства металлов. М., 1979.
10. Поветкин В. В., Ковенский Н. М., Устиновичков Ю. И. Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.
11. Точицкий Т. А., Федосюк В. М. Двойникование в наноструктурных пленках и нанопроволоках. Минск, 2009.

T. A. TOCHITSKII, A. E. DMITRIEVA

COPPER SUBSTRATE INFLUENCE ON THE STRUCTURE FORMATION OF THIN ELECTROLYTIC NICKEL FILMS

Summary

The influence of differently focused grains of a copper substrate and the condition of their surface on the growth of thin electrolytic nickel films is investigated.