

*Поданный в Союз
Резюме*

*Григорьев И. Х.
ВМШ*

Академия наук СССР
Ордена Ленина Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования
Экз. № 000036

УДК 543.42:537.534.9

ВИНОГРАДОВ АНДРЕЙ РУДОЛЬФОВИЧ

**ПРОФИЛИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГЛУБИНЕ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК ПО ДАННЫМ
РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

02.00.04 — физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

№ 118 ДСП от 11.04.88 г.

Москва — 1988

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель — доктор химических наук **В. И. Нефедов**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук **А. Г. Акимов**; кандидат физико-математических наук **В. И. Запорожченко**.

Ведущая организация — Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова.

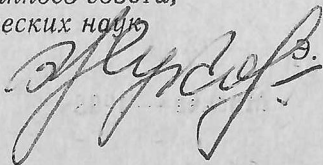
Защита состоится 2 июня 1988 г.

в _____ часов на заседании Специализированного совета К 002.37.02 в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова по адресу: 117907, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря Специализированного совета.

Автореферат разослан 28 апр 1988 года.

Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук

 **В. Г. ЖУКОВ**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение химического состава тонких поверхностных пленок и распределения концентраций элементов по глубине пленок является важным направлением современной физической химии. Необходимость изучения профилей концентраций по глубине пленок возникает при решении многих научных и прикладных задач. Составом пленок и изменениями состава по глубине определяются такие процессы в тонких пленках как коррозия, сегрегация, реакции газов и жидкостей с поверхностью пленок и др. Каталитическая активность пленок также определяется, в основном, составом их поверхности и приповерхностного слоя.

Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) наряду с другими методами исследования поверхности (ОЭС, ВИМС, РИС и др.) в настоящее время является наиболее разработанным методом, дающим количественную информацию как о химическом составе поверхностного слоя толщиной ЗОА, так и об электронной структуре. В сочетании с ионным травлением этот метод дает возможность исследовать профили концентраций элементов по глубине пленок толщиной до нескольких микрон. К настоящему времени имеется большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ по применению РЭС в сочетании с ионным травлением для изучения профилей концентраций элементов по глубине тонких пленок, однако в большинстве работ исследовался состав металлических пленок. В настоящей работе проведено исследование состава как металлических пленок (катализаторы), так и полимерных пленок (защитные покрытия). Необходимость исследования таких объектов обусловлена практической важностью решения задач, связанных с изучением их свойств, а также невозможностью во многих случаях решения этих задач другими методами.

Цель работы. Целью настоящей работы явилось:

1. Получение и исследование профилей концентраций элементов по глубине полимерных пленок, полученных на основе кремнийорганических соединений.
2. Изучение изменений в распределении элементов по глубине полимерных пленок, возникающих вследствие термообработки.
3. Получение и исследование процессов определяющих распределение элементов по глубине тонких пленок, полученных испарением сплавов

на основе редкоземельных элементов (РЗМ) и меди.

Научная новизна. Впервые получены с помощью ионных источников и исследованы методом РЭС в сочетании с ионным травлением полимерные пленки на основе нескольких кремнийорганических соединений, а также изучено влияние термообработки на распределение элементов по глубине полимерных пленок. Найдено, что полимерные пленки на основе кремнийорганических соединений устойчивы до температуры 300°C. Прогрев пленок на основе гексаметилдисилоксана при $T=500^\circ\text{C}$ приводит к образованию на полимерной пленке слоя SiO_x ($x \sim 1,4$) на глубину 250Å.

Впервые изучен состав поверхности и распределение компонентов по глубине пленок, полученных испарением сплавов РЗМ с медью. Показано, что распределение компонентов по глубине пленок, полученных испарением, определяется видом диаграммы состояния жидкость - пар для данного сплава, скоростью испарения, условиями теплоотвода, сегрегацией, обусловленной разницей теплот образования окислов. На основе экспериментальных данных впервые показано, что диаграмма состояния жидкость - пар сплава Ду-Си имеет максимум в осях T-X. На основе полученных результатов дано объяснение равной каталитической активности пленок, полученных испарением сплавов с разным содержанием редкоземельного элемента.

Практическая ценность. Исследованиями установлено, что полимерные пленки на основе кремнийорганических соединений, полученные с помощью ионных источников при $P=10^{-5}$ торр, обладают высокой адгезией к подложке, химической инертностью, термостойкостью, что позволило применить данные пленки в качестве защитных покрытий в изделиях пьезоэлектроники. В ИОНХ АН СССР совместно с НПО "Фонон" разработана новая конструкция кварцевого резонатора, где вместо золотой защитной пленки применена изученная нами полимерная пленка, а вместо серебрянных электродов - медные. По основной характеристике - уходу частоты от времени резонаторы новой конструкции превосходят резонаторы старой конструкции. Новая конструкция кварцевого резонатора прошла промышленные испытания и принята межведомственной комиссией.

Обнаруженные закономерности формирования состава пленок, полученных испарением образцов сплавов РЗМ с медью, могут быть использованы при разработке методов получения катализаторов с заданными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на XI Всесоюзном совещании по рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии (Ростов на Дону, 1984г.), на X Всесоюзной школе-семинаре "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (Одесса, 1986г.), на VI семинаре специалистов социалистических стран по электронной спектроскопии (Либлиц, ЧССР, 1986г.), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР им. Н.С.Курнакова (Москва, 1984г., 1987г.), на Московском семинаре по рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопии (Москва, 1986г.).

Публикация работы. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов, приложения. Объем работы - страниц текста, включая рисунки и таблицы. Список основной используемой литературы содержит названий.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава является обзором литературы и состоит из четырех параграфов. В ней рассмотрены физические основы рентгеноэлектронного анализа состава поверхности. Приведена зависимость интенсивности рентгеноэлектронных линий от аппаратурного фактора, процессов фотоионизации, характеристик образца (концентрации элемента, длины свободного пробега фотоэлектрона, упругого рассеяния, шероховатости). Дан вывод основной формулы количественного анализа поверхности твердых тел. Рассмотрено применение ионного травления для получения концентраций элементов по глубине пленок толщиной порядка тысяч Å. Показано, что основными причинами ухудшения разрешения по глубине при исследовании методом рентгеноэлектронной спектроскопии в сочетании с ионным травлением являются: неоднородность пучка первичных ионов по анализируемой площади, конечная толщина анализируемого слоя, начальные неровности поверхности, форма образца, несовершенство структуры, поверхностная и объемная диффузия, сегрегация, преимущественное распыление, химические реакции при травлении, вбивание и перемешивание в каскадах соударений, статистическая природа травления [1].

Глава 2. Исследование полимерных пленок, полученных на основе кремнийорганических соединений.

В первом параграфе дано описание спектрометра "АДЕС-400" на котором были проведены все рентгеноэлектронные исследования составов пленок. Приведена методика получения РЭ спектров, учета зарядки поверхности непроводящих пленок, рассмотрена точность определения максимума РЭ спектров.

Во втором параграфе описана методика получения полимерных пленок на основе кремнийорганических соединений в диапазоне давлений от 10^{-5} торр до 10^{-1} торр. Полимерные пленки при давлении 10^{-1} - 10^{-2} торр осаждали на установке "ВУП-2К" в тлеющем разряде переменного тока. Для получения полимерных пленок в диапазоне давлений от 10^{-3} до 10^{-5} торр было разработано и сделано специальное разрядное устройство, в котором разряд поддерживался в скрещенных магнитном и электрическом полях. Поле постоянного магнита концентрируется в разрядном промежутке концевыми наконечниками, вследствие чего увеличивается частота столкновений электронов с молекулами. Полимерные пленки при давлениях от 10^{-5} торр до 10^{-3} торр получали в установке "Альфа Н-1". Во всех экспериментах в качестве подложек использовали кварцевые пластины с напыленным в вакууме тонким слоем меди. В диапазоне давлений от 10^{-1} торр до 10^{-5} торр были получены полимерные пленки на основе гексаметилдисилоксана $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (ГМДС), тетраметилдисилоксана $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiDSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (ТМДС), метилтриэтоксисилана $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (МТЭКС), триэтоксисилана $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (ТЭКС). На поверхности пленок, полученных при давлениях 10^{-1} - 10^{-3} торр, присутствуют сферические образования, размер которых при повышении давления и скорости осаждения возрастает. Появление таких образований объясняется тем, что прикатодная область является участком интенсивной газофазной полимеризации с образованием сфер, которые осаждаются на поверхности растущей пленки. Одним из способов уменьшения концентрации образований является поддержание тлеющего разряда напряжением с частотой 50Гц. На основании микроскопических исследований полимерных пленок был сделан вывод, что для получения тонких бездефектных пленок необходимо вести процесс полимеризации при давлениях 10^{-4} - 10^{-5} торр.

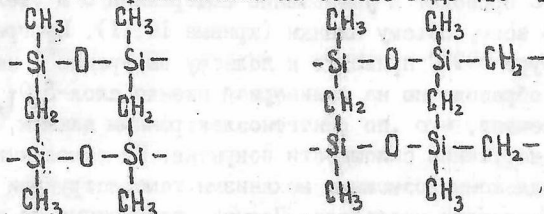
В результате дополнительных исследований было установлено, что пленки, полученные при давлении 10^{-4} - 10^{-5} торр, обладают более вы-

сокой адгезией, чем пленки, полученные при давлениях 10^{-1} - 10^{-3} торр, что объясняется увеличением роли поверхностной полимеризации при уменьшении давления.

В третьем параграфе изложены результаты рентгеноэлектронных исследований состава полимерных пленок на основе кремнийорганических соединений. Рассмотрены вопросы изменения состава поверхности полимерных пленок под действием рентгеновского излучения и ионного травления. Количественный анализ состава поверхности пленок проводили методом градуировочных кривых, построенных на основании рентгеноэлектронного исследования двух соединений известного состава (силиконовых резин).

Методом РЭС в сочетании с ионным травлением исследован состав полимерных пленок, полученных на основе ГМДС при давлении в реакционной камере $5 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ торр. Состав пленок равномерен по глубине за исключением поверхностного слоя 30 \AA , указывающего на присутствие загрязнений, и равен $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_2$ ($5 \cdot 10^{-3}$ торр) и $\text{SiO}_{0,7}\text{C}_{1,5}$ ($5 \cdot 10^{-5}$ торр). Так как пленки, полученные при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ торр, содержат меньше как С, так и О, то сделан вывод, что при этом давлении протекает с отрывом большего количества (CH_3) групп.

На основании этого состава предложены вероятные структурные звенья полимерных пленок на основе ГМДС (10^{-5} торр):



Энергия Si 2р уровня в полимерных пленках на основе ГМДС составила 102,3 эв, что соответствует приведенным структурным формулам. Был сделан вывод, что в разрядном промежутке вероятнее всего происходит разрыв связей Si-C и C-H.

Проведено исследование состава пленок, полученных на основе ГМДС при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ торр и $5 \cdot 10^{-5}$ торр, по глубине. Найдено, что пленки, полученные при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ торр, характеризуются большим содержанием О и меньшим содержанием С, чем пленки, полученные при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

Исследован состав пленок, полученных на основе МТЭС при давлении

ниях в реакционной камере $5 \cdot 10^{-5}$ торр и $3 \cdot 10^{-2}$ торр, по глубине. Найдено, что пленки МТЭС, полученные при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ торр, имеют большее содержание С и меньшее содержание О. В целом содержание С и О в этих пленках выше, чем в пленках, полученных на основе ГМДС и ТМДС (в исходном мономере содержание О также выше).

Проведено исследование состава пленок, полученных на основе ТЭС при давлении в реакционной камере $5 \cdot 10^{-5}$ торр и $3 \cdot 10^{-2}$ торр. Так как содержание О и С в пленках меньше, чем в исходном мономере, сделан вывод, что полимеризация происходит как за счет отрыва Н и CH_3 , так и (OC_2H_5) .

Рентгеноэлектронные исследования показали отсутствие в пленках сквозных микропор.

В четвертом параграфе изложены результаты рентгеноэлектронных исследований полимерных пленок на основе кремнийорганических соединений, прошедших термообработку. На рис. I представлены результаты исследований изменений химического состава прогретых на воздухе пленок, полученных на основе ГМДС при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ торр. Пленки на основе ГМДС не меняют свой состав до температуры 300°C . Увеличение температуры до 400°C приводит к уменьшению содержания С и увеличению содержания О по всему объему пленки (кривые I0, I1). Прогрев пленки при температуре 500°C приводит к полному выгоранию С на глубину 250Å , т.е. к образованию на полимерной пленке слоя $\sim\text{SiO}_{1,5}$ (кривые I2, I3). Отмечено, что по рентгеноэлектронным данным, окисление проходит без нарушения сплошности покрытия. На основании изменений состава предложены возможные механизмы термодеструкции полимерных пленок в присутствии кислорода. Пленки, полученные на основе ГМДС при давлении 10^{-3} торр, не изменяют химического состава до 200°C . Увеличение температуры приводит к изменению химического состава и нарушению сплошности покрытия. Таким образом, увеличение давления в реакционной камере при получении полимерных пленок уменьшает их термическую стойкость, т.е. увеличение скорости осаждения путем увеличения давления при получении термостойких пленок не представляется возможным.

Пленки, полученные на основе ТМДС при давлении 10^{-3} торр устойчивы до температуры 200°C , а при давлении 10^{-5} торр устойчивы до 250°C . Отмечено, что термообработка приводит к увеличению содержания О по всей глубине пленки.

Пленки на основе МТЭС, полученные при давлении в реакционной

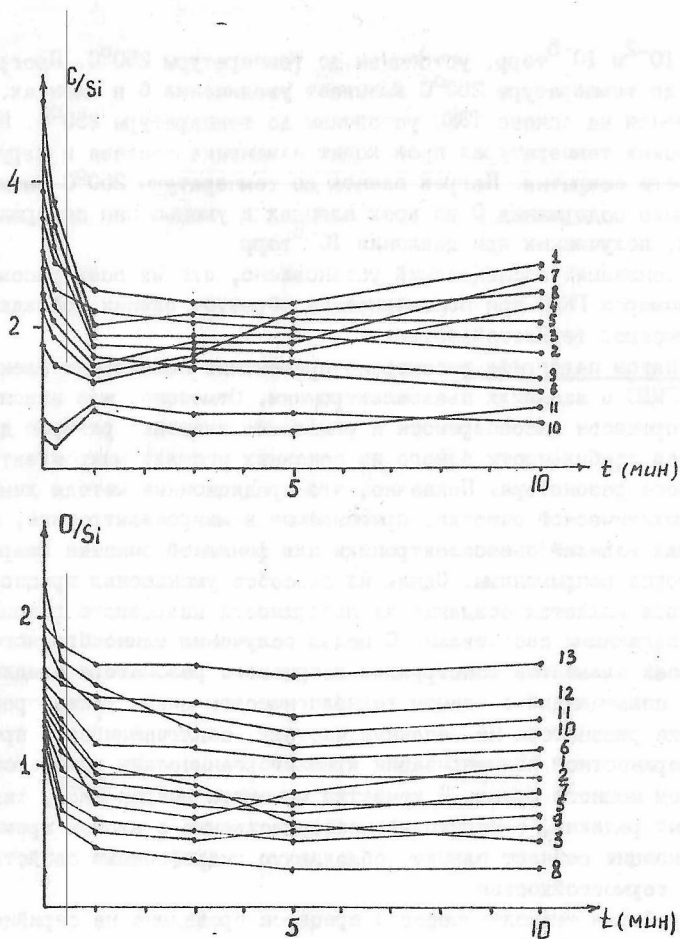


Рис.1 Изменение атомарного отношения C/Si и O/Si в зависимости от времени травления пленок, полученных на основе ГМДС и прогретых на воздухе. Время прогрева 2ч. Температура прогрева I-3 - $150^{\circ}C$, 4-6 - $200^{\circ}C$, 7-9 - $300^{\circ}C$, 10 и 11 - $400^{\circ}C$, 12 и 13 - $500^{\circ}C$

камере 10^{-2} и 10^{-5} торр, устойчивы до температуры 250°C . Прогрев пленки до температуры 250°C вызывает увеличение O в пленках.

Пленки на основе ТЭКС устойчивы до температуры 250°C . При более высоких температурах происходит изменение состава и нарушение сплошности покрытия. Нагрев пленок до температуры 250°C вызывает увеличение содержания O во всех пленках и уменьшение содержания S в пленках, полученных при давлении 10^{-5} торр.

На основании исследований установлено, что из всех рассмотренных мономеров ГМДС при полимеризации образует пленки, обладающие более высокой термостойкостью.

В пятом параграфе рассмотрено применение полимерных пленок на основе ГМДС в изделиях пьезоэлектроники. Отмечено, что неконтролируемые процессы массопереноса и окисления вызывают разброс долговременной стабильности одного из основных изделий микроэлектроники - кварцевого резонатора. Показано, что традиционные методы химической и плазмохимической очистки, применяемые в микроэлектронике, из-за специфики изделий пьезоэлектроники для финишной очистки кварцевых резонаторов неприменимы. Одним из способов уменьшения процессов массопереноса является создание на поверхности кварцевого резонатора слоя с заданными свойствами. С целью получения единообразного покрытия всех элементов конструкции кварцевого резонатора предложен способ, совмещающий в едином технологическом цикле также процесс настройки резонатора на заданную частоту, заключающийся в проведении поверхностной полимеризации кремнийорганических мономеров под действием ионного пучка. В качестве мономера выбран ГМДС, так как метильный радикал, соединенный непосредственно с атомом кремния, при полимеризации создает пленку, обладающую гидрофобными свойствами и высокой термостойкостью.

Отработка технологического процесса проведена на серийной установке "Альфа Н-Г". Защитные свойства полимерной пленки оказались столь высокими, что позволили применить в качестве материала электродов кварцевого резонатора медь вместо серебра. Совместно с предприятием НПО "Фонон" изготовлены опытные партии резонаторов новой конструкции, которые успешно прошли сравнительные испытания по долговременной стабильности. На рис. 2 приведены кривые старения кварцевых резонаторов новой и старой конструкции. Проведены также механические и климатические испытания. Научно-исследовательская работа "Получение и исследование новых составов тонких защитных покрытий по поверхности элементов пьезоэлектроники" принята межведомственной комиссией.

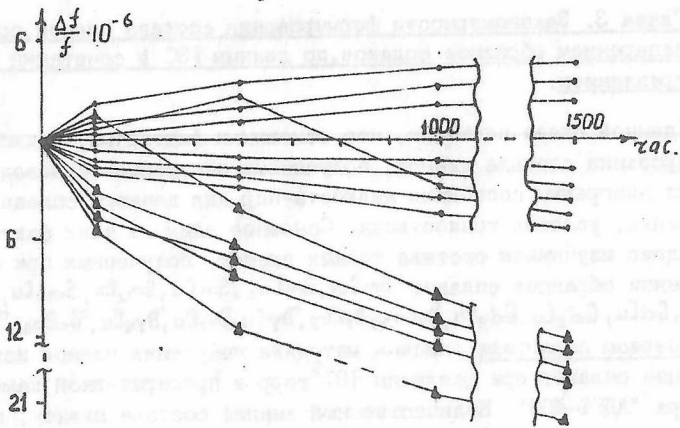


Рис. 2 Уход частоты кварцевых резонаторов от времени выдержки. • - резонаторы новой конструкции. ▲ - резонаторы старой конструкции.

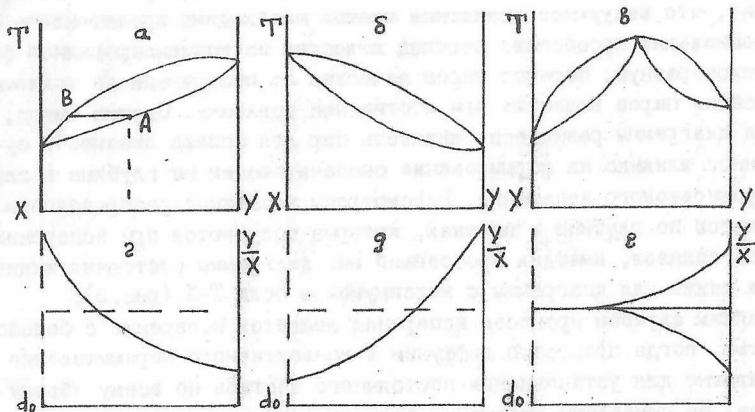


Рис. 3 Три простейших типа диаграмм состояния жидкость-пар для двухкомпонентного сплава. Распределение компонентов по глубине в пленках, которые получались бы при испарении таких сплавов.

Глава 3. Закономерности формирования состава пленок, полученных испарением образцов сплавов, по данным РЭС в сочетании с ионным травлением.

В данной главе показано, что основными факторами, влияющими на формирование состава пленок, полученных испарением сплавов, являются вид диаграммы состояния жидкость-пар для данного сплава, скорость испарения, условия теплоотвода. Основное влияние этих факторов подтверждено изучением состава тонких пленок, полученных при полном испарении образцов сплавов SmCu_6 , SmCu_2 , SmCu , Sm_2Cu , Sm_4Cu , GdCu_6 , GdCu , Gd_2Cu , Gd_4Cu , DyCu_6 , DyCu_2 , DyCu , Dy_2Cu , Dy_4Cu , TmCu_6 , TmCu_2 .

В первом параграфе описана методика получения пленок испарением образцов сплавов при давлении 10^{-7} торр в препаративной камере спектрометра "АДЕС-400". Количественный анализ состава пленок, при использовании метода РЭС в сочетании с ионным травлением, проводили методом градуировочных кривых. Градуировочные кривые получены для сплавов Cu-Sm , Cu-Dy , Cu-Gd , Cu-Tm .

Во втором параграфе рассмотрены общие закономерности распределения компонентов по глубине в пленках, полученных испарением сплавов. Отмечено, что вакуумное осаждение пленок необходимо представлять в виде нескольких процессов: переход вещества из конденсированной фазы в газообразную, перенос паров вещества от испарителя до подложки, конденсация паров вещества при достижении подложки. Сделан вывод, что вид диаграммы равновесия жидкость-пар для сплава оказывает существенное влияние на формирование состава пленки по глубине в случае неравновесного испарения. Рассмотрены возможные распределения компонентов по глубине в пленках, которые получаются при испарении образцов сплавов, имеющих простейший вид диаграммы состояния жидкость-пар, а также для диаграммы с максимумом в осях T-X (рис. 3).

Крайним случаем процесса испарения является испарение с большой скоростью, когда процессов диффузии и конвективного перемешивания недостаточно для установления постоянного состава по всему объему расплава. На основании уравнения баланса компонента сплава на границе расплав-пар показано, что при достижении стационарного состояния состав пара и тем самым состав конденсата будет равен составу сплава. На поверхности создается концентрация обратно пропорциональная скоростям испарения и прямо пропорциональная объемной концентрации. В приповерхностной области образуется переходный слой. Процесс испарения при этих условиях сводится к движению переходного слоя в глубь или к центру образца.

Определен параметр, влияющий на величину переходного слоя, и установлено распределение компонента в переходном слое. В переходном слое процесс диффузии описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial c_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial d^2}$$

где d — расстояние от точки в глубине образца до поверхности. Для учета постоянного опускания поверхности образца предположено, что оно происходит с постоянной скоростью и введем новую переменную $z = d - vt$. Получаем уравнение $\frac{\partial c_x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_x}{\partial z^2} + v \frac{\partial c_x}{\partial z}$

В стационарном состоянии $\frac{\partial c_x}{\partial t} = 0$. Получаем: $c_x = c_0^2 - k \exp(-\frac{v}{D} z)$
Установление стационарного слоя зависит от параметра v/D . Чем больше v/D тем тоньше слой подповерхностной диффузии и быстрее устанавливается стационарное состояние.

Реальный процесс испарения (скорость испарения $\sim 10^{-4}$ г/см²сек) находится между двумя крайними случаями процессов испарения (равновесное и быстрое испарение). Сделан вывод , что основными факторами, влияющими на распределение компонентов по глубине в пленке, полученной испарением сплава, являются: вид диаграммы состояния жидкость-пар, скорость испарения, коэффициенты диффузии компонентов, эффективность конвективного перемешивания.

В третьем параграфе отмечено, что общие соображения о закономерности формирования состава пленок, полученных испарением сплавов, хорошо иллюстрируются экспериментальными данными, полученными для сплавов Cu и Sm , Gd , Dy , Tm с помощью рентгеноэлектронного анализа состава пленок по глубине.

Примером системы, имеющей простейший тип фазовой диаграммы жидкость - пар является сплав $Cu-Sm$ (более легко испаряемый компонент Sm). На рис. 4 представлено распределение компонентов по глубине в пленках, полученных испарением сплавов $SmCu_6$, $SmCu_2$, $SmCu$, Sm_2Cu , Sm_3Cu . Отмечено, что пленки, полученные при испарении образцов сплава одного состава, имеют хорошо воспроизводимый поверхностный и объемный составы. Объем всех пленок независимо от состава испаренного образца можно условно разделить на три слоя: примыкающий к подложке слой или первые фракции испаренного вещества, обогащенный Sm ; следующий за ним слой или более поздние фракции испаренного образца, обогащенный Cu ; тонкий поверхностный слой ($\sim 100\text{Å}$), обогащенный Sm вследствие окисления на поверхности.

Примером системы, также имеющей простейший тип фазовой диаграммы состояния жидкость-пар, является сплав $Cu-Gd$ (более легко испаряемый

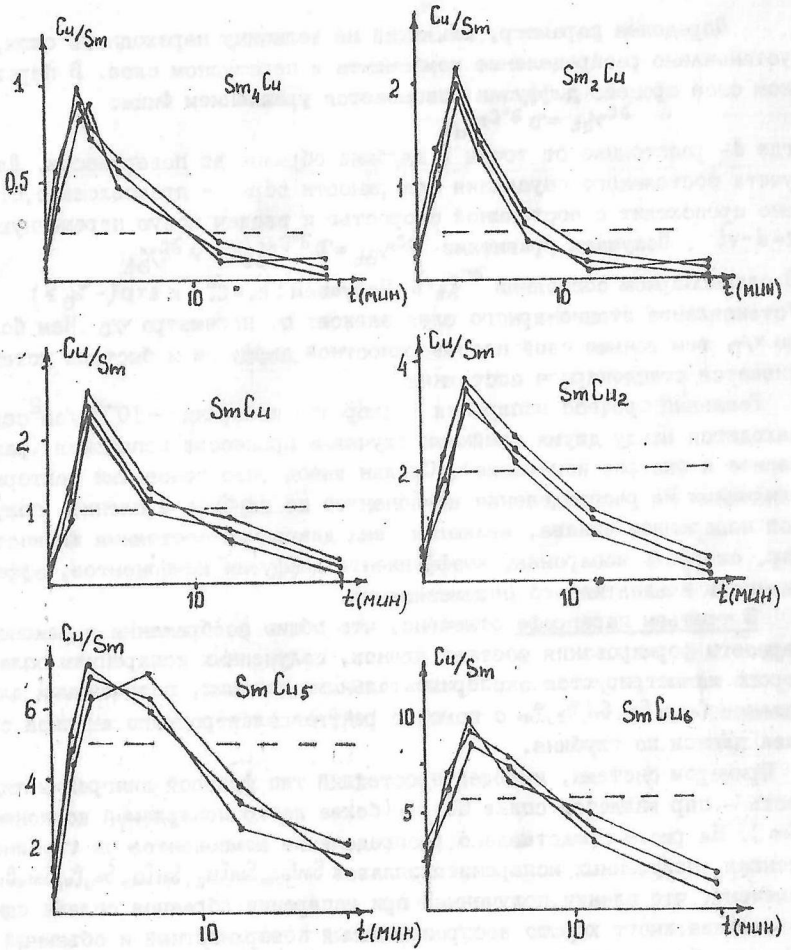


Рис. 4 Распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении сплава Sm - Cu

компонент — медь). На рис. 5, на основании данных РЭС, представлено распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении образцов сплавов $GdCu_6$, $GdCu_7$, $GdCu_2$, $GdCu$, Gd_2Cu , Gd_4Cu . Объем всех пленок, независимо от состава испаренного образца, можно условно разделить на два слоя: примыкающий к подложке слой или первые фракции испаренного вещества, обогащенный Cu ; примыкающий к поверхности слой, или более поздние фракции испаренного вещества, обогащенный Gd .

Примером системы, имеющей максимум на диаграмме состояния в осях Т-Х, является сплав $Cu-Du$. На рис. 6, на основании данных РЭС, представлено распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при полном испарении образцов сплавов $DuCu_6$, $DuCu_2$, $DuCu$, Du_2Cu , Du_4Cu . Пленки, кроме пленок из сплава $DuCu$, можно разбить на три слоя, различающихся в зависимости от состава испаренного образца: тонкий поверхностный слой, обогащенный Du вследствие его окисления; следующий за ним слой, или более поздние фракции испаренного вещества, обогащенный Du для пленок полученных из образцов состава $DuCu_6$ и $DuCu_2$, или обогащенный Cu для пленок, полученных из образцов Du_2Cu и Du_4Cu ; примыкающий к подложке слой, или первые фракции испаренного вещества, обогащенный Cu для образцов сплавов Du_2Cu и $DuCu_2$, или обогащенный Du для образцов сплавов Du_4Cu , Du_4Cu . В пленках, полученных при полном испарении образцов сплава $DuCu$ можно выделить два слоя: тонкий поверхностный слой, обогащенный Du , и основной слой, примерно равного стехиометрического состава $DuCu$. Таким образом первые фракции испаренного вещества (примыкающий к подложке слой) обогащены компонентом, который находился в избытке в первоначальном составе сплава по сравнению с составом $DuCu$, а образец сплава $DuCu$ испаряется стехиометрически, что характерно для систем, имеющих максимум на диаграмме состояния жидкость-пар в осях Т-Х.

На основании исследования методом РЭС состава пленок, полученных при полном испарении образцов сплавов, был сделан вывод, что сплаву $Sm-Cu$ можно поставить в соответствие простейший вид диаграммы состояния жидкость - пар с более легко испаряемым компонентом Sm ; сплаву $Gd-Cu$ простейший вид диаграммы состояния жидкость - пар с более легко испаряемым компонентом Cu ; сплаву $Du-Cu$ вид диаграммы состояния жидкость-пар с максимумом в осях температура-состав.

В четвертом параграфе рассмотрено влияние температуры подложки и диффузионных процессов на формирование состава пленок, полученных ис-

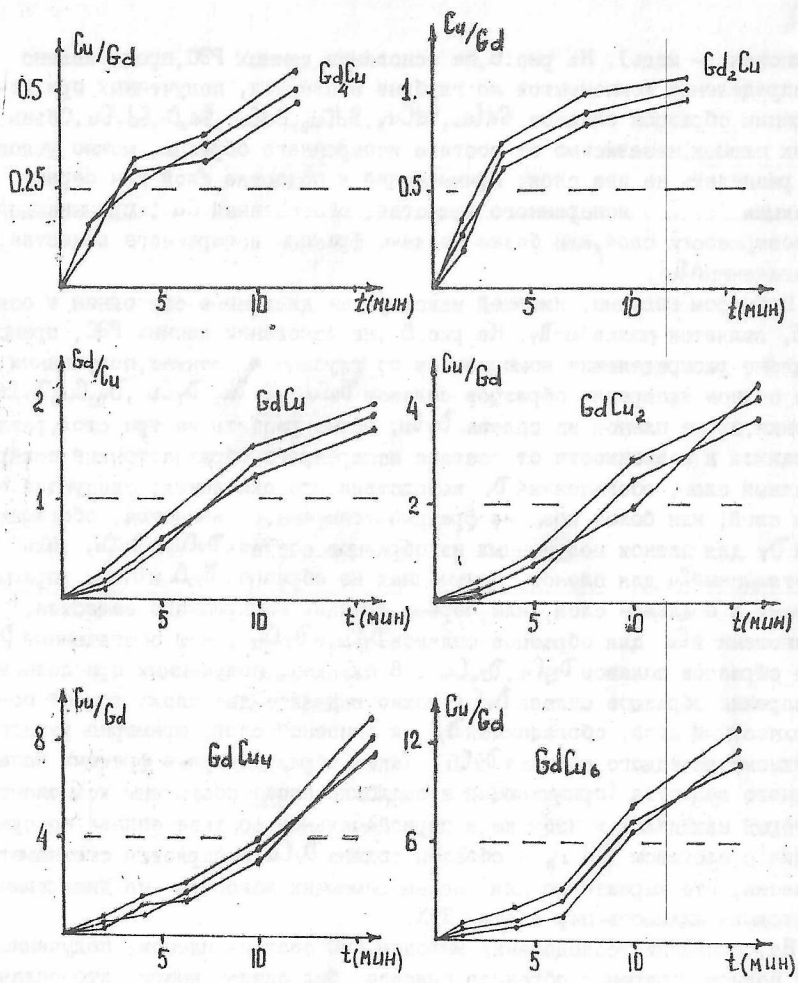


Рис.5 Распределение компонентов по глубине пленок, полученных при испарении сплава Gd - Cu .

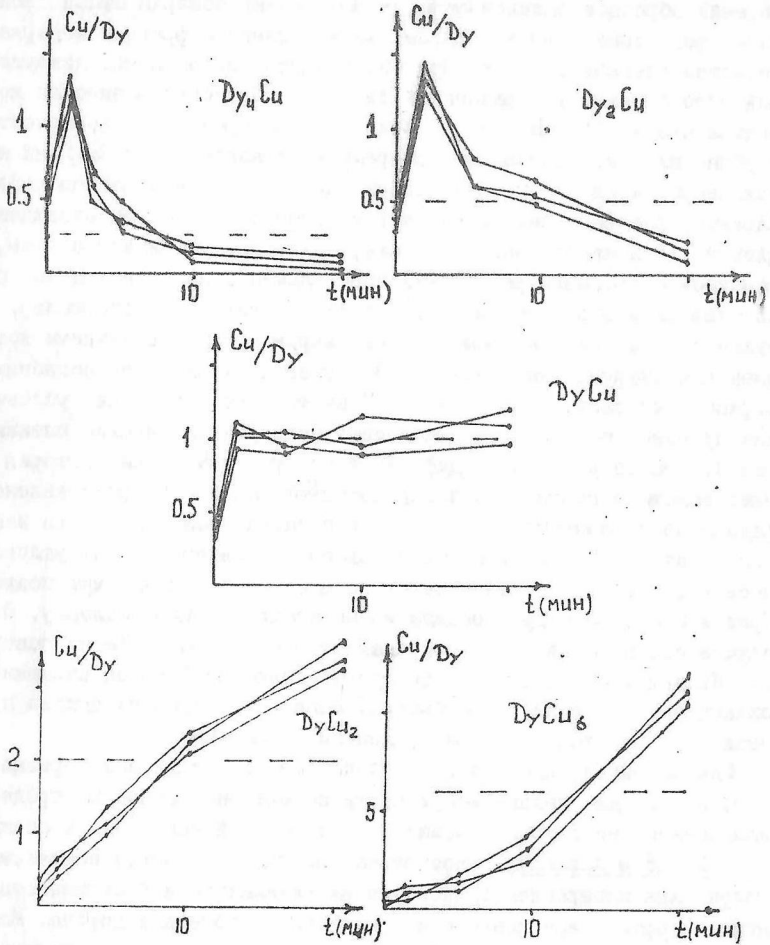


Рис.6 Распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении сплава Dy - Cu .

парением сплавов. Отмечено, что у пленок, полученных при полном испарении образцов сплавов Sm-Cu , Dy-Cu тонкий поверхностный слой обогащен редкоземельным элементом, хотя последние фракции испаряемого вещества обогащены медью. Это объясняется сегрегацией, движущей силой которой является разница в теплотах образования окислов компонентов пленки [3]. На рис. 7 приведено распределение компонентов по глубине пленок, полученных испарением образцов сплава Sm_2Cu на неохлаждаемую (кривая 2) и охлаждаемую (кривая 1) жидким азотом подложки. Характер распределения компонентов зависит от степени охлаждения подложки. Если использовали подложку, охлаждаемую жидким азотом, то заметной сегрегации редкоземельного элемента не происходило, поверхностный слой обогащен Cu . При таких условиях при испарении, как правило, получают аморфные пленки, характеризующиеся низкими коэффициентами диффузии компонентов. В случае неохлаждаемой подложки поверхностный слой обогащался Sm . Известно, что при таких условиях, как правило, при испарении получают поликристаллические пленки, характеризующиеся ускоренной диффузией по границам зерен, которая объясняет заметное обогащение поверхности Sm . На рис. 8 представлено распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении образцов сплава TmCu , малой массы, в зависимости от условий нанесения. Кривая 1 соответствует осаждению на охлаждаемую подложку. Кривая 2 соответствует осаждению на неохлаждаемую подложку. В этом случае состав всей пленки определяется сегрегацией Tm на поверхности. Кривая 3 соответствует быстрому испарению ("метод вспышки") на охлаждаемую подложку. При быстром испарении образцов сплава практически не происходит перераспределения компонентов.

Сделан вывод, что пленки, полученные при испарении образцов одного и того же сплава, могут иметь совершенно разное распределение компонентов по глубине, зависящее от условий испарения и осаждения.

В пятом параграфе рассмотрена взаимосвязь между составом пленок, полученных испарением сплавов, и их каталитической активностью в отношении орто-пара конверсии и изотопного обмена водорода. Исследования каталитической активности на пленках, полученных испарением сплавов РЗМ с медью, проведены в [4]. Из исследований каталитической активности пленок установлено, что активность пленок $K_{\text{уд}}$ слабо меняется от содержания меди в испаряемом образце сплава Sm-Cu . Из рентгеноэлектронных исследований следует, что отношение Cu/Sm на поверхности пленок составляет $\sim 0,5$ для образцов сплава SmCu , ~ 1 для

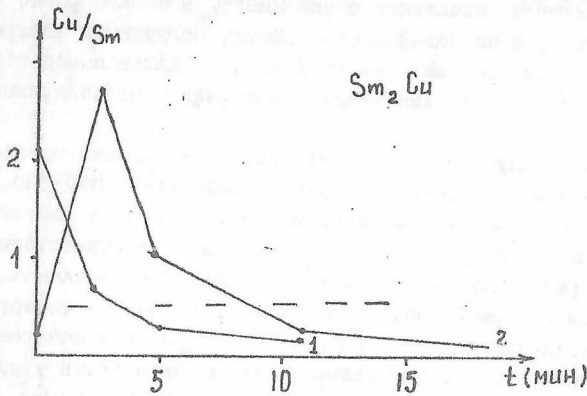


Рис.7 Распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении образцов сплава Sm_2Cu . 1-испарение на охлаждаемую подложку, 2-испарение на неохлаждаемую подложку.

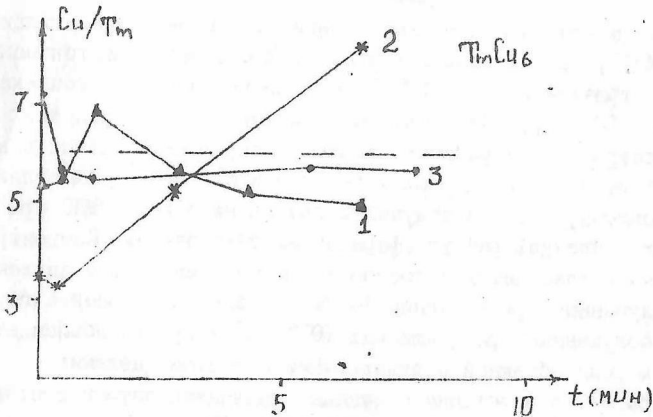


Рис.8 Распределение компонентов по глубине в пленках, полученных при испарении образцов сплава $TmCu_6$. 1-испарение на охлаждаемую подложку, 2-испарение на неохлаждаемую подложку, 3-быстрое испарение.

образцов сплава SmCu_2 , $\sim 1,5$ для образцов сплава SmCu_3 . Для образцов сплавов SmCu_2 и SmCu_3 начальное отношение Cu/Sm в сплаве равно соответственно 2 и 3, а на поверхности пленок, полученных испарением этих сплавов, равно соответственно 1 и 1,5. Сделан вывод, что при испарении происходит "выравнивание концентраций" на поверхности пленок.

Проведено исследование каталитической активности пленок, полученных постепенным испарением образца сплава GdCu . Найдено, что $K_{\text{уд}}$ в зависимости от степени испарения исходного образца растет, достигает максимума, далее уменьшается до значения, соответствующего чистому Gd . По рентгеноэлектронным данным поверхность пленок, полученных при полном испарении образцов сплава, состоит из чистого Gd . Таким образом исследования состава пленок, полученных испарением сплавов GdCu , объясняют факт, что каталитическая активность этих пленок соответствует каталитической активности пленок чистого Gd .

Таким образом установлена взаимосвязь между составом пленок, полученных испарением сплавов редкоземельных элементов с медью и их каталитическими свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены полимерные пленки на основе гексаметилдисилоксана (ГМДС), тетраметилдисилоксана (ТМДС), метилтриэтоксисилана (МТЭС), триэтоксисилана (ТЭС) с помощью ионного источника при давлении 10^{-5} торр. Для получения пленок при этих условиях разработано разрядное устройство, движение заряженных частиц в котором осуществляется в скрещенных магнитном и электрическом полях.
2. Установлено, что при получении пленок на основе ГМДС при давлении 10^{-2} торр в пленках растут сферические образования. Концентрация образований повышается с ростом скорости осаждения и давления. Пленки, полученные при давлении 10^{-5} торр обладают лучшей адгезией, чем пленки полученные при давлениях 10^{-2} - 10^{-3} торр. Это объясняется увеличением роли объемной полимеризации с ростом давления.
3. Методом РЭС в сочетании с ионным травлением изучен состав полимерных пленок на основе ГМДС, ТЭС, МТЭС, ТМДС в зависимости от условий полимеризации и дальнейшей термообработки. Получено, что пленки на основе ГМДС, полученные при давлении 10^{-5} торр, обладают наибольшей термической устойчивостью. Эти пленки не изменяют свой состав до температуры прогрева 300°C , увеличение температуры до 500°C

приводит к полному выгоранию С на глубину 250\AA , т.е. образованию на полимерной пленке слоя $\text{SiO}_{1,5}$.

4. Полимерная пленка на основе ГМДС применена в качестве защитного покрытия в новой конструкции кварцевого резонатора. Новая конструкция кварцевого резонатора прошла промышленные испытания и принята межведомственной комиссией.

5. Показано, что основными факторами, влияющими на формирование состава пленок, полученных испарением сплавов, являются: вид диаграммы состояния жидкость - пар этого сплава, скорость испарения, условия теплоотвода. Основное влияние этих факторов подтверждено изучением состава пленок, полученных испарением образцов сплавов SmCu_6 , SmCu_2 , SmCu , Sm_2Cu , Sm_4Cu , GdCu_6 , GdCu_4 , GdCu_2 , GdCu , Gd_2Cu , Gd_4Cu , DyCu_6 , DyCu_2 , DyCu , Dy_2Cu , Dy_4Cu , TmCu_6 , TmCu_2 .

6. На основании исследований состава пленок, полученных при полном испарении образцов сплавов : сделан вывод, что сплаву Sm-Cu можно поставить в соответствие простейший вид диаграммы состояния жидкость-пар с более легко испаряемым компонентом Sm , сплаву Gd-Cu простейший вид диаграммы состояния жидкость-пар с более легко испаряемым компонентом Cu , сплаву Dy-Cu вид диаграммы состояния жидкость-пар с максимумом в осях температура - состав.

7. Установлена взаимосвязь между составом пленок, полученных испарением сплавов редкоземельных элементов с медью, и их каталитическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел.-М., Наука, 1983г., стр.
2. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник.-М., Химия, 1984г., стр.
3. S. Mukherjee, T.L. Moran-Lopeg. -Surf. Scie., 1987, v. 188 No 3, 1742 - 1748.
4. Боева О.А., Жаворонкова К.Н., Бызова Е.В., Киненика и катализ, т.24, вып. 3, 1983г., стр.629-632.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Виноградов А.Р. Исследование профилей концентраций напыленных в вакууме пленок Cu-Dy . -Тезисы докладов X Всесоюзной школы семи-

нара "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", (Одесса, 1986г.), с. II.

2. Виноградов А.Р., Боева О.А., Жаворонкова К.Н., Нефедов В.И. Закономерности формирования состава пленок, полученных полным испарением образцов сплавов $Cu^{70}Du$. - Тезисы докладов I Семинара специалистов социалистических стран по электронной спектроскопии. (Либлиц, СССР, 1986г.), с. 87.

3. Виноградов А.Р., Асеев П.И., Салынь Я.В., Нефедов В.И. Получение и рентгеноэлектронное исследование поверхностных пленок на основе гексаметилдисилоксана. - Поверхность, 1986, №1, с. 88.

4. Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Виноградов А.Р., Нефедов В.И. Зависимость распределения компонентов в напыленных пленках сплавов от типа фазовой диаграммы. - ДАН СССР, 1987г., т. 293, №6, с. 1403.

5. Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Виноградов А.Р., Нефедов В.И., Малахова Е.Н. Электронный и кластерный эффекты на пленках сплавов гадолиния с медью в реакциях низкотемпературного гомомолекулярного обмена водорода. - ДАН СССР, 1987г., т. 294, №1, с. 115.

6. Нефедов В.И., Виноградов А.Р., Жаворонкова К.Н., Боева О.А. Закономерности формирования состава пленок, полученных испарением образцов сплавов Cu с Sm, Gd, Dy, Tm . - Поверхность, 1987г., №10, с. 123.