

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»**

На правах рукописи

Дружинин Александр Владимирович

**Термическая стабильность многослойных структур на
основе чередующихся наноразмерных слоев меди и
вольфрама**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
проф., д.ф.-м.н. **Страумал Борис Борисович**

Москва – 2021

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Аналитический обзор литературы.....	13
1.1 Особенности физических свойств МС металлических систем элементов	13
1.1.1 Механические свойства.....	13
1.1.2 Оптические свойства	18
1.1.3 Магнитные свойства	20
1.1.4 Радиационная стойкость	23
1.2 Изменение микроструктуры МС металлических систем элементов под воздействием высоких температур	25
1.3 Влияние термической обработки на микроструктуру МС системы Cu/W	36
1.4 Постановка задач исследования	43
Глава 2 Материалы и методики исследования.....	46
2.1 Материалы исследования.....	46
2.2 Формирование и обработка образцов МС.....	48
2.3 Экспериментальные методы	50
2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	50
2.3.2 Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)	51
2.3.3 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ).....	53
2.3.4 Метод рентгеновской дифракции (РД).....	55
2.3.5 Анализ остаточных механических напряжений методом РД	57
Глава 3 Особенности микроструктуры и остаточные механические напряжения в слоях МС с ОТБ после формирования.....	61
3.1 Объемная микроструктура сформированных МС.....	61
3.2 Остаточные механических напряжения в слоях сформированных МС.....	66
3.3 Выводы по Главе 3.....	77
Глава 4 Влияние термического отжига в интервале температур 400–700 °С на микроструктуру и остаточные механические напряжения в слоях МС с ОТБ	79

4.1 Температурная зависимость средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама	79
4.2 Изменение микроструктуры МС во время термического отжига	85
4.3 Экспериментальное определение коэффициента зернограницной диффузии меди в слоях вольфрама	94
4.3.1 Схема эксперимента и диффузионная модель.....	94
4.3.2 Экспериментальные результаты	98
4.4 Выводы по Главе 4	106
Глава 5 Дegrадация слоистой микроструктуры МС с ОТБ и формирование нанокompозита (НК).....	108
5.1 Влияние термического отжига при температуре 800 °С на объемную микроструктуру МС.....	108
5.2 Обоснование «сдвига» процесса деградации МС в область высоких температур	114
5.3 Выводы по Главе 5	119
Глава 6 Влияние термической обработки на микроструктуру МС с ДТБ	121
6.1 Микроструктура МС и средние значения остаточных механических напряжений в слоях после отжига в интервале температур 400–600 °С	121
6.2 Анализ распределения упругих деформаций по толщине МС с помощью метода РД.....	124
6.3 Разрушение слоистой микроструктуры МС и формирование НК.....	135
6.4 Выводы по Главе 6.....	138
Заключение	140
Публикации по теме диссертации	142
Список сокращений и условных обозначений	143
Список использованных источников	144

Введение

На протяжении последних десятилетий в рамках науки о создании новых материалов активно проводятся исследования по разработке наноструктурированных материалов. Главенствующую роль в появлении уникальных физических и химических свойств в таких материалах играет структура внутренних границ раздела, таких как границы зерен и межфазные границы раздела. К подобным свойствам, например, можно отнести высокие механические характеристики мелкозернистых материалов в сравнении с традиционными, в которых на первый план выходят именно объемные свойства фаз. Одним из наиболее распространенных типов наноматериалов являются тонкие пленки. В буквальном смысле слова, пленки представляют собой атомные слои некоторого материала, которые наносятся на поверхность объемного материала (подложки) с целью придания ему требуемых физических или химических характеристик. Понятие «тонкие», как правило, распространяется на толщины в интервале от нескольких атомных слоев до единиц микрометров. Помимо варьирования толщины, возможно изготовление пленок с заданной объемной микроструктурой, в частности, с заданной зеренной структурой, где в зависимости от параметров роста размер зерен может быть уменьшен вплоть до единиц нанометров. Более того, помимо изменения размеров зерен в пленке, возможно создание определенных типов границ зерен и их пространственных конфигураций (так называемая инженерия границ зёрен). В качестве дополнительной степени свободы для придания уникальных свойств возможно создание составной объемной микроструктуры, которая состоит из нескольких пленок различных фаз, уложенных определенным образом вдоль нормали к поверхности подложки. Такая структура будет являться многослойной.

Широкое распространение имеют многослойные структуры (МС) на основе чередующихся слоев двух фаз (бислоев), где наибольший интерес вызывают МС с толщинами слоев в интервале от единиц до нескольких десятков нанометров. К настоящему моменту весомая доля работ, касающихся исследования МС,

относятся к структурам, состоящим из чередующихся слоев (кристаллических или аморфных) фаз чистых металлов. По характеру взаимодействия компонент металлические МС можно условно разделить на три класса: системы с полной нерастворимостью компонент друг в друге (например, Cu/W, Cu/Mo), системы с частичной растворимостью компонент (при температурах > 500 °С; например, Cr/W, Cu/Co), системы с полной растворимостью компонент в широком интервале температур (например, Mo/W). Подавляющее количество исследований МС посвящено изучению гигантского магниторезистивного эффекта, открытого в 1989 г. в МС системы Fe/Cr. Также можно выделить большое число исследовательских работ, в которых изучаются оптические свойства МС. Это связано с тем, что чередование наноразмерных слоев позволяет добиться эффективного отражения излучения с длинами волн в рентгеновской и ультрафиолетовой областях спектра. Поэтому МС некоторых металлических систем элементов быстро нашли свое применение в качестве зеркал. Не последнее место занимают и исследования уникальных механических свойств МС. Они обладают, например, повышенными модулями упругости, твердости и предела текучести, где на первый план выходят МС металлических систем. Первые исследования механических свойств таких МС начались еще в конце 1980-х гг. К настоящему моменту, наряду с большим количеством экспериментальных результатов, разработаны математические модели, предсказывающие появление высоких значений модулей текучести и твердости, широко изучены особенности взаимодействия дислокаций с межфазными границами раздела (границами между слоями). В последние годы появляется все больше работ, посвященных использованию МС металлических систем в качестве радиационно-стойких покрытий, где межфазные границы раздела служат в качестве стоков для радиационных дефектов.

Однако, несмотря на превосходные физические свойства изготовленных МС, в них может происходить дестабилизация созданной слоистой микроструктуры. Наибольший интерес вызывает стабильность МС металлических систем элементов с полной нерастворимостью компонент друг в друге, которые могут находить практическое применение при эксплуатации в условиях высоких температур.

Объемная микроструктура МС состоит из большого числа внутренних границ раздела, которые, собственно, и служат источником уникальных свойств таких наноматериалов. Однако, подобная микроструктура далека от термодинамически равновесного состояния, так как система, несомненно, стремится уменьшить избыточную поверхностную энергию. Ключевым процессом, который приводит к деградации слоистой микроструктуры, является твердофазное «смачивание». Этот процесс основывается на изменении геометрии стыков границ раздела в сторону уменьшения избыточной энергии в соответствии с величинами поверхностных энергий этих самых границ. Это приводит к формированию канавок на границах зерен одной фазы, «смоченных» второй твердой фазой. При этом канавки будут постепенно углубляться внутрь границ зерен (объема слоя), причем кинетика процесса будет экспоненциально ускоряться с ростом температуры. Дополнительно, процесс смачивания может тесно переплетаться с релаксацией остаточных механических напряжений, которые часто наблюдаются в слоях МС. Таким образом, изучение этих процессов является необходимым шагом для разработки способов по контролю за устойчивостью структуры чередующихся слоев.

Высокий интерес исследователи проявляют к МС системы Cu/W в связи с полным отсутствием взаимной растворимости компонент вплоть до температуры плавления меди и крайне малыми коэффициентами объемной гетеродиффузии. При этом МС системы Cu/W обладают высоким механическим характеристиками и радиационной стойкостью, а путем изменения толщин слоев меди можно в широких пределах изменять еще и электро- и теплопроводность структуры. Помимо потенциального применения в качестве радиационно-стойких покрытий, сравнительно недавно МС системы Cu/W были опробованы в достаточно нетривиальном своем приложении: они использовались в качестве твердофазных припоев, где путем правильно подобранной комбинации толщин слоев меди и вольфрама возможно соединять материалы с сильно различающимися коэффициентами термического расширения при сохранении высоких механических характеристик припоя. Поверхностные энергии наблюдаемых

границ зерен в вольфраме и меди, а также энергии их межфазных границ раздела, различаются значительно. Это несомненно должно приводить к дестабилизации слоистой микроструктуры и ее постепенной деградации во время термического отжига. Таким образом, детальное изучение особенностей процесса деградации необходимо для расширения области применения МС данной системы элементов.

Цель работы – экспериментально изучить влияние толщин чередующихся наноразмерных слоев меди и вольфрама, а также характера их расположения в объеме МС на термическую эволюцию остаточных механических напряжений в слоях и процесс термической деградации МС системы Cu/W.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- 1) Формирование МС системы Cu/W с различными толщинами слоев меди и вольфрама в бислоях и различными комбинациями этих бислоев в объеме МС. Исследование состояния их микроструктуры и величины остаточных механических напряжений в слоях после изготовления;
- 2) Сравнительный анализ особенностей процесса релаксации остаточных механических напряжений в изготовленных образцах МС во время отжига в интервале температур 400–600 °С;
- 3) Сравнительный анализ особенностей термической деградации слоистой микроструктуры изготовленных образцов МС во время отжига при температуре 800 °С.

Научная новизна:

- 1) Экспериментально обнаружено, что значения остаточных механических напряжений в изготовленных МС зависят от толщин слоев меди и вольфрама. Впервые экспериментально получено значение силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110), и определена ее зависимость от температуры отжига в МС системы Cu/W. Обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений, который действует одинаково на все бислои и связан с воздействием подложки на МС;

2) Экспериментально обнаружено, что количество медных кристаллитов, которые появляются на поверхности МС после отжига, зависит от толщины слоев меди и вольфрама в бислоях, а также способа уложения бислоев в объеме МС, если комбинируются бислои различного типа. С началом деградации кристаллиты исчезают и атомы меди диффундируют обратно в объем МС;

3) Экспериментально обнаружено, что с ростом температуры отжига (при фиксированной его длительности) величина силы, создаваемой межфазными границами раздела $\text{Cu}(111)/\text{W}(110)$, линейным образом уменьшается до нулевого значения;

4) Экспериментально установлено, что формирование нанокompозита (НК) сопровождается появлением пустот в его объеме, а объемная микроструктура НК зависит от толщин слоев меди и вольфрама в бислоях. Обнаружено, что термическая деградация МС с комбинацией разных типов бислоев приводит к появлению НК с составной микроструктурой;

5) С помощью *in situ* анализа методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) впервые экспериментально определена температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии меди в вольфраме в МС системы Cu/W ;

6) Разработаны методики экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС и распределения упругой деформации по глубине в традиционных тонких пленках. Впервые экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама по глубине МС системы Cu/W .

Теоретическая и практическая значимость:

1) Выявлено, что интенсивность оттока меди поддается контролю через подбор комбинации толщин слоев меди и вольфрама, что может найти свое применение в области создания твердофазных припоев на основе МС системы Cu/W ;

2) Процесс высокотемпературной термической деградации МС системы Cu/W можно рассматривать как новый метод изготовления НК данной системы

элементов. Комбинация толщин слоев меди и вольфрама в объеме МС определяет объемную микроструктуру НК, что дает инструмент для получения материала с желаемыми физическими свойствами;

3) Полученная экспериментально температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии меди в вольфраме может быть использована для расчета кинетики диффузионных процессов в наноматериалах данной системы элементов;

4) Разработаны методики экспериментального анализа распределения упругой деформации по глубине в тонких пленках и МС;

5) Обнаружено, что величина силы, создаваемой межфазными границами раздела, может оказывать определяющее влияние на конечную величину остаточных механических напряжений в слоях, а также изменяться в процессе отжига.

Методы исследования.

Для формирования образцов МС применялся метод магнетронного распыления мишени. Исследование микроструктуры сформированных и отожжённых образцов производилось с помощью методов оже-электронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

1) Экспериментально установлено, что величины остаточных механических напряжений в слоях МС системы Cu/W определяются толщинами слоев меди и вольфрама, однако всегда имеют сжимающий характер. Впервые экспериментально получено значение величины силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110): $11,25 \pm 0,56$ Дж/м². Экспериментально обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений с величиной $0,84 \pm 0,13$ ГПа, который действует одинаково на все бислои МС и, вероятно, связан с воздействием подложки на МС;

2) Показано, что процесс релаксации остаточных механических напряжений сопровождается оттоком атомов меди из объема МС. В образцах МС с одним типом бислоев количество медных кристаллитов зависит от толщины слоев меди и вольфрама. В образцах МС с двумя типами бислоев интенсивность оттока зависит от характера укладки бислоев в объеме МС: бислои со слоями меди большей толщины у поверхности МС приводят к более интенсивному оттоку атомов меди;

3) Экспериментально установлено, что после отжига при температурах 700–800 °С (длительность 100 мин) наблюдается деградация слоистой микроструктуры МС и формирование микроструктуры нанокompозита (НК). Деградация МС с двумя типами бислоев приводит к появлению НК с составной объемной микроструктурой, повторяющей расположение бислоев в изначальной МС. Обнаружено, что формирование НК сопровождается появлением пустот в его объеме. Развитость структуры пустот определяется соотношением толщин слоев меди и вольфрама в первоначальной МС.

4) Разработана методика экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС. Экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама в МС с двумя типами бислоев. Вид распределения упругой деформации (механических напряжений) в бислоях оказывает влияние на интенсивность оттока атомов меди во время высокотемпературного отжига МС.

Достоверность полученных результатов.

Использование современных методов исследования (сканирующая электронная микроскопия, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия, оже-электронная спектроскопия, рентгеновская дифракция) позволило получить надежные экспериментальные данные о термической эволюции микроструктуре изученных образцов МС. Все измерения производились с использованием аттестованного экспериментального оборудования. Полученные экспериментальные результаты не противоречат литературным данным, которые

относятся к изучению схожих физических процессов в подобных объектах исследования (МС других металлических систем элементов).

Результаты диссертационной работы были получены в ходе выполнения работ, поддержанных грантами: № 19-33-90125 Российского фонда фундаментальных исследований, № 612552 EU FP7-PEOPLE-2013-IRSES Project EXMONAN – Experimental investigation and modelling of nanoscale solid state reactions with high technological impact.

Вклад автора.

Представленные в диссертации результаты получены автором лично или при его определяющем участии. Автор лично занимался постановкой и реализацией экспериментов: анализ величины остаточных механических напряжений в слоях, исследования кристаллографической текстуры и получение $\theta/2\theta$ -спектров с помощью метода рентгеновской дифракции, изучение поверхностной и объемной микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии, химический анализ поверхности отожженных образцов и *in situ* анализ кинетики зернограницной диффузии методом оже-электронной спектроскопии. Автор принимал непосредственное участие в экспериментальном анализе методом рентгеновской дифракции, данные которого были в дальнейшем использованы для определения формы профилей распределения деформации вольфрама по глубине МС. Автор самостоятельно анализировал полученные экспериментальные данные, определял итоговые выводы, занимался опубликованием научных результатов и их представлением на научных конференциях.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: XVI International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (2019, Париж), «Актуальные проблемы прочности» LXI Международная конференция, посвященная 90-летию профессора М.А. Криштала

(Тольятти, 2019), The 6th International Symposium BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to innovations BNM-2019 (2019, Уфа), XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН (2019, Москва), Двенадцатое ежегодное заседание Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (2019, Черноголовка), Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона химических элементов (2019, Москва), VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2019, Москва), 36th SAOG Meeting (2020, Фрибург), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (2020, Москва), Тринадцатое ежегодное заседание Научного Совета по физике конденсированных сред при отделении физических наук РАН и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред» (2020, Черноголовка); Вторая Международная Конференция ФКС-2021 «Физика конденсированных состояний», посвященная 90-летию со дня рождения академика Ю.А. Осипьяна (2021, Черноголовка).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 7 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 148 наименований, изложена на 159 страницах, содержит 70 рисунков и 6 таблиц.

Глава 1 Аналитический обзор литературы

Как было отмечено во введении, в основе большого интереса к МС металлических систем элементов лежат исключительные физические свойства, которые, однако, способны утрачиваться из-за деградации слоистой микроструктуры МС, возникающей при воздействии высоких температур. Вначале в данной главе кратко рассматриваются основные физические свойства МС металлических систем элементов. После этого приводятся основные исследования касательно термической деградации МС металлических систем с малой растворимостью компонентов друг в друге: детальное изучение смачивания границ раздела в чередующихся слоях чистых металлов. В последней части данной главы приводятся непосредственно современные исследования термической деградации в МС системы Cu/W, опубликованные к началу диссертационной работы.

1.1 Особенности физических свойств МС металлических систем элементов

1.1.1 Механические свойства

При рассмотрении физических свойств металлических МС на первый план выходят повышенные предел текучести и твердость (при измерениях твердость МС принимается в 2,7 раза больше предела текучести σ_m [1]). Подобный рост был экспериментально обнаружен в МС ряда систем элементов, например, Cu/Nb [1,2], Cu/V [3], Al/Nb [3], Cu/Cr [3], Cu/Co [4], Cu/W [5], Cu/Ni [6,7], Cu/Ag [7], Cu/Ta [8], Ag/Co [9], Mg/Ti [10]. На рисунке 1.1 представлены зависимости твердости от толщины слоев в МС систем элементов Cu/V, Al/Nb, Cu/Cr, Cu/Nb, Cu/Ag, Cu/Ni, Cu/W, Mg/Ti. Во всех случаях с уменьшением толщины слоев наблюдается рост твердости (предела упругости), который впоследствии достигает насыщения: во всех МС значения твердости возрастают примерно в 2–3 раза. Такая зависимость связана с изменением механизма деформации (при низких температурах) по мере уменьшения толщины слоев, что схематически представлено на рисунке 1.2.

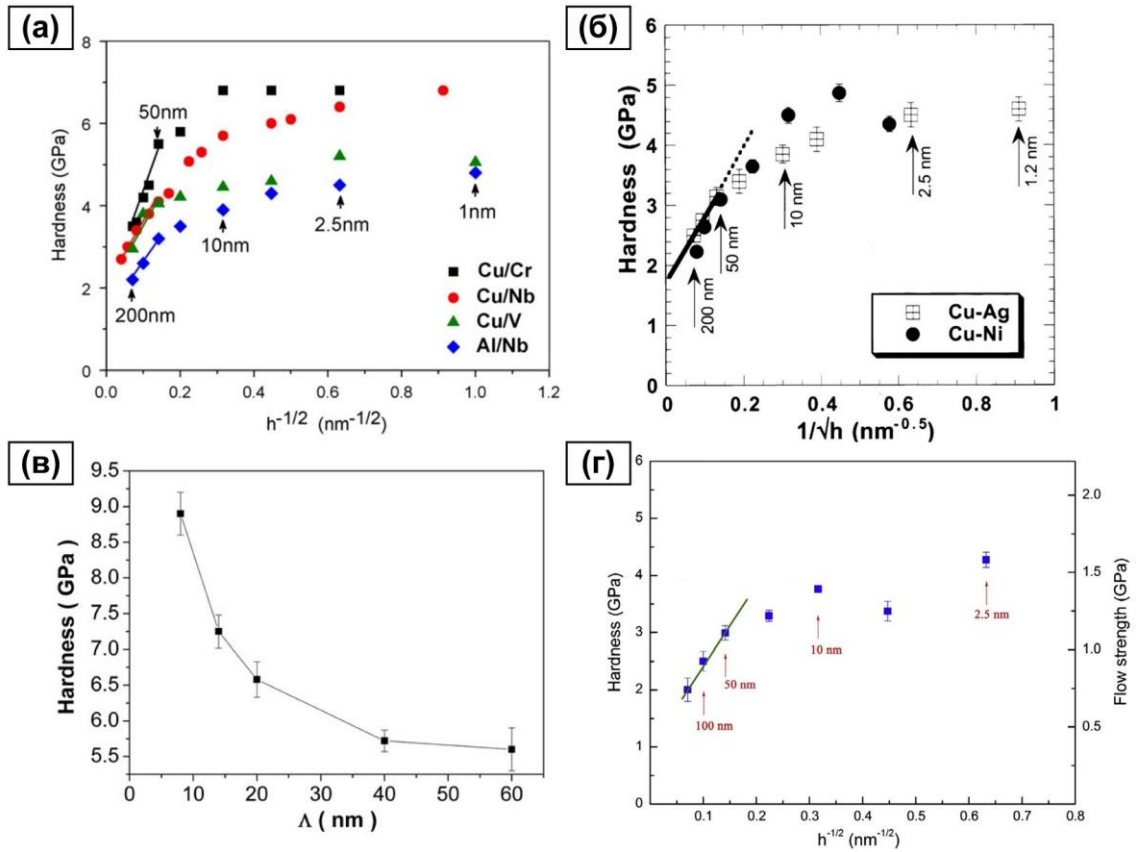


Рисунок 1.1 – Зависимость твердости от толщины слоев в МС систем Cu/Cr [3], Cu/Nb [3], Cu/V [3], Al/Nb [3] (а); Cu/Ag [7], Cu/Ni [7] (б); Cu/W [5] (в); Mg/Ti [10] (г)

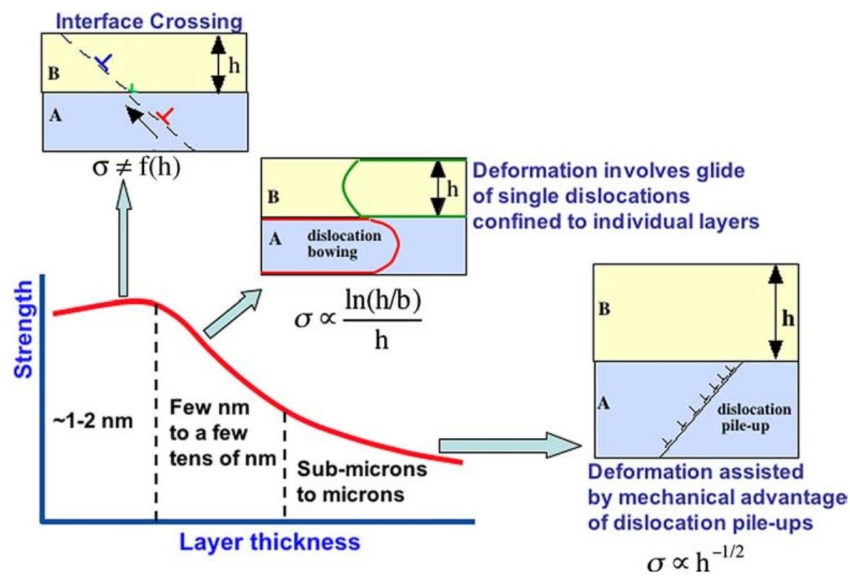


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение зависимости предела текучести МС от механизма пластической деформации [1]

При толщинах слоев $h > 50$ нм предел текучести определяется традиционным соотношением Холла-Петча $\sigma_m \sim h^{-0.5}$, т.е. пластическая деформация происходит за счет появления скоплений дислокаций у межфазных границ раздела, где возрастающее значение напряжений у границы раздела приводит к возникновению пластической деформации в смежном слое [11]. На рисунке 1.1г в области относительно больших толщин слоев значения твердости хорошо аппроксимируются линейной зависимостью $\sigma_m \sim h^{-0.5}$, что подтверждает накопление дислокаций у межфазных границ раздела.

При дальнейшем уменьшении толщины слоев значения предела текучести начинают отклоняться от линейной зависимости. В более тонких слоях скопления дислокаций перестают формироваться из-за возрастающих механических напряжений, действующих обратно на источник дислокаций. В этом случае причиной роста пластической деформации является скольжение единичных дислокаций (дислокационных петель) в объеме слоев. Впервые механизм был подробно описан в работе [12]. Зарождающиеся дислокации не проходят мгновенно через межфазную границу раздела в соседний слой, а скользят параллельно ей в соответствии с механизмом Оруэна, оставляя за собой дислокации несоответствия на межфазной границе раздела. В некоторый момент времени дислокация переходит в соседний слой через межфазную границу раздела и продолжает скользить в его объеме. Предел текучести зависит от толщины слоев как $\sigma_m \sim \ln(h/b)/h$, где b – вектор Бюргерса дислокации. В последствии в работе [1] авторы дополнили модель, добавив в рассмотрение влияние механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела, а также взаимодействие скользящей дислокации с дислокациями несоответствия. В работе [13] авторы экспериментально (с помощью просвечивающей электронной микроскопии) наблюдали движение дислокационных петель *in situ* в образце МС системы Cu/Nb. На рисунке 1.3 представлены изображения дислокации, движущейся в слое меди, при приложении и снятии нагрузки. При приложении нагрузки дислокация начинает движение (показано стрелкой) в левую сторону

относительно начального положения, а при снятии нагрузки стремится вернуться в первоначальное положение.

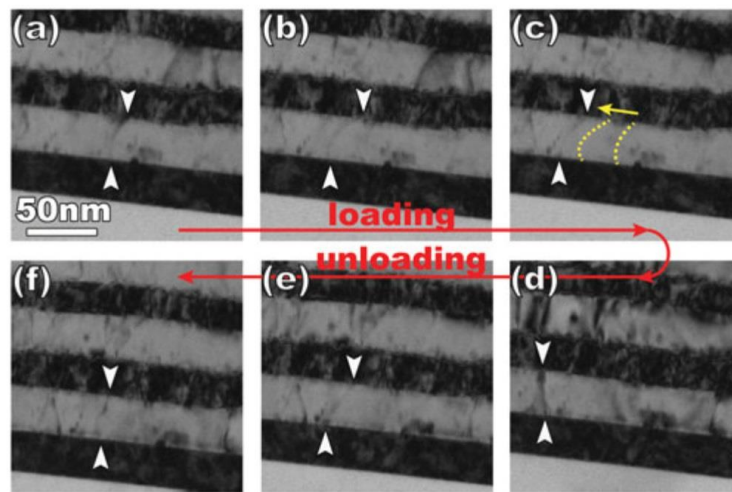


Рисунок 1.3 – Движение дислокации в слое меди в МС системы Cu/Nb при приложении и снятии нагрузки [13]

В конце концов, когда толщина слоев достигает единиц нанометров, пластическая деформация МС определяется прохождением отдельных дислокаций через межфазные границы раздела. Этот механизм соответствует области насыщения $\sigma_m (h^{-0.5})$ на рисунке 1.1. Механические напряжения необходимые, чтобы дислокация переместилась через межфазную границу раздела, зависят от структуры этой границы. В работе [11] авторы разделили границы на проницаемые и непроницаемые. Проницаемыми границами являются те, которые формируются между материалами со схожей кристаллической структурой (и близкими межплоскостными расстояниями). Это означает, что при переходе через такую межфазную границу положения плоскостей и направлений скольжения изменяются слабо. Основной барьер, препятствующий перемещению дислокации, данного типа границ раздела определяется наличием механических напряжений когерентности. Непроницаемые межфазные границы раздела характеризуются значительным различием кристаллических структур смежных фаз, т.е. плоскостей и направлений скольжения. Поэтому дислокации не могут свободно перемещаться через границу, а требуется формирование новой дислокации в соседнем слое.

Таким образом, граница сама по себе является барьером для скольжения дислокаций, причем величина такого барьера гораздо выше, чем для проницаемой границы. Основная причина – это низкие значения сдвиговых напряжений, которые вызывают сдвиговую пластическую деформацию границы раздела [11]. Это приводит к тому, что приближающаяся дислокация приводит к деформации границы раздела, что в свою очередь создает силу, притягивающую дислокацию, ядро которой в конечном итоге поглощается этой самой границей раздела [11,14–18]. Поэтому для продолжения деформации необходимо, чтобы дислокация заново зародилась в соседнем слое.

В МС металлических систем элементов с уменьшением толщины слоев также наблюдается рост модулей упругости. Впервые данный эффект был обнаружен в 1977 г. в МС системы Au/Ni, где при уменьшении толщины бислоев (сумма толщин слоев каждой из фаз, повторяющихся в пространстве) в область ≤ 2 нм модуль упругости возрастает приблизительно в три раза, с 200 ГПа до 600 ГПа (рисунок 1.4а) [19]. В дальнейшем, подобный рост модулей упругости был обнаружен в МС других систем элементов: Cu/Nb (рисунок 1.4б) [2,20], Ag/Nb (рисунок 1.4в) [21], Cu/W (рисунок 1.4г) [5], Ag/Pd [22]. В работах [23–25] показано, что подобный рост связан с нелинейными членами в выражении для модуля упругости, которые возникают из-за высоких значений механических напряжений в объеме слоев, создаваемых межфазными границами раздела (а для случая тонких пленок – свободной поверхностью).

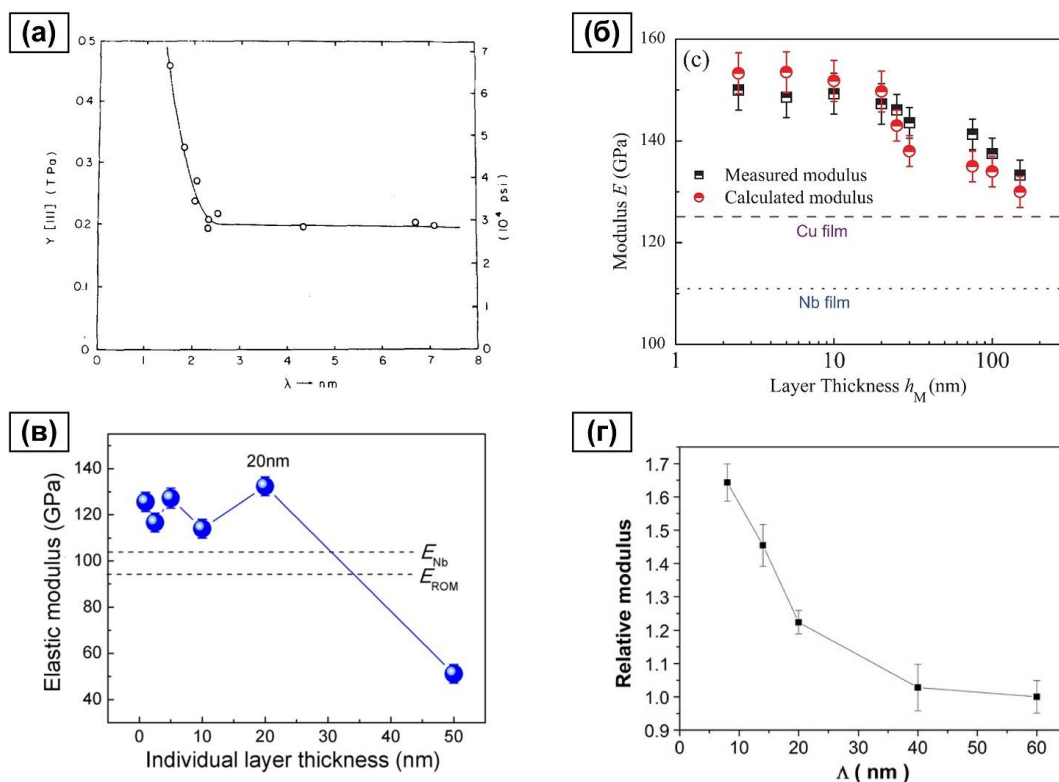


Рисунок 1.4 – Зависимость модуля упругости $E/(1-\nu)$ (E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона) от толщины слоев МС системы Au/Ni [19] (а); зависимость модуля Юнга от толщины слоев МС системы Cu/Nb [2] (б) и Ag/Nb [21] (в); зависимость относительного значения модуля Юнга с уменьшением толщины слоев МС системы Cu/W (максимальное значение $E = 227,7$ ГПа) [5] (г)

1.1.2 Оптические свойства

Наличие большего числа межфазных границ раздела является ключом к использованию МС в качестве зеркал для мягкого рентгеновского излучения и излучения ультрафиолетовой части спектра. Одним из главных преимуществ МС по сравнению с традиционными тонкими пленками является высокая эффективность отражения при нормальном падении пучка. При этом, изменяя толщину слоев можно модифицировать длину волны для пика отражения [26]. Вместе с тем, металлические МС могут использоваться и в качестве зеркал для отражения нейтронов [27–29]. В таблице 1.1 представлены коэффициенты отражения определенных длин волн рентгеновского и ультрафиолетового

диапазонов МС некоторых систем элементов при направлении падения первичного пучка излучения, близком к нормальному (80–90°).

Таблица 1.1 – Значения коэффициентов отражения для излучения в рентгеновском и ультрафиолетовом диапазонах

Система элементов	Длина волны, нм	Коэффициент отражения, %	Ссылка на источник
Co/Mg	30,4	40,3	[30]
Mo/Al	18,5	33,5	[31]
Ru/Y	9,34	33,4	[32]
Mo/Sr	10,5	48,3	[33]
	9,4	40,8	
Mo/Be	11,3	70,2	[34]
Mo/Y	11,5	34,0	[35]
V/Sc	3,1	18,4	[36]
Zr/Mg	30,4	30,6	[37]
Ir/Si	30,0	24,0	[38]
Cr/Sc/Mo	4,0	27,4	[39]
Al/Zr	17,2	50,0	[40]
Cr/Sc	3,1	17,3	[41]

Отражающие свойства МС зависят не только от выбора элементов, но и от характеристик межфазных границ раздела и механических напряжений в слоях [42]. В работе [34] было показано, что возрастание шероховатости межфазных границ раздела в МС системы молибден-кремний приводит к уменьшению величины коэффициента отражения. Шероховатость существенно влияет на величину коэффициента отражения нейтронов [43]. Помимо шероховатости, возможно «размытие» межфазных границ раздела из-за взаимной диффузии атомов

смежных слоев, что приводит к росту поглощения излучения [44]. Для того, чтобы избежать диффузионных процессов между основными слоями, вводятся барьерные слои [45,46]. Другой вариант был предложен авторами в работе [47]: путем добавления малой концентрации атомов азота, им удалось значительно понизить взаимную диффузию компонент в МС системы Pd/Y и достичь высоких значений коэффициента поглощения $\sim 30\%$ (9,3 нм). Аналогичный подход использовался для МС системы Cr/Sc [48]. К сдвигу длины волны отражения могут приводить остаточные механические напряжения в слоях [26].

1.1.3 Магнитные свойства

МС ряда систем элементов обладают гигантским магниторезистивным эффектом (изменение электросопротивления в приложенном магнитном поле). Термин «гигантский» обозначает существенно большее изменение электросопротивления в сравнении с традиционным анизотропным магнетосопротивлением. Впервые данный эффект был обнаружен в трехслойной пленке Fe-Cr-Fe [49], а позднее и в МС системы Fe/Cr [50]. На рисунке 1.5 представлена полученная авторами зависимость электросопротивления от величины напряженности магнитного поля в МС системы Fe/Cr при температуре 4,2 К: с ростом напряженности магнитного поля наблюдается уменьшение электросопротивления до 50 % в зависимости от толщины слоев хрома. Все МС с гигантским магниторезистивным эффектом состоят из чередующихся слоев магнитной и немагнитной фаз. Когда магнитные моменты в ближайших слоях магнитной фазы антипараллельны, возникает рост рассеяния электронов, что в свою очередь приводит к увеличению сопротивления пленки. После открытия в МС системы Fe/Cr, гигантский магниторезистивный эффект был обнаружен в МС других систем элементов, например, Cu/Co [51,52], Co/Ag [53], Co/Au [54], Co/Ru [55], Ni/Cu [56], Fe/Cu [57], Fe/Mo [58]. В таблице 1.2 приведены некоторые из опубликованных значений величины магнетосопротивления в МС различных систем элементов.

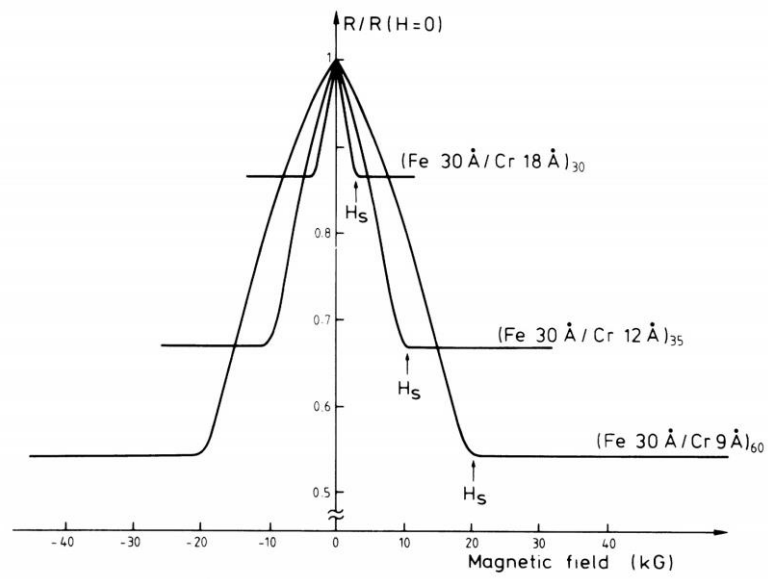


Рисунок 1.5 — Зависимость величины электросопротивления от величины напряжённости магнитного поля в МС системы Fe/Cr (при температуре 4,2 К) [50]

Таблица 1.2 – Значения величины магнетосопротивления в МС некоторых систем элементов

Система элементов	Величина магнетосопротивления ($R_{H=0}-R_H$)/ R_H , %	Температура, К	Толщина слоев, нм	Ссылка на источник
Cu/Co	78,0 ^{MP}	4,2	$h_{Cu} = 0,9$	[51]
	48,0 ^{MP}	296	$h_{Co} = 1,5$	
	17,5 ^{ЭО}	296	$h_{Cu} = 3,2$ $h_{Co} = 2,0$	[52]
	11,0 ^{ЭО}		$h_{Cu} = 0,9$ $h_{Co} = 2,0$	
Co/Ag	30 ^{МЛЭ}	77	$h_{Co} = 0,6$ $h_{Ag} = 1,0$	[53]
	16 ^{МЛЭ}	296	$h_{Co} = 0,6$ $h_{Ag} = 1,0$	
Ni/Cu	1,4 ^{ЭО}	296	$h_{Ni} = 1,5$ $h_{Cu} = 0,7$	[56]
Fe/Mo	1,5 ^{MP}	4,2	$h_{Fe} = 2,5$ $h_{Mo} = 1,2$	[58]
Co/Ru	0,33 ^{ЭО}	4,2	$h_{Co} = 3,5$	[55]
	0,07 ^{ЭО}	300	$h_{Ru} = 1,2$	

MP – магнетронное распыление мишени

ЭО – электроосаждение

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

Наибольшее количество работ посвящено системе Cu/Co, в МС которой и обнаружены наибольшие значения магнетосопротивления, в т.ч. при комнатной температуре. При этом большие значения были обнаружены только в МС, полученных методом магнетронного распыления мишени, тогда как в образцах МС, сформированных методом электроосаждения, значения магнетосопротивления в несколько раз меньше (таблица 1.2). Это означает, что метод формирования оказывает непосредственное влияние на наблюдаемую величину магнетосопротивления. Однако, в первую очередь, значения

магнетосопротивления зависят от толщины слоев немагнитной фазы. На рисунке 1.6 представлены зависимости величины магнетосопротивления от толщины слоев немагнитной фазы в МС систем Cu/Co и Co/Ag. Зависимость имеет осциллирующий характер, что связано с изменением ферромагнитного на антиферромагнитное упорядочение спинов в слоях магнитной фазы. Помимо метода формирования и толщины слоев, на величину магнетосопротивления могут влиять шероховатость межфазных границ раздела и наличие дефектов кристаллической структуры [59].

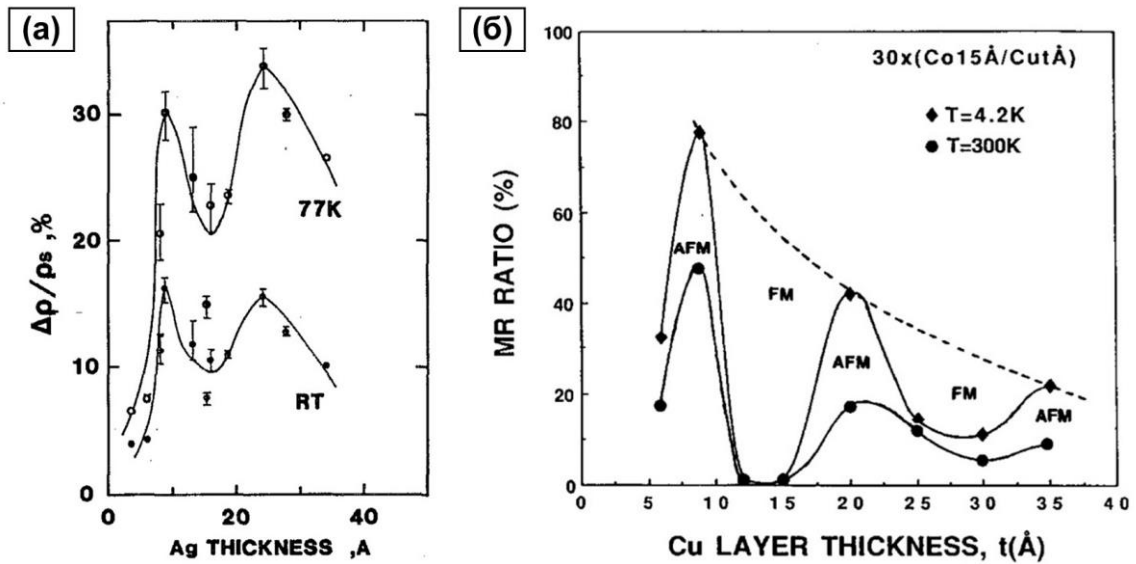


Рисунок 1.6 – Зависимость величины магнетосопротивления от толщины слоев серебра в МС системы Co/Ag [53] (a) и толщины слоев меди в МС системы Cu/Co [51] (б)

1.1.4 Радиационная стойкость

Благодаря большому количеству внутренних границ раздела, прежде всего межфазных границ раздела, МС показывают повышенную стойкость к радиационному воздействию. В большинстве опубликованных работ изучалось влияние на микроструктуру МС облучения ионами гелия. При попадании ионов гелия в МС, они образуют крупные частицы («гелиевые пузыри») в слоях, и впоследствии стягивают к себе избыточные вакансии [60]. На рисунке 1.7

представлено изображение «гелиевых пузырей» в слоях меди в подверженных облучению МС системы Cu/Mo. Межфазные границы раздела выступают в качестве стоков для радиационных дефектов.

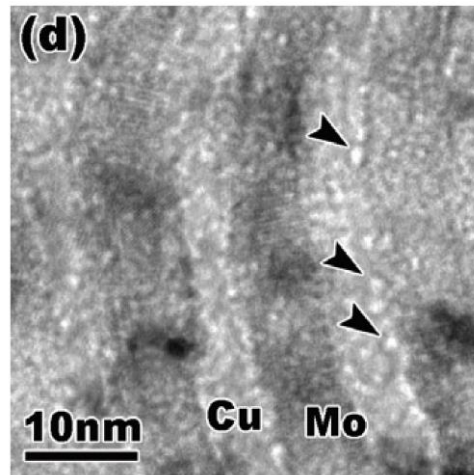


Рисунок 1.7 – «Гелиевые пузыри» в МС системы Cu/Mo [61]

Эффективность стока зависит от типа границы раздела: когерентная или некогерентная. Обычно, некогерентной называют границу раздела, которая содержит большое количество дислокаций несоответствия, а когерентной, наоборот, границу с малым их количеством. Между тем, как правило, выбирают слои таких фаз, которые не образуют твердых растворов во всем интервале концентраций, чтобы избежать размывания границ раздела [62]. Некогерентные границы раздела могут агрегировать большее количество атомов гелия, которые образуют локальные смачивающие прослойки толщиной в два атомных слоя [63]. С ростом количества атомов прослойка расширяется вдоль межфазной границы раздела. Однако, такая геометрия стабильна до толщины прослойки порядка 20 атомов, после чего она будет принимать сферическую форму [64]. При этом существует некоторая критическая концентрация атомов гелия, до которой атомы распределяются по границе раздела и появления «гелиевых пузырей» в объеме слоев не происходит [65]. Эта величина непосредственно связана с количеством дислокаций несоответствия на межфазной границе раздела [62]. В работе [66] значение критической концентрации было экспериментально получено для МС

системы Cu/Nb: $8,5 \pm 2,5$ ат/нм², где количество атомов отнесено к единице площади межфазной границы раздела.

Эффективность захвата дефектов когерентными границами раздела гораздо ниже, чем некогерентными. Однако, МС систем с такими границами раздела также способны показывать относительно высокую радиационную стойкость. В работе [67] авторы обнаружили, что «гелиевые пузыри» выстраиваются вдоль границы раздела в МС системы Cu/Co. Такой процесс может быть связан с воздействием механических напряжений когеренции и формированием локальных некогерентностей границы раздела первичными дефектами, которые в дальнейшем действуют как стоки для новых дефектов [62].

К настоящему моменту повышенная радиационная стойкость изучена в МС ряда систем элементов (с некогерентными межфазными границами раздела): Cu/Nb [65], Cu/V [68], Cu/Mo [61], Cu/W [69], Cu/Fe [70], Ag/Ni [71], Ni/Fe [72]. Таким образом, МС металлических систем элементов представляют собой перспективный класс материалов для использования в качестве радиационно-стойких покрытий.

1.2 Изменение микроструктуры МС металлических систем элементов под воздействием высоких температур

Уникальные физические свойства МС определяются непосредственно чередованием слоев разных фаз, поэтому сохранение слоистой структуры является ключевой задачей для поддержания искомых свойств материала. Далее будут рассматриваться МС металлических систем элементов, в которых компоненты либо полностью нерастворимы друг в друге, либо присутствует ограниченная растворимость. Безусловно, первостепенным фактором, влияющим на микроструктуру МС, является температурное воздействие. На рисунке 1.8а представлено изображение сечения объема МС системы Ag/Ni (толщины слоев ~ 1 мкм) после отжига при температуре 500 °С в течение 24 ч [73]. На увеличенном изображении можно видеть небольшую канавку с большим углом смачивания вдоль границы зерен никеля. На рисунке 1.8б представлено изображение того же

самого образца МС, но после отжига при температуре 600 °С в течение 72 ч: в этом случае границы зерен исчезают, заменяясь прослойкой фазы серебра, создавая разрывы в слоях никеля. На рисунках 1.8в-г представлены изображения МС систем элементов Ag/Fe и Co/Cu, в которых после отжига наблюдались подобные разрывы слоев одной из фаз [74].

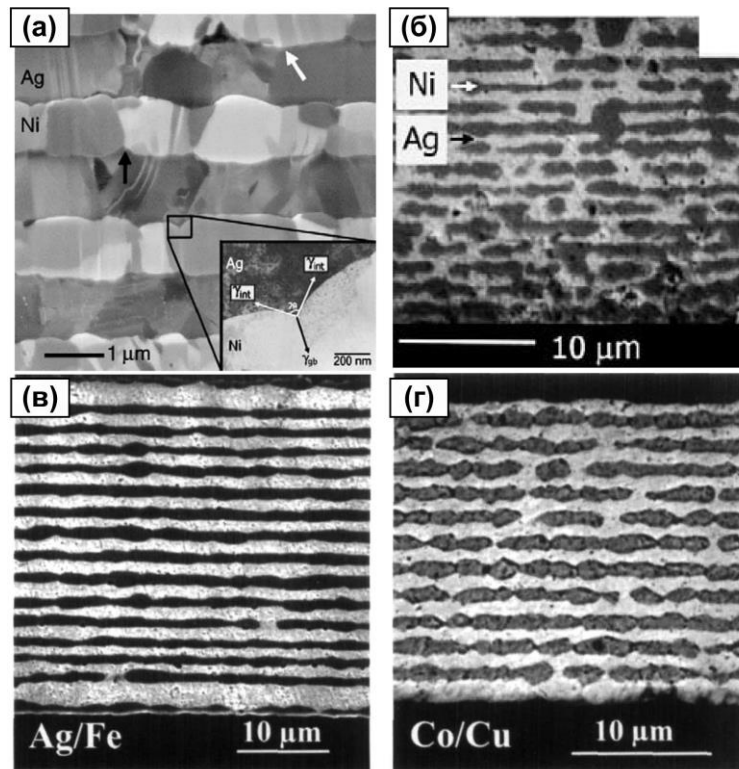


Рисунок 1.8 – Твердофазное смачивание границ зерен никеля в МС системы Ag/Ni после отжига при температуре 500 °С в течение 24 ч (а) и появление разрывов слоев при температуре 600 °С в течение 72 ч (б) [73]; разрывы слоев при смачивании границ зерен в МС систем элементов Ag/Fe (в) и Co/Cu (г) [74]

Подавляющее большинство МС металлических систем состоит из поликристаллических слоев с той или иной степенью текстурированности, поэтому взаимодействие между слоями первым делом зависит от отношения поверхностных энергий границ зерен ($\gamma_{ГЗ}$) и межфазных границ раздела ($\gamma_{МГЗ}$), т.е. имеет место твердофазное смачивание. Контактный угол смачивания ϕ , который определяет форму канавок, образующихся у стыка границы зерен и слоя

смачивающей фазы, определяется соотношением поверхностных энергий (уравнение Юнга):

$$\cos(\varphi/2) = \frac{\gamma_{ГЗ}}{2\gamma_{МГЗ}}, \quad (1.1)$$

Высокая величина отношения $\gamma_{ГЗ}/2\gamma_{МГЗ}$ будет приводить к малым углам смачивания φ . Максимальное значение отношения равно 1 и соответствует нулевому углу смачивания $\varphi = 0^\circ$, т.е. реализуется полное смачивание. Углы больше 0° соответствуют частичному (неполному) смачиванию. С ростом температуры величина поверхностной энергии как правило уменьшается [75], что может приводить к изменению угла смачивания. На рисунке 1.9 представлены возможные схемы смачивания в МС [76]. Когда границы зерен соседних слоев не совпадают (рисунок 1.9а), наблюдается твердофазное смачивание границ зерен в каждом из слоев, где углы смачивания определяются уравнением Юнга, а массоперенос атомов происходит вдоль межфазной границы раздела. Наиболее глубокие канавки будут наблюдаться в слоях с большей поверхностной энергией границ зерен. Если границы зерен слоев совпадают (рисунок 1.9б), то формирование канавок наблюдается вдоль границы зерен с большей поверхностной энергией [77].

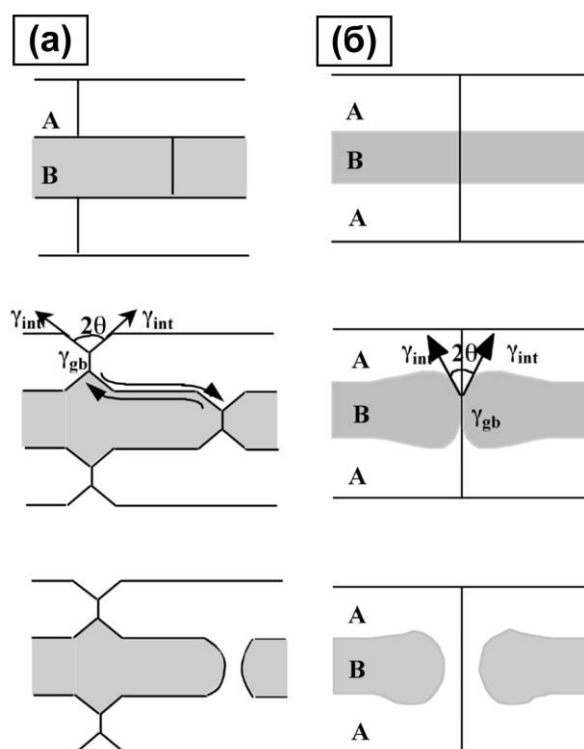


Рисунок 1.9 – Схемы смачивания в МС [76]: появление разрывов слоев при несовпадении (а) и совпадении (б) границ зерен соседних слоев

Кристаллографическая ориентация соседствующих зерен прилегающих соседних слоев определяет величины поверхностных энергий межфазной границы раздела и границ зерен, которые в свою очередь определяют величину угла смачивания [73]. На рисунке 1.10 представлено схематическое изображение углов смачивания в МС системы Ag/Ni (рисунок 1.8а). В данном случае величина поверхностной энергии межфазной границы раздела изменяется от зерна к зерну. Это будет приводить к появлению набора различных углов смачивания по границам зерен серебра и никеля. В сильно текстурированных МС наиболее вероятно, что межфазная граница раздела будет обладать одной кристаллографической ориентацией и соответственно ее поверхностная энергия будет постоянна вдоль всей площади. На данной схеме авторами использовались средние значения поверхностной энергии границ зерен в слоях, что, строго говоря, не совсем правильно. В слоях реальной МС будут присутствовать границы зерен различного типа, каждая из которых будет характеризоваться своей величиной поверхностной энергии, а следовательно, и своим углом смачивания.

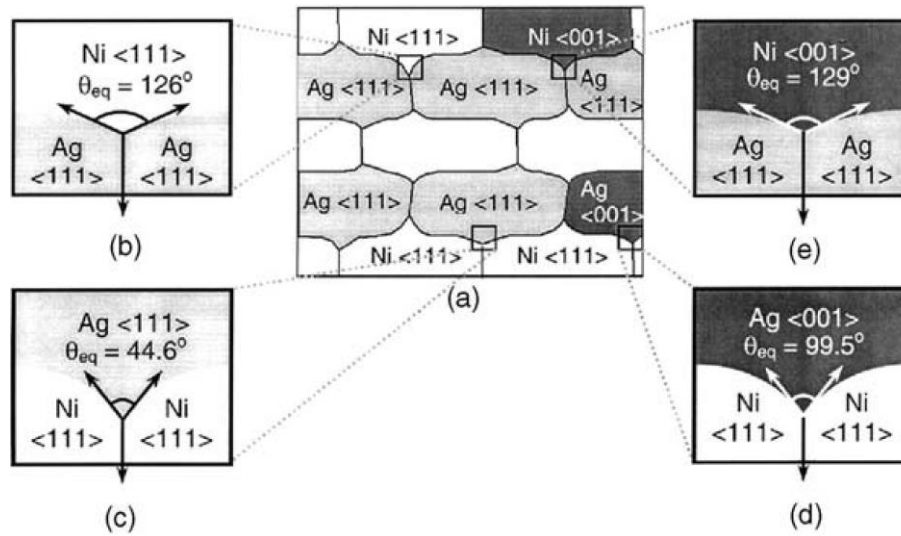


Рисунок 1.10 – Углы смачивания в МС системы Ag/Ni с нетекстурированными слоями [73].

С заданным углом смачивания у острия канавки последняя с течением времени начинает увеличиваться в размерах, проникая глубже в объем границы зерен. В слоях МС рост канавок вдоль границы зерен происходит одновременно в двух направлениях, т.е. со стороны каждого из двух соседних слоев. В конечном итоге, канавки встречаются в некоторой области внутри объема слоя, тем самым формируя разрыв. Процесс роста канавок кинетически лимитирован. Традиционное описание кинетики принадлежит Маллинсу [78]: в его модели рассматривается кинетика роста канавки на границах зерен поликристалла посредством поверхностной диффузии. Оценка глубины канавки в МС с помощью модели Маллинса с заменой коэффициента поверхностной диффузии на коэффициент диффузии вдоль межфазных границ раздела дает существенно завышенные значения в сравнении с экспериментально полученными [79]. В работе [74] авторами было предложено другое выражение, позволяющее получить значения глубины канавки, близкие к экспериментальным:

$$p^3 = (D_{0д}h + D_{зд}\delta) \frac{\gamma_{МГЗ}\Omega}{hkT} t, \quad (1.2)$$

где p – глубина канавки; $D_{од}$ и $D_{зд}$ – коэффициенты объёмной и зернограницной диффузии, соответственно; h – толщина слоя; δ – ширина границы зерен; $\gamma_{МГЗ}$ – поверхностная энергия межфазной границы раздела; Ω – атомный объем; t – длительность отжига. Для оценки длительности отжига, необходимой для возникновения разрывов в слое, можно использовать два предельных случая: глубина канавки равна толщине слоя ($p = d$) или глубина канавки равна половине толщины слоя ($p = d/2$). При исследовании смачивания в МС системы Cu/Ag в работе [80] было экспериментально обнаружено, что кинетика формирования канавок определяется диффузией атомов вдоль межфазных границ раздела. В этом случае переменные $D_{зд}$ и δ можно заменить на аналогичные для межфазной границы раздела, т.е. $D_{МГД}$ и $\delta_{МГ}$, а членом $D_{од}h$ пренебречь. Рассчитанное с помощью выражения (1.2) время отжига, необходимое для появления разрывов в слоях, хорошо согласуется с экспериментальными данными [80]. На рисунке 1.11 представлен пример влияния кинетики процесса формирования канавок на сплошность слоев в МС системы Cu/Ag [80]. После отжига в течение 24 ч в образце МС наблюдалось появление канавок вдоль границ зерен серебра и меди. После отжига в течение 192 ч на месте некоторых канавок начинают появляться разрывы, причем они обнаруживаются в обоих типах слоев. Последнее связано с близостью (средних значений) поверхностных энергий границ зерен меди и серебра, т.е. углов смачивания.

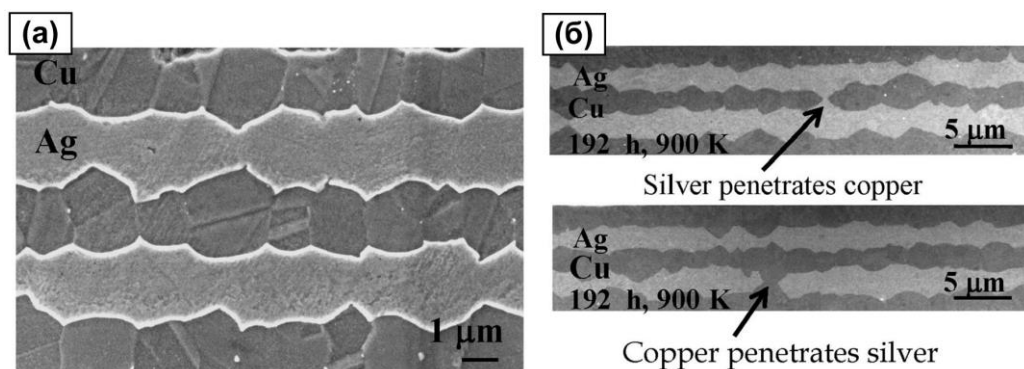


Рисунок 1.11 – Микроструктура МС системы Cu/Ag после отжига при температуре 627 °C в течение 24 ч (а) и 192 ч (б) [80]

Авторы указывают, что наряду со смачиванием, первоначально происходит стремительный рост размеров зерен меди и серебра в плоскостях слоев до некоторого предельного значения, которое достигается из-за взаимодействия канавок с движущимися границами зерен. Обнаружено, что именно после укрупнения зерен начинается активный процесс углубления канавок в слоях. В работе [81] аналитически показано, что разрыв слоев не наблюдается, когда отношение толщины слоя d к размеру зерен в плоскости слоя g выше некоторого порогового значения. Авторы объясняют появление разрывов слоев после этапа интенсивного роста зерен, опираясь на сравнение рассчитанных пороговых значений d/g с экспериментальными [80]. Также пороговое значение, рассчитанное с помощью данной модели, получило экспериментальное подтверждение в МС систем Ni/Ag и Cu/Co [81]. В работах [82,83] получены схожие выражения для оценки величины d/g .

Необычная микроструктура была обнаружена авторами в работе [76] в МС системы Cu/Nb (толщины слоев 75 нм): вопреки предсказанному появлению разрывов в слоях, слоистая микроструктура сохраняется после отжига. Более того, на начальном этапе отжига происходит миграция границ зерен в слоях, которые выстраиваются практически вертикально друг другу (рисунок 1.12а), а впоследствии происходит формирование зигзагообразной структуры внутренних границ раздела (рисунок 1.12б), которая оказалась термически стабильной для данного образца МС. При этом в другой работе [84] тот же коллектив авторов обнаружил, что в МС системы Cu/Nb с толщинами слоев 35 нм, хотя подобная зигзагообразная структура и наблюдается с началом отжига, но при большей его длительности разрывы в слоях ниобия все равно появляются (рисунок 1.12в). В образцах с толщинами слоев 15 нм зигзагообразная форма границ раздела не обнаруживается, однако происходит существенная деградация слоистой микроструктуры, которая сменяется микроструктурой НК (нанокомпозита) с сферическими зернами ниобия (рисунок 1.12г). Подобная деградация МС системы Cu/Nb (толщины слоев 4 нм) также обнаружена в работе [85].

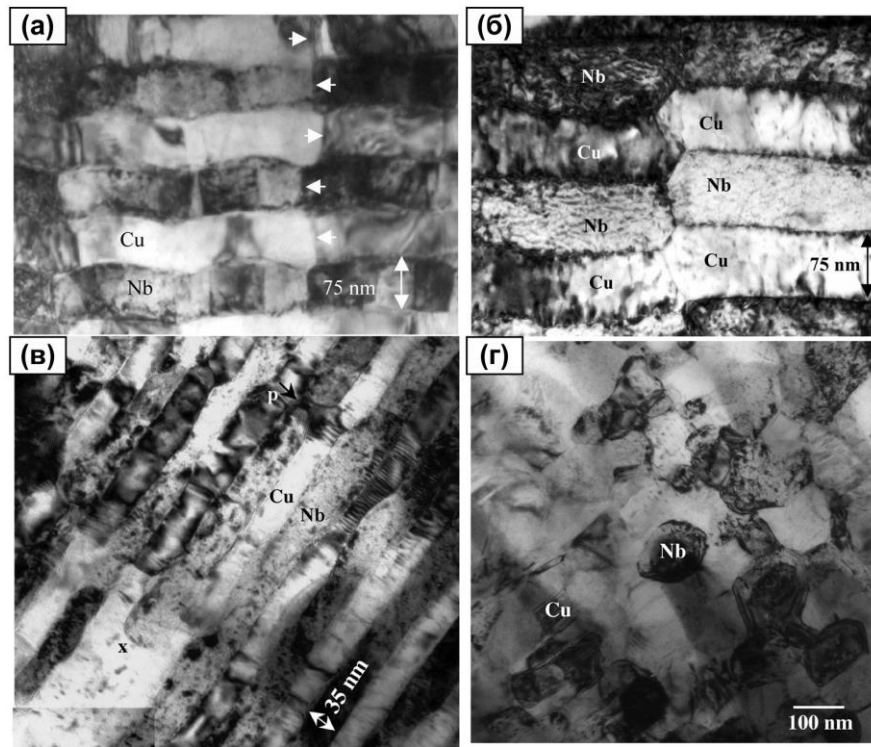


Рисунок 1.12 – Микроструктурные изменения в образцах МС системы Cu/Nb: появление вертикального упорядочения границ зерен ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч) [76] (а); формирование зигзагообразной структуры внутренних границ раздела ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч) [76] (б); появление разрывов в слоях ниобия в МС с толщинами слоев 35 нм ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 ч) [84] (в); деградация слоистой микроструктуры в МС с толщинами слоев 15 нм ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч) [84] (г)

Позднее наблюдаемую зигзагообразную структуру удалось воспроизвести математическим моделированием [83]. Принимая в качестве начального состояния вертикальное расположение границ зерен, которое устанавливается после этапа миграции, авторы провели численное моделирование эволюции микроструктуры слоев. В нем главный упор был сделан на ненулевую подвижность тройных стыков. На рисунке 1.13 поэтапно представлен процесс формирования зигзагообразной микроструктуры, полученный численным моделированием. На начальном этапе происходит формирование симметричных канавок в каждом слое, однако вскоре начинает проявляться асимметрия формы. С ростом асимметрии начинают появляться неперпендикулярные силы из-за неравенства поверхностных энергий

межфазных границ раздела и границ зерен, которые приводят к повороту границ зерен. В конечном итоге границы зерен в слоях представляют собой прямолинейные параллельные сегменты, наклоненные относительно вертикали. Авторами также была получена «карта», предсказывающая тип микроструктуры МС системы Cu/Nb после отжига в зависимости от толщины слоев (h), размера зерен в плоскости слоя (l) и относительного расположения границ зерен в соседних зернах (s) (рисунок 1.14). Все три состояния микроструктуры МС системы Cu/Nb, которые были рассмотрены выше (рисунок 1.12), могут быть предсказаны с помощью данной «карты»: для толщин слоев 75 нм в МС будет формироваться только зигзагообразная микроструктура, т.к. все возможные положения границ зерен лежат целиком в верхней области (над кривой); для толщин слоев 15 нм, наоборот, будут преимущественно наблюдаться разрывы слоев, т.к. практически все положения границ зерен находятся в верхней области «карты»; для толщин слоев 35 нм имеет место промежуточная ситуация, т.е. равновероятны области с зигзагообразной микроструктурой и с разрывами слоев.

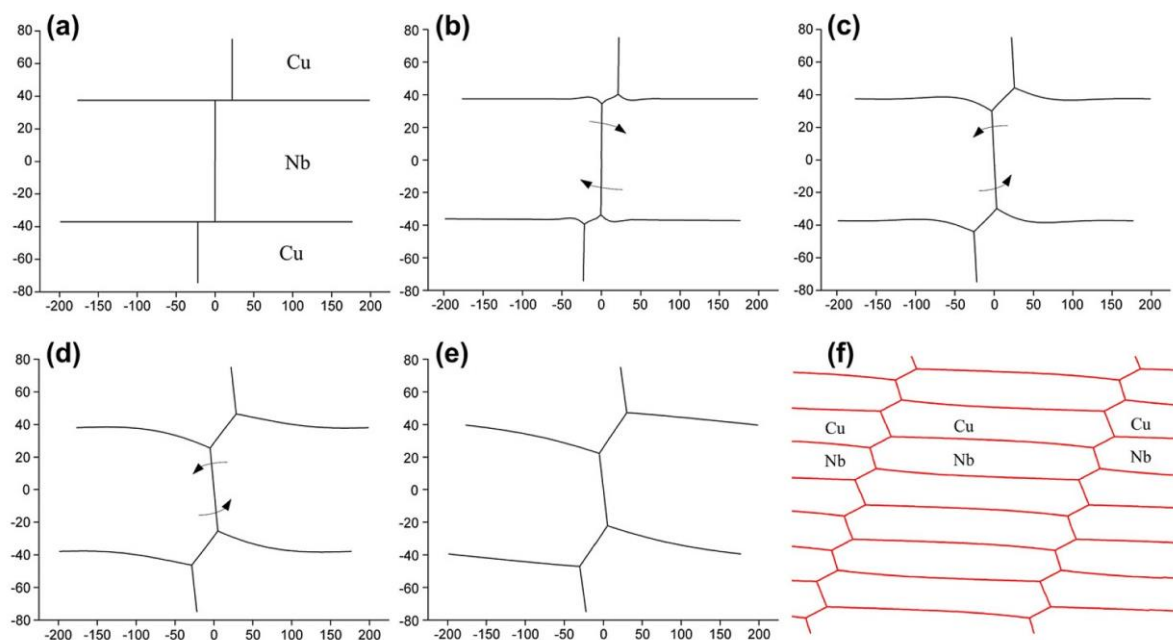


Рисунок 1.13 – Процесс формирования зигзагообразной микроструктуры в МС системы Cu/Nb во время отжига [83]

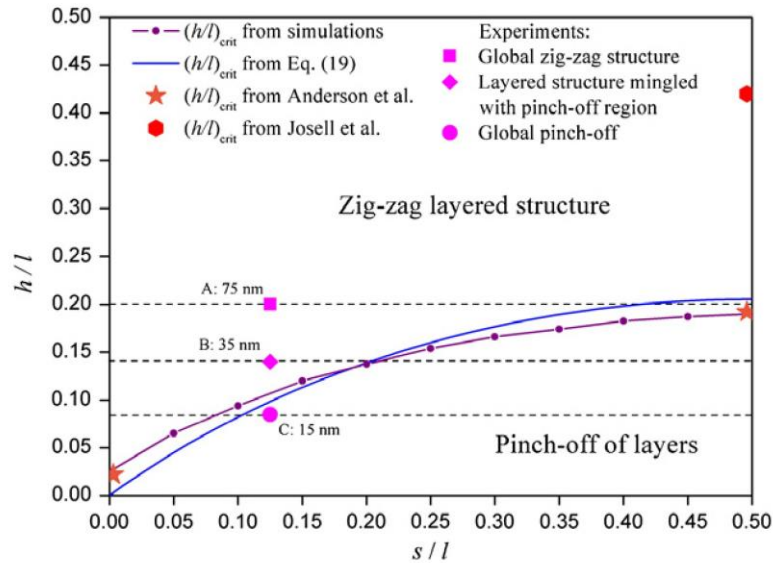


Рисунок 1.14 – «Карта» микроструктуры в МС системы Cu/Nb [83]

Деградация слоистой микроструктуры неизбежно приводит к изменению первоначальных характеристик МС. На рисунке 1.15 представлены экспериментально полученные зависимости твердости от температуры отжига в МС систем Ni/Ru (1.5 ч) [86], Cu/Ru (1 ч) [87], Cu/Nb (0.5 ч) [84], Cu/Ta (1 ч) [8]. В каждом случае величина твердости с ростом температуры отжига уменьшается, т.е. твердофазное смачивание границ зерен приводит изменению механизма деформации МС (раздел 1.1.1). На рисунке 1.15в представлены результаты для вышеупомянутых образцов МС системы Cu/Nb с толщинами слоев 35 нм и 15 нм. В то время как МС с толщинами слоев 35 нм, несмотря на появление разрывов, чередование слоев сохраняется, то в МС с толщинами слоев 15 нм формируется микроструктура НК (рисунок 1.12). Такая существенная разница микроструктуры образцов непременно находит свое отражение в изменении величины твердости: в образце с толщинами слоев 15 нм с ростом температуры твердость спадает гораздо быстрее, нежели в образце с толщинами слоев 35 нм. На рисунках 1.16а-б представлены температурные зависимости (длительность отжига 1 ч) величины гигантского магниторезистивного эффекта в МС систем Cu/Co (измерены при комнатной температуре) [88] и Fe/Cr (измерены при температуре 4,2 К) [89]. В обоих случаях сначала происходит рост значения магнетосопротивления, который

затем сменяется стремительным падением значений вплоть до нуля, что напрямую связано с деградацией слоистой микроструктуры МС. Подобным образом с ростом температуры отжига происходит ухудшение оптических свойств МС. На рисунке 1.16в представлены зависимости коэффициента отражения в МС системы Mo/Be от длительности отжига при различных температурах [90]. Для каждой из выбранных температур с ростом длительности отжига коэффициент отражения уменьшается, причем наиболее стремительное падение коэффициента наблюдается во время отжига при температуре 450 °С. На рисунке 1.16г представлены пики отражения в МС системы Mg/Zr после отжига в течение 1 ч при различных температурах [37]. Видно, что пиковое значение отражения уменьшается почти в 3 раза с ростом температуры отжига до 600 °С, а сам пик уширяется. Таким образом, поддержание стабильности слоистой микроструктуры является необходимым шагом для сохранения уникальных физических свойств МС.

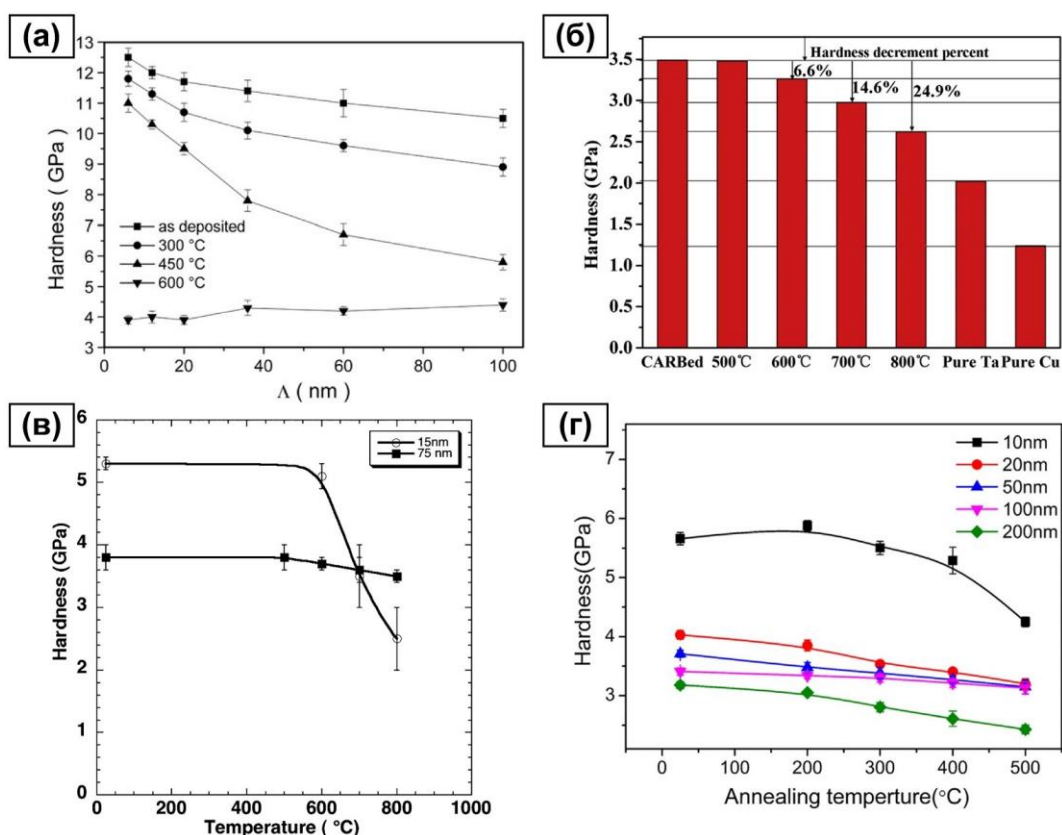


Рисунок 1.15 – Изменение величины твердости с ростом температуры отжига в МС систем Ni/Ru [86] (а), Cu/Ta [8] (б), Cu/Nb [84] (в), Cu/Ru [87] (г)

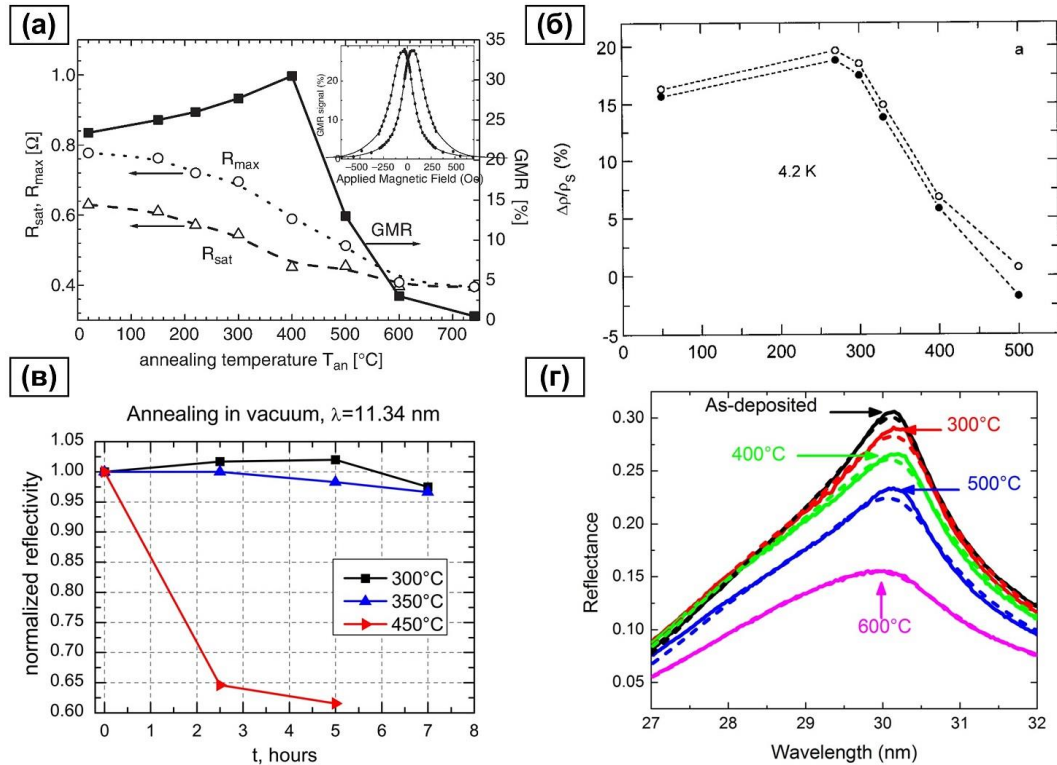


Рисунок 1.16 – Изменение величины магнетосопротивления с ростом температуры отжига в МС систем Cu/Co [88] (а) и Fe/Cr [89] (б); снижение отражающих характеристик после отжига МС систем Mo/Be [90] (в) и Mg/Zr [37] (г)

1.3 Влияние термической обработки на микроструктуру МС системы Cu/W

МС системы Cu/W интересны благодаря высоким механическим свойствам, например, твердости (рисунки 1.1в и 1.4г) и повышенной радиационной стойкости [91,92]. В работе [93] они использовались в качестве твердофазных припоев. В работе [94] было показано, что МС обладают высокой теплопроводностью, которая определяется толщиной слоев меди. Медь и вольфрам полностью неразстворимы во всем интервале концентраций вплоть до температуры плавления меди, поэтому ожидается, что микроструктурные изменения в МС данной системы элементов будут связаны исключительно с процессами капиллярной природы. Исследование термической стабильности МС системы Cu/W (слои чистых меди и вольфрама)

началось лишь сравнительно недавно: в 2016 г. были опубликованы две работы [95,96] от одного коллектива авторов, в которых рассматриваются процессы, происходящие в МС под воздействием высоких температур. В обоих случаях авторы исследовали МС с толщинами слоев 5 нм (толщина бислоя 10 нм) и количеством бислоев равным 100. Все образцы формировались методом магнетронного распыления мишени. В работе [96] в качестве подложек авторы использовали монокристаллические пластины $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1-102), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), Si (001) с слоем Si_3N_4 на поверхности, а в работе [95] образцы МС формировались только на пластинах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1-102). Перед формированием МС на поверхность каждой подложки наносился буферный слой вольфрама толщиной 25 нм.

Для каждого типа подложки слои меди и вольфрама обладают кристаллографической текстурой. На рисунке 1.17 представлены полюсные фигуры меди (111) и вольфрама (110) [96]. В МС, сформированных на подложках $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1-102) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001), кристаллографическое соответствие атомных плоскостей смежных слоев наблюдается как в плоскостях слоев, так и в направлении, нормальном к их поверхности (атомные плоскости роста) – тип кристаллографической текстуры $\text{Cu}\{111\}\langle 10\text{-}1\rangle\parallel\text{W}\{110\}\langle 00\text{-}1\rangle$. Однако, на полюсных фигурах вольфрама присутствуют дополнительные низкоинтенсивные полюсы (выделены белыми стрелками) с полярными углами $\psi \approx 35,3^\circ$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)) и $\psi \approx 45^\circ$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1-102)). Авторы предположили, что эти полюсы возникают при дифракции от атомных плоскостей буферного слоя вольфрама. Вероятно, первоначально рост буферного слоя на поверхности подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) сопровождается появлением атомных плоскостей типа (111), однако при формировании слоев меди и вольфрама часть приповерхностного объема буферного слоя изменяет свою кристаллографическую ориентацию, т.е. атомными плоскостями роста становятся плоскости типа (110). Схожий процесс происходит во время формирования буферного слоя на подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1-102): на начальном этапе атомными плоскостями роста являются плоскости типа (100), которые позже сменяются на атомные плоскости типа (110). Подложка Si (001) с слоем Si_3N_4 на поверхности не приводит к появлению набора из интенсивных полюсов в

плоскостях слоев, а вместо них наблюдаются интенсивные кольца, но, как и в других образцах МС, атомными плоскостями роста все также являются плоскости типа (111) и (110).

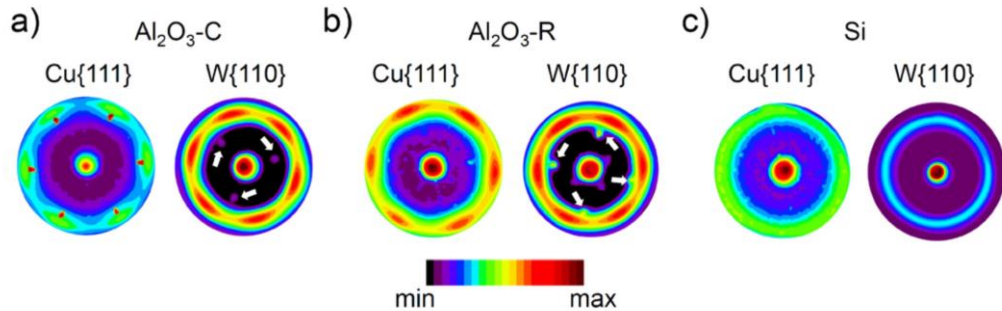


Рисунок 1.17 – Полюсные фигуры меди (111) и вольфрама (110) МС, сформированных на различных подложках [96]

На рисунке 1.18а представлены $\theta/2\theta$ -спектры, полученных методом рентгеновской дифракции (РД), образца МС после формирования в интервале углов 2θ 30–48° [95]. Отличительной особенностью $\theta/2\theta$ -спектров является наличие сателлитных пиков (n_2^- , n_1^- , n_0 , n_1^+ , n_2^+) и осцилляций вблизи дифракционных пиков меди (111) и вольфрама (110). Схожая структура $\theta/2\theta$ -спектров была обнаружена ранее как в МС системы Cu/W [91], так и в МС других систем элементов, например, Cu/Nb [85], Zr/Nb [97], Au/Ni [98]. Сателлитные пики и осцилляции возникают из-за наличия дополнительной ненулевой структурной амплитуды периодически чередующихся бислоев, которая в том числе зависит от шероховатости границы раздела между слоями и среднеквадратических отклонений межплоскостных расстояний в слоях. В работе [95] авторы разработали математическую модель, которая воспроизводит структуру $\theta/2\theta$ -спектров МС системы Cu/W при наличии сателлитных пиков (полученный $\theta/2\theta$ -спектр обозначен на рисунке 1.18а как «simulated»). Таким образом, наличие сателлитных пиков и осцилляций является неотъемлемой характеристикой слоистой структуры МС. По мере исчезновения периодической структуры чередующихся бислоев, сателлитные пики утрачиваются, поэтому анализ формы $\theta/2\theta$ -спектров позволяет

оценить степень деградации МС. На рисунке 1.18б представлены $\theta/2\theta$ -спектры РД в интервале углов 2θ 35–45° образцов МС на различных подложках, полученные с помощью *in situ* анализа при нагреве до температуры 900 °С и последующем охлаждении до комнатной температуры. Видно, что при температуре ~ 800 °С структура сателлитных пиков начинает стремительно исчезать и на $\theta/2\theta$ -спектре появляются дифракционные пики меди (111) и вольфрама (110). Это указывает на деградацию слоистой микроструктуры МС, которая происходит за достаточно небольшой промежуток температур.

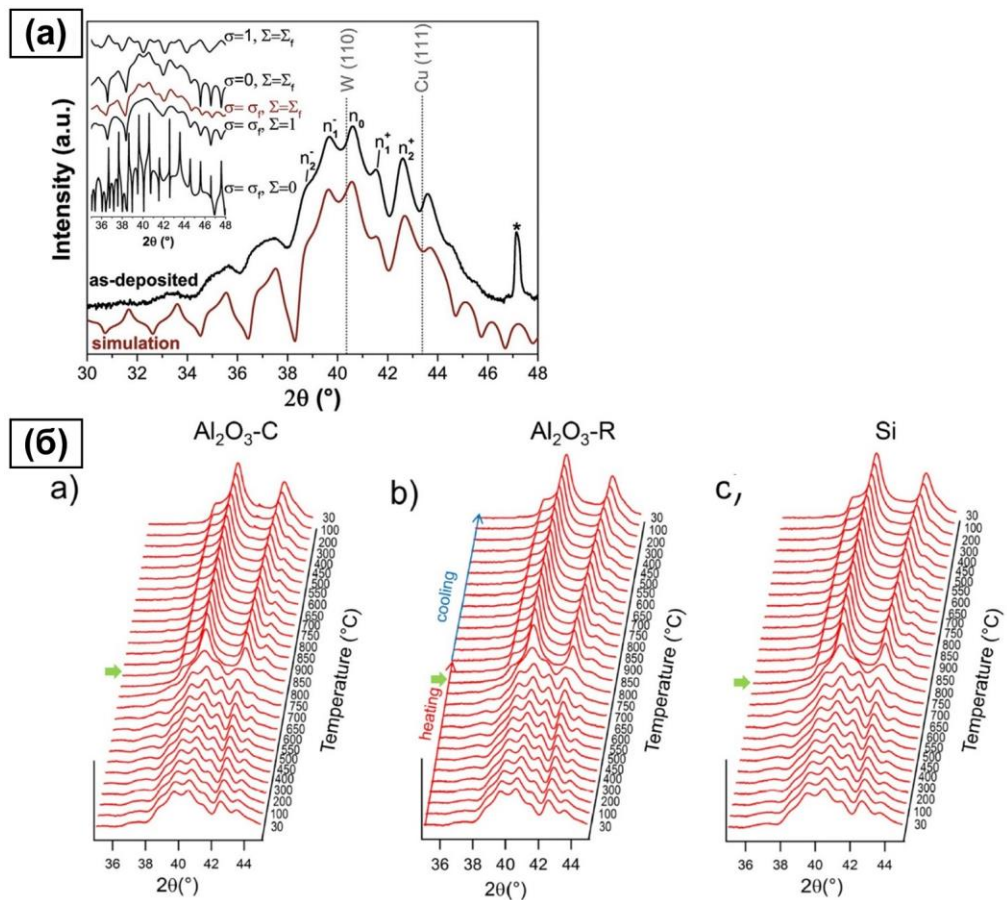


Рисунок 1.18 – Структура сателлитных пиков и осцилляций на $\theta/2\theta$ -спектре РД образца МС [95] (а) и *in situ* анализ эволюции структуры сателлитных пиков при нагреве и последующем охлаждении образца МС [96] (б)

На рисунке 1.19а представлены изображения поверхности и сечения объема образцов МС после отжига в интервале температур 700–800 °С [95]. После отжига

при температуре 700 °С уже можно наблюдать первые локальные разрывы слоев вольфрама. С ростом температуры отжига наряду с приростом числа разрывов слоев происходит рекристаллизация зерен вольфрама и формирование сферических частиц, покрытых медной фазой. После отжига при температуре 800 °С слоистая микроструктура МС исчезает окончательно, сменяясь на микроструктуру НК, что совпадает с исчезновением сателлитных пиков на $\theta/2\theta$ -спектре (рисунке 1.18б). Активный рост зерен вольфрама начинается только с началом деградации МС в интервале температур отжига 700–800 °С (рисунке 1.19б) [96].

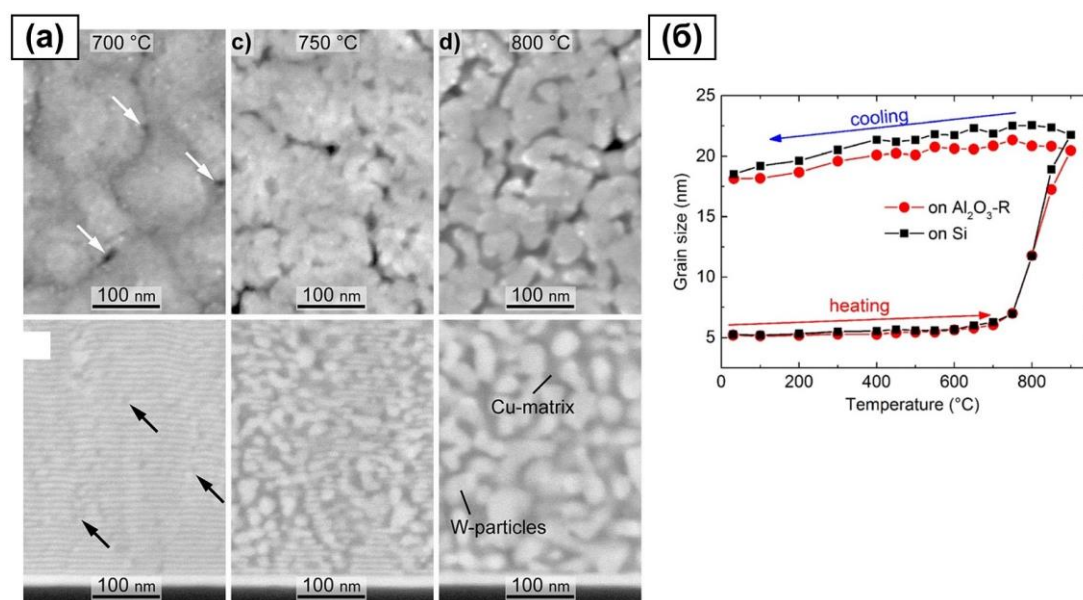


Рисунок 1.19 – Изображения сечения объема МС на этапе деградации слоистой микроструктуры [95] (а), и зависимость размера зерен вольфрама от температуры отжига [96] (б)

Однако, в течение отжига при температурах меньших, чем температура деградации МС (~ 800 °С), происходит локализованный отток атомов меди из объема МС на ее поверхность [95]. На рисунке 1.20а приведены изображения поверхности МС после отжига при температурах 400 и 500 °С в течение 100 мин [95]. Изображения низкого увеличения показывают, что количество медных частиц возрастает с ростом температуры отжига. В работе [96] авторы экспериментально

исследовали эволюцию остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в зависимости от температуры отжига МС, сформированных на подложках Al_2O_3 (1-102) и Si (001) с слоем Si_3N_4 на поверхности. В слоях присутствуют высокие остаточные механические напряжения (наблюдались также в работах [99–101]), причем их величины не зависят от типа подложки. Во время отжига в интервале температур 400–700 °С (рисунке 1.20б) происходит релаксация остаточных механических напряжений и авторы предположили, что отток атомов меди является механизмом процесса релаксации [95,96].

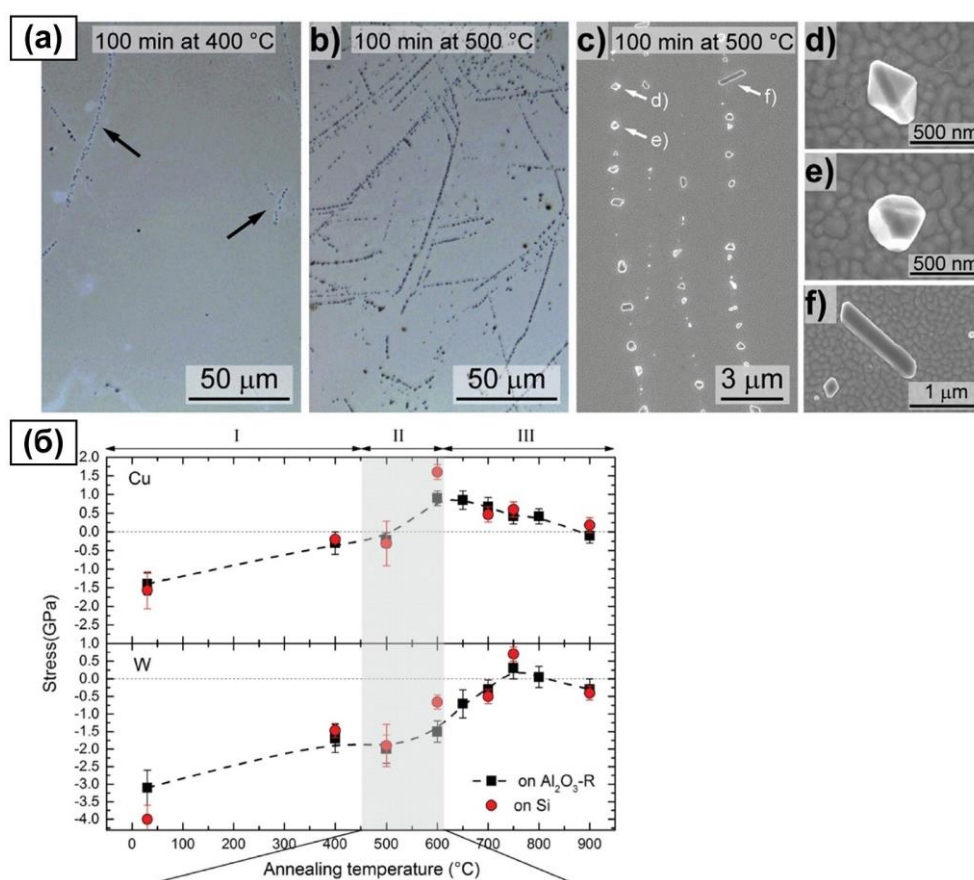


Рисунок 1.20 – Изображения поверхности МС, показывающие отток атомов меди во время отжига [95] (а) и зависимость величины остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама от температуры отжига [96] (б)

В работе [95] авторы провели *in situ* анализ интенсивности сателлитных пиков p_1^- на $\theta/2\theta$ -спектрах МС во время отжига при температурах 675, 700 и 725 °С. Зависимости интенсивности пиков p_1^- от длительности отжига при трех различных

температурах приведены на рисунке 1.21. На начальном этапе отжига происходит небольшой рост интенсивности (наиболее заметен при температуре 675 °C), который постепенно переходит в устойчивое снижение интенсивности пиков вплоть до окончательной деградации слоистой микроструктуры МС (наблюдается при температурах 700 и 725 °C). Первичный рост интенсивности авторы связывают с возрастающей когерентностью межфазных границ раздела. Авторы рассчитали значения углов наклона линейных участков зависимостей («stage II») для каждой из температур отжига. Значения натуральных логарифмов углов в дальнейшем использовались для определения энергии активации процесса деградации. Рассчитанное значение энергии активации (242 ± 23 кДж/моль = $2,51 \pm 0,24$ эВ) попадает в интервал значений энергий активации для зернограничной и поверхностной самодиффузии вольфрама, из чего авторы предположили, что кинетика процесса деградации определяется кинетикой диффузионных процессов вдоль внутренних границ раздела, т.е. границ зерен вольфрама и межфазных границ раздела, что совпадает с общей теорией кинетики деградации МС, представленной в разделе 1.2.

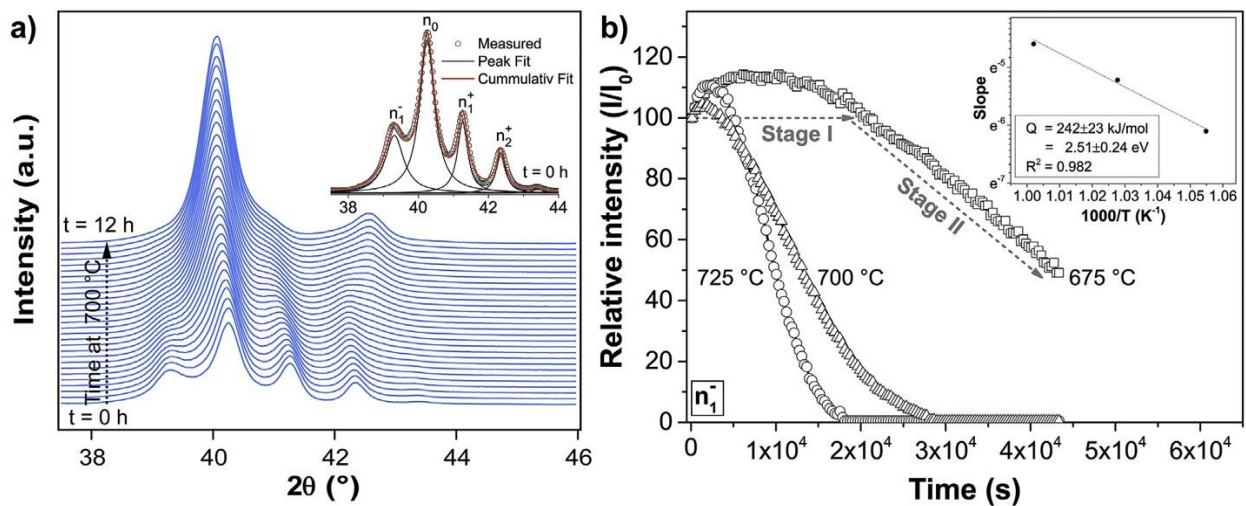


Рисунок 1.21 – Зависимость интенсивности сателлитных пиков n_1^- от длительности отжига при трех различных температурах и расчет значения энергии активации процесса деградации МС [95]

1.4 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время проводятся активные исследования, направленные на изучение уникальных физических свойств МС металлических систем, которые проистекают непосредственно из чередования слоев разных фаз. Главное преимущество МС, которое выделяет их среди остальных классов наноматериалов, заключается в возможности варьирования их физических свойств в широких пределах путем предварительного выбора необходимых комбинаций толщин изготавливаемых слоев. Любые изменения микроструктуры слоев неизбежно влекут за собой изменение заданных физических свойств, что в конечном итоге приводит к отклонению характеристик МС от требуемых и негодности материала для дальнейшего практического применения. В первую очередь, важно понимать (1) какие процессы приводят к деградации изначально созданной слоистой микроструктуры, (2) как деградация влияет на изменение физических свойств МС и (3) какие внешние факторы приводят к ускорению разрушения слоистой микроструктуры.

Безусловно, главным фактором, который может ограничивать эксплуатационный ресурс МС, является повышенная температура. В разделе 1.2 были рассмотрены процессы деградации слоистой микроструктуры МС. В их основе лежит тенденция системы к уменьшению поверхностной энергии внутренних границ раздела. При повышении температуры происходит твердофазное смачивание границ зерен одной из фаз и формирование канавок, которые в дальнейшем растут вглубь слоя, приводя к его разрушению. Избежать течения процессов смачивания границ зерен как таковых невозможно, однако возможно подобрать такие толщины слоев, при которых рост канавок замедляется или вовсе прекращается, таким образом, разрывы слоев не появляются, а слоистая микроструктура МС сохраняется. Подобным примером служат МС системы Cu/Nb, где было обнаружено, что в зависимости от толщины слоев формируется либо зигзагообразная микроструктура, либо же микроструктура НК. Дополнительно, условия смачивания определяются кристаллографической текстурой смежных

слоев, т.е. кристаллографической ориентацией межфазных границ раздела, и типами границ зерен в слоях, энергия которых может изменяться в широких пределах. Сохранение или изменение первоначальной текстуры и типов границ зерен во время термического отжига будет среди прочего влиять на характер течения деградации МС. Более того, при уменьшении толщин слоев до единиц нанометров, в них, как правило, наблюдаются большие значения остаточных механических напряжений, которые могут влиять на стадийность процесса термической деградации МС.

Изучение термической стабильности МС системы Cu/W представляет практический интерес, благодаря их высоким механическим свойствам и повышенной радиационной стойкости. На момент начала исследований для диссертационной работы в литературе были опубликованы лишь две экспериментальные работы, в которых подробно рассматривались процессы, происходящие во время отжига МС системы Cu/W. В данных работах толщины слоев меди и вольфрама, а также количество бислоев, были фиксированы. По существу, данные работы представляют собой первые шаги на почве исследования процесса термической деградации МС системы Cu/W: в них экспериментально были обнаружены основные этапы деградации и конечное состояние микроструктуры (НК). Именно них было обнаружено, что как таковая стадия деградации МС предваряется релаксацией остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама, причем этот процесс сопровождается оттоком атомов меди на поверхность МС. В качестве следующего шага для понимания происходящих в материале явлений необходимо более детальное исследование, в котором будут варьироваться толщины слоев в бислоях, а также характер уложения бислоев в объеме МС, при фиксированном их количестве. Предполагается, что эти изменения должны ощутимо повлиять как на процесс релаксации остаточных механических напряжений, так и на конечную микроструктуру МС после деградации.

Из литературного обзора вытекают следующие задачи для диссертационной работы:

- Формирование МС системы Cu/W с различными толщинами слоев меди и вольфрама в бислоях и различными комбинациями этих бислоев в объеме МС. Исследование состояния их микроструктуры и величины остаточных механических напряжений после изготовления;
- Сравнительный анализ особенностей процесса релаксации остаточных механических напряжений в изготовленных образцах МС во время отжига в интервале температур 400–600 °С;
- Сравнительный анализ особенностей термической деградации слоистой микроструктуры изготовленных образцов МС во время отжига при температуре 800 °С;

Глава 2 Материалы и методики исследования

Согласно поставленной цели, в настоящей работе объектами исследования выступают многослойные структуры (МС) системы Cu/W. Для создания искомых образцов МС использовался метод магнетронного распыления мишени. Для изучения микроструктуры образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). Химический состав слоев исследовался методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Анализ кристаллографической структуры, средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама, распределения деформации в слоях вольфрама по глубине МС производился методом рентгеновской дифракции (РД).

2.1 Материалы исследования

В качестве материалов исследования создавались МС системы Cu/W с двумя видами объемной микроструктуры: МС с одним типом бислоев (ОТБ) и МС с двумя типами бислоев (ДТБ).

На рисунке 2.1 представлено схематическое изображение образцов МС с ОТБ, где весь объем МС состоит из одинаковых пар слоев медь-вольфрам (бислоев) с заданной толщиной каждого слоя. Чередующиеся бислои формировались на поверхности буферного слоя вольфрама толщиной 25 нм, нанесенного на подложку монокристалла сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ среза (0001). Буферный слой наносился для минимизации влияния кристаллической структуры сапфира на МС: предполагалось, что значительная часть упругой деформации несоответствия межплоскостных расстояний подложки и МС релаксирует в буферном слое (при этом происходит формирование массива дислокаций несоответствия на границе раздела подложка-буфер). Для изучения влияния толщин слоев меди и вольфрама в бислоях на термическую стабильность МС с ОТБ были созданы следующие образцы: 3 нм Cu / 3 нм W, 3 нм Cu / 10 нм W, 10 нм Cu / 3 нм W,

5 нм Cu / 5 нм W, 10 нм Cu / 10 нм W. Число бислоев во всех образцах МС постоянно и равно 20.

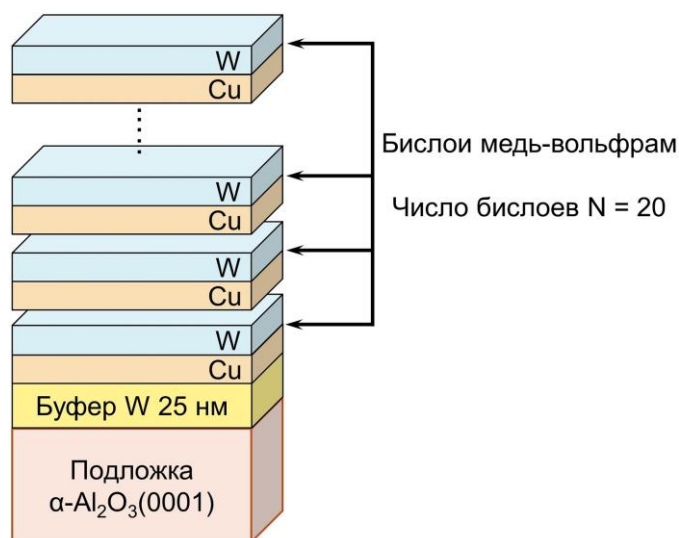


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение объемной микроструктуры МС с одним типом бислоев (ОТБ)

Для изучения влияния расположения бислоев того или иного типа в объеме МС создавались образцы с ДТБ двух видов. На рисунке 2.2 представлено схематическое изображение образцов МС с ДТБ. Тип подложки и буферный слой вольфрама аналогичны образцам МС с ОТБ. Главное отличие заключается в сочетании бислоев двух типов в объеме одной МС: 10 бислоев типа 10 нм Cu / 3 нм W и 10 бислоев типа 3 нм Cu / 3 нм W. В дальнейшем для обозначения образцов данного вида будут использоваться следующие сокращения: (10Cu/3W)+(3Cu/3W) для структуры, изображенной на рисунке 2.2а, и (3Cu/3W)+(10Cu/3W) структуры, изображенной на рисунке 2.2б.

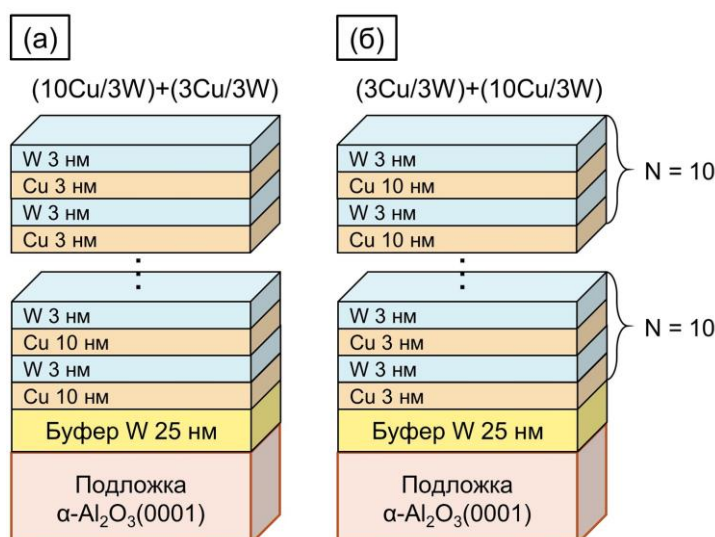


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение объемной микроструктуры МС с двумя типами бислоев (ДТБ) $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$ (а) и $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ (б)

2.2 Формирование и обработка образцов МС

Для создания образцов МС использовался метод магнетронного распыления мишени. Данный метод основывается на распылении слитка материала (мишени) потоком плазмы ионизированного инертного газа (обычно аргона). Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 2.3. В магнетроне, помимо электрического поля, присутствует поперечное магнитное поле, что приводит к замкнутым траекториям движения электронов вблизи поверхности катода: траекторией движения электрона является циклоида в направлении перпендикулярном электрическому и магнитному полям. Такая высокая локализация приводит к тому, что электрон сможет покинуть данную траекторию лишь только при столкновении с ионом инертного газа, переместившись на траекторию более дальнюю относительно катода. Чтобы электрон смог долететь до анода должно произойти большое число таких столкновений. Таким образом, достигается высокая степень ионизации инертного газа и, как следствие, большая скорость распыления.

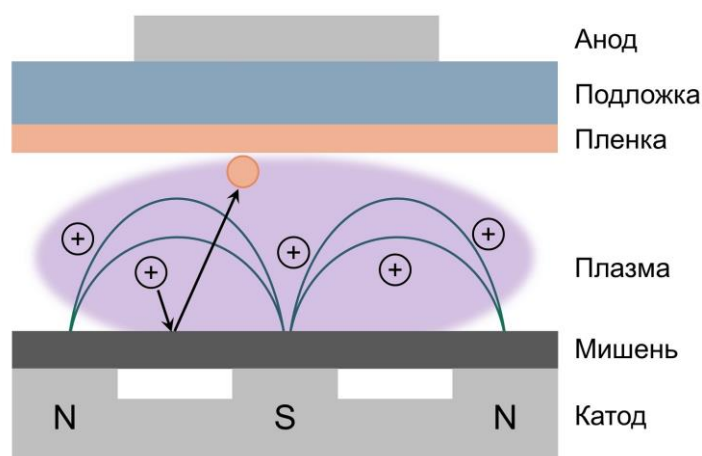


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема метода магнетронного распыления мишени

Каждый образец МС формировался на полированной поверхности монокристаллической подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ среза (0001) площадью $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Во время процесса напыления подложка дополнительно не подогревалась. До начала процесса напыления поверхности сапфировых подложек очищались в ультразвуковой ванне в растворах ацетона и этанола. В дальнейшем при помещении каждой подложки внутрь высоковакуумной камеры магнетрона ($< 10^{-8}$ мбар) производилась дополнительная очистка в плазме в течение 5 мин с приложением переменного смещения напряжением 100 В при рабочем давлении $1,6 \times 10^{-2}$ мбар. Для процесса распыления использовались мишени из чистых вольфрама (99,95 масс. %) и меди (99,99 масс. %) в конфокальном расположении. Напыление проводилось при приложенном переменном смещении (100 В) на подложке при рабочем давлении порядка 5×10^{-3} мбар (мощность 200 Вт). Изначально формировался слой буфера вольфрама толщиной 25 нм, после чего производился рост чередующихся слоев меди и вольфрама в соответствии со схемами образцов, представленными на рисунке 2.1 и рисунке 2.2.

Для изучения термической стабильности микроструктуры все образцы МС изотермически отжигались в течение 100 мин в высоком вакууме ($< 10^{-5}$ мбар) при температурах в интервале 400–800 °С с шагом 100 °С, где скорость нагрева равнялась 20 °С/мин. После окончания отжига образцы МС постепенно охлаждались в вакууме.

2.3 Экспериментальные методы

2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Метод СЭМ основан на взаимодействии пучка электронов с поверхностью массивного образца, где сканирование пучком производится по заданной стеке – развертка в растр. Падающие электроны взаимодействуют с электронными оболочками атомов в образце, что приводит к появлению регистрируемых сигналов в каждой точке растра, в первую очередь, испускаемых поверхностью образца электронов, детектирование которых и формирует искомое изображение поверхности.

На рисунке 2.4а представлено схематическое изображение взаимодействия пучка падающих электронов с приповерхностным объемом материала. К сигналам, участвующим в формировании изображения, относятся сигналы отраженных и вторичных электронов. Как правило, первые используются для получения изображений поверхности с элементным контрастом, тогда как последние – для изучения топографии поверхности. В случае отраженных электронов, регистрируется интенсивность электронов первичного пучка, которые претерпевают однократное отражение на большой угол, а их энергия близка к энергии падающих электронов (упругое рассеяние). Коэффициент отражения увеличивается с ростом атомного номера химического элемента. Вторичные электроны формируются при передаче части энергии первичных электронов электронам атомов, которые обладают невысокой энергией (~ 50 эВ). Коэффициент вторичной электронной эмиссии увеличивается с ростом угла наклона эмитирующего объема, что позволяет получать изображения с контрастом, определяющим топографию поверхности. Оже-электроны, характеристическое рентгеновское излучение и катодолуминесценция используются для целей элементного анализа. Общая глубина взаимодействия первичного пучка электронов с приповерхностным объемом образца может достигать 10 мкм.

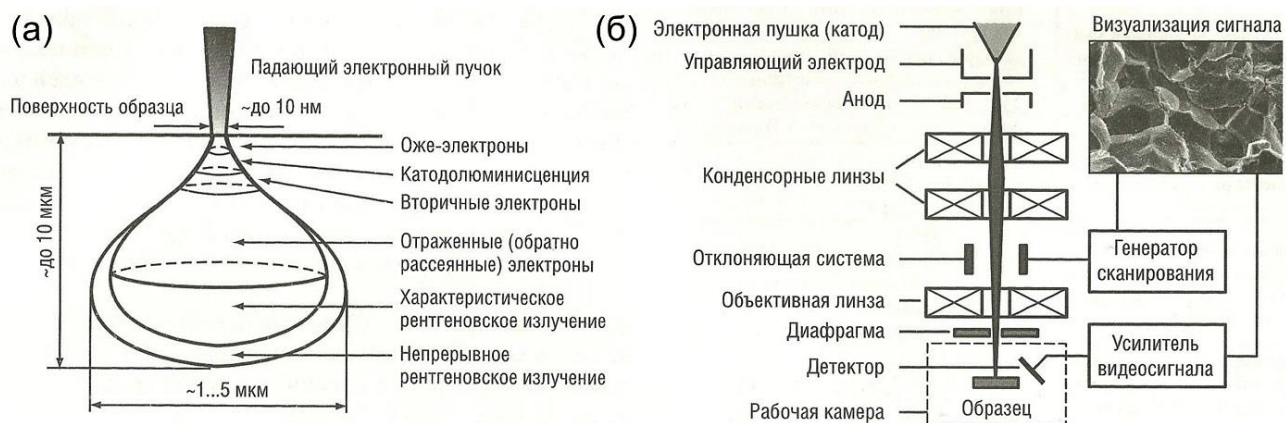


Рисунок 2.4 – Сигналы, создаваемые взаимодействием первичного пучка электронов с поверхностью образца (а) и принципиальная схема СЭМ (б) [102]

На рисунке 2.4б представлена принципиальная схема СЭМ. Создаваемые источником первичные электроны ускоряются за счет приложенной разности потенциалов между катодом и анодом, после чего фокусируются системой конденсорных линз в электронно-оптической колонне. У основания колонны находится объективная линза, которая и производит сканирование по поверхности образца. Для регистрации сигналов отраженных и вторичных электронов используются два типа детекторов: в первом случае, это полупроводниковая пластина, состоящая из нескольких частей (секторов), а во втором случае – детектор, состоящий из кристалла сцинтиллятора и фотоумножителя. Как правило, анализ происходит при относительно высоком вакууме с давлением $\sim 10^{-5}$ Па, чтобы избежать активного рассеяния регистрируемых электронов. В данной работе исследования микроструктуры поверхности и объема образцов МС производились с помощью СЭМ Hitachi S-4800.

2.3.2 Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)

В основе метода ОЭС лежит регистрации сигнала оже-электронов, которые эмитируются из тонкого приповерхностного слоя под воздействием первичного пучка электронов. Главным преимуществом метода ОЭС перед другими

спектроскопическими методами является высокая локальность анализа (до 5 нм) как по глубине, так и по поверхности образца. Таким образом, данный метод является одним из основных для химического анализа тонких приповерхностных слоев. Вкупе с локальным травлением ионным пучком, ОЭС позволяет получать профили распределения концентрации химических элементов по глубине образца с высокой пространственной точностью.

Схематическое изображение появления оже-электронов представлена на рисунке 2.5. Электроны первичного пучка, попадающие в образец, приводят к эмиссии электронов внутренних оболочек атомов (рисунок 2.5а). Впоследствии электрон с вышележащего энергетического уровня будет переходить на оставшееся незаполненное состояние (рисунок 2.5б). Энергия, которая выделяется при переходе, может быть испущена в виде кванта рентгеновского излучения или быть передана третьему электрону, который будет эмитирован с поверхности образца (рисунок 2.5в). Именно этот третий электрон, называемый оже-электроном, регистрируется детектором. Так как энергия оже-электрона будет соответствовать энергетическому интервалу между уровнями, он будет нести информацию о природе химического элемента.

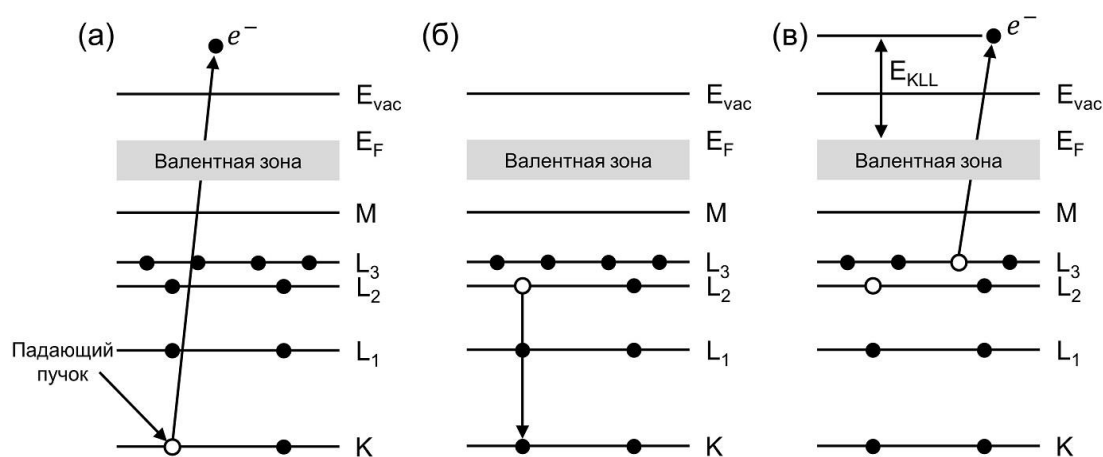


Рисунок 2.5 – Схема появления оже-электрона при облучении поверхности образца пучком первичных электронов

Во время экспериментального анализа регистрируются оже-спектры т.н. интегральной формы (рисунок 2.6). Однако, такие спектры содержат внушительную долю фоновых составляющих: как правило, их подразделяют на фон упругоотраженных первичных электронов, фон вторичных электронов и фон неупругорассеянных оже-электронов. Для исключения фоновых составляющих используют дифференциальную форму спектра: производится дифференцирование интегрального спектра по заданному заранее числу точек (рисунок 2.6). В дальнейшем для расчетов содержания тех или иных элементов в области анализа будет использоваться дифференциальная форма спектра. Экспериментальное исследование образцов МС производилось с помощью спектрометра Physical Electronics PHI-4300 SAM.

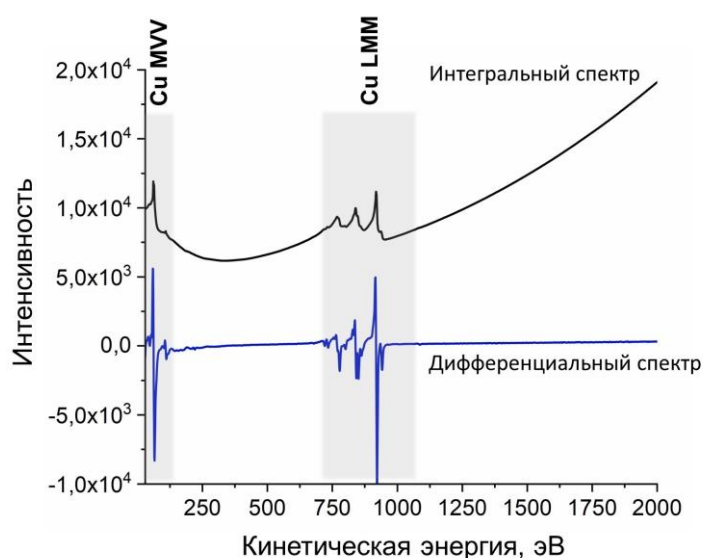


Рисунок 2.6 – Пример оже-спектров интегральной и дифференциальной формы

2.3.3 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ)

Как и в методе СЭМ характерной чертой СПЭМ является сканирование электронным пучком по заданной сетке. Принципиальное отличие заключается в прохождении первичного пучка электронов через образец и в более совершенной фокусировке пучка, т.е. достигается гораздо большее пространственное (атомное) разрешение. Образец представляет собой тонкую пленку (ламель), а энергия

первичных электронов достигает 200–400 эВ. Методом СПЭМ возможно регистрировать сигналы вторичных электронов, упругорассеянных первичных электронов, а также характеристическое рентгеновское излучение.

Принципиальная схема СПЭМ представлена на рисунке 2.7. Как и в СЭМ, пучок первичных электронов разгоняется и фокусируется в электронно-оптической колонне, после чего объективная линза производит сканирование по поверхности образца. После прохождения через образец рассеянные электроны собираются на одном из двух детекторов. Упругое отражение электронов сопровождается их отклонением на высокий угол. Регистрация «боковым» детектором позволяет регистрировать сигнал в композиционном контрасте, т.е. по атомному номеру, где преимущественно наблюдаются атомы тяжелых элементов (светлый контраст). Такое изображение называется темнопольным: это название связано с отсутствием следов первичного пучка электронов при регистрации. Светлопольное изображение формируется детектором, который находится на пути первичного пучка. Изображения в данном контрасте позволяют визуализировать атомы легких элементов, наряду с тяжелыми. Оба типа изображения взаимно дополняют друг друга.

В настоящей работе исследование образцов МС производилось с помощью СПЭМ JEOL JEM-2200fs. Вырез ламели осуществлялся методом фокусированного ионного пучка на приборе FEI Helios NanoLab 660.

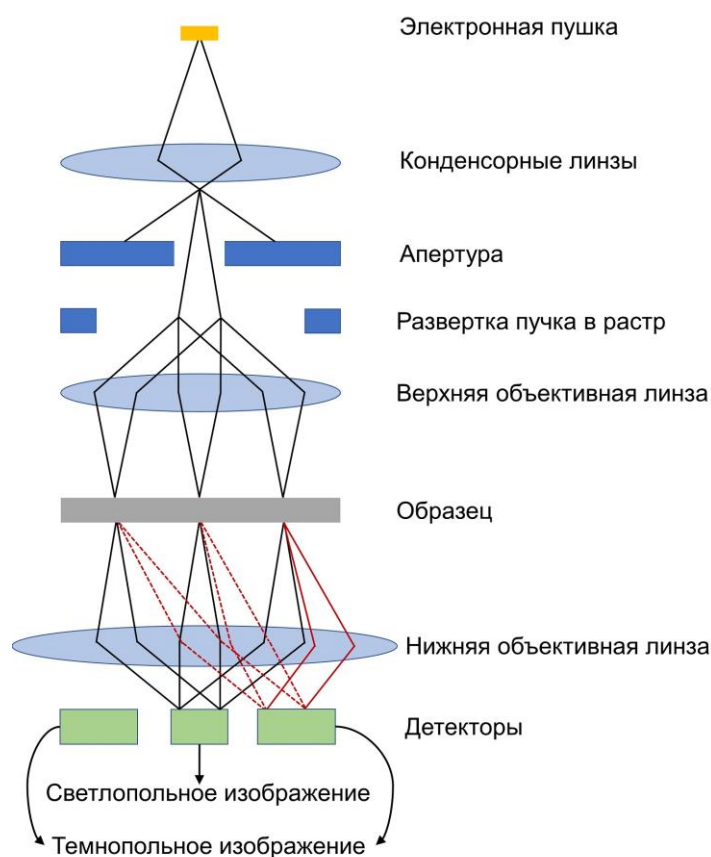


Рисунок 2.7 – Принципиальная схема СПЭМ

2.3.4 Метод рентгеновской дифракции (РД)

Для исследования кристаллографической структуры образцов МС использовался метод РД. Данный метод основан на дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях кристаллической решетки материала. Первичное рентгеновское излучение, попадая в материал, дифрагирует на атомах кристаллической решетки, взаимодействуя с электронами внешних оболочек. В зависимости от расположения атомов в кристаллической решетке лишь определенные атомные плоскости будут приводить к наблюдаемым отражениям в соответствии с разностью фаз отраженных лучей. Схематически дифракция от атомных плоскостей представлена на рисунке 2.8.

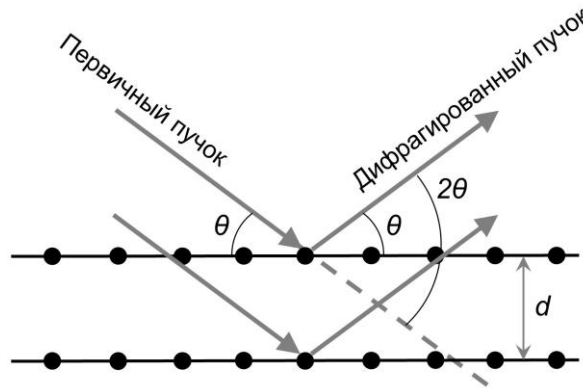


Рисунок 2.8 – Схема дифракции рентгеновского излучения от атомных плоскостей

Угол дифракции связан с межплоскостным расстоянием отражающих атомных плоскостей уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол дифракции; λ – длина волны падающего рентгеновского излучения; n – целое число (характеризует порядок отражения).

Съемка $\theta/2\theta$ -спектров позволяет определить наличие тех или иных кристаллографических плоскостей в исследуемом материале, что позволяет идентифицировать его кристаллическую структуру. В случае поликристаллических материалов, съемка отражений от отдельных плоскостей ($\theta/2\theta$ -спектров в ограниченном интервале углов) при изменении полярного и азимутального углов позволяет получать полюсные фигуры, т.е. определять наличие или отсутствие выделенных кристаллографических направлений в зернах исследуемого материала (кристаллографическая текстура). С помощью выражения (2.1) возможно определять значения межплоскостных расстояний d или постоянные кристаллической решетки a , что будет в дальнейшем использоваться для определения остаточных механических напряжений в слоях.

В настоящей работе анализ методом РД проводился на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER в геометрии Брэгга-Брентано, оборудованным источником рентгеновских лучей $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ (40 кВ, 40 мА). Для изучения распределения упругой деформации в слоях вольфрама съемка производилась в скользящей геометрии пучка с источником, создающим первичный пучок рентгеновских лучей с волновым вектором в плоскости МС, что позволяет регистрировать сигнал дифракции от плоскостей перпендикулярно расположенных к поверхности МС (раздел 6.2). Съемка $\theta/2\theta$ -спектров проводилась с шагом $2\theta 0,02^\circ$ и экспозицией 1 с. Экспериментальный анализ кристаллографической текстуры производился съемкой пиков (111) меди и (110) вольфрама при различных значениях азимутального и полярного углов.

2.3.5 Анализ остаточных механических напряжений методом РД

Экспериментальный метод исследования остаточных механических напряжений с помощью РД непосредственно связан с математической операцией изменения компонент тензора второго ранга при повороте системы координат. Компоненты тензора деформации в новой системе координат (лабораторная система координат) выражаются через компоненты тензора в первоначальной системе координат (система координат образца) и углы поворота последней. Далее компоненты тензора в новой системе координат с помощью закона Гука выражаются через компоненты тензора механических напряжений (тензор в системе координат образца). Конечное выражение принимает следующий вид [103]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} = & \frac{1}{2} S_2 \sin^2(\psi) [\sigma_{11} \cos^2(\varphi) + \sigma_{12} \sin(2\varphi) + \sigma_{22} \sin^2(\varphi)] \\ & + \frac{1}{2} S_2 [\sigma_{13} \cos(\varphi) \sin(2\psi) + \sigma_{23} \sin(\varphi) \sin(2\psi) \\ & + \sigma_{33} \cos^2(\psi)] + S_1 (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

где S_1 и S_2 – коэффициенты тензора упругих податливостей для случая полностью изотропного тела. Измеряя величины межплоскостных расстояний и рассчитывая значения деформации $\varepsilon_{\varphi\psi}$ при различных углах ψ и φ , возможно получить все компоненты тензора механических напряжений. На рисунке 2.9 схематически изображена геометрия дифракции с углами поворота ψ и φ .

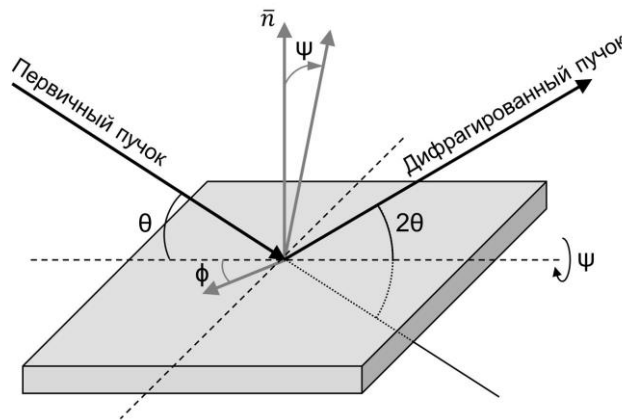


Рисунок 2.9 – Принципиальная схема РД для определения остаточных механических напряжений

Для вывода выражения (2.2) принималось допущение, что макроскопически образец изотропен. Однако, при наличии сильной текстуры в образце вышеизложенный подход является ошибочным, так как в этом случае необходимо также учитывать поворот тензора упругих податливостей в новую систему координат. При этом количество отражений ограничивается числом полюсов текстуры, т.е. измерения должны проводиться для отражений набора плоскостей вдоль определенного кристаллографического направления. В общем виде деформация выражается следующим образом [103]:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = m_i m_j \Omega_{im} \Omega_{jn} \Omega_{ko} \Omega_{lp} S_{mnop}^c \sigma_{kl} , \quad (2.3)$$

где m – тензор поворота тензора деформации $\varepsilon_{\varphi\psi}$ в лабораторную систему координат; Ω – тензор поворота тензора упругих податливостей из кристаллографической системы координат в систему координат текстуры.

В работе [104] авторами были получены выражения $\varepsilon_{\varphi\psi}$ для пленок, обладающих кубической кристаллической решеткой и текстурами двух типов: когда поверхность пленки параллельна плоскости (110) или плоскости (111). Помимо этого, в качестве упрощения принимается, что тензор механических напряжений состоит только из двух ненулевых (диагональных) компонент, которые равны друг другу, т.е. $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$, что часто встречается в тонких пленках. Выражение для текстуры (110):

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{(110)} = \sigma \left[\frac{2s_{11} + 6s_{12} - s_{44}}{4} + \left(\frac{s_{44}}{2} + \frac{2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}}{4} \sin^2 \varphi \right) \sin^2 \psi \right] \quad (2.4)$$

Выражение для текстуры (111):

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{(111)} = \sigma \left[\frac{2s_{11} + 4s_{12} - s_{44}}{3} + \frac{s_{44}}{2} \sin^2 \psi \right] \quad (2.5)$$

Коэффициенты s в выражениях (2.4) и (2.5) представляют собой компоненты тензора упругих податливостей для кубической кристаллической решетки. Как будет подробно показано в разделе 3.1, слои меди и вольфрама в изучаемых МС сильно текстурированы, а именно: атомные слои вольфрама растут в направлении [110], меди – в направлении [111]. На рисунке 2.10 представлен пример расчета остаточных механических напряжений для выбранных кристаллографических направлений вольфрама и меди (деформация может быть выражена через постоянную кристаллической решетки как $\varepsilon = (a - a_0)/a_0$, a_0 – постоянная для ненапряженного слоя). Измеренные величины постоянной кристаллической решетки a (по закону Вульфа-Брэгга: выражение (2.1)) аппроксимируются линейной функцией, где угол наклона дает значение σ . Компоненты тензора

упругих податливостей взяты как для массивных меди и вольфрама [105]. В выражении (2.4) также присутствует поворот в плоскости пленки на угол φ , однако, так как вольфрам очень близок к идеально изотропному материалу, т.е. $2(s_{11}-s_{12}) \approx s_{44}$, то член, содержащий поворот на угол φ , обнуляется и наблюдается лишь зависимость от угла ψ .

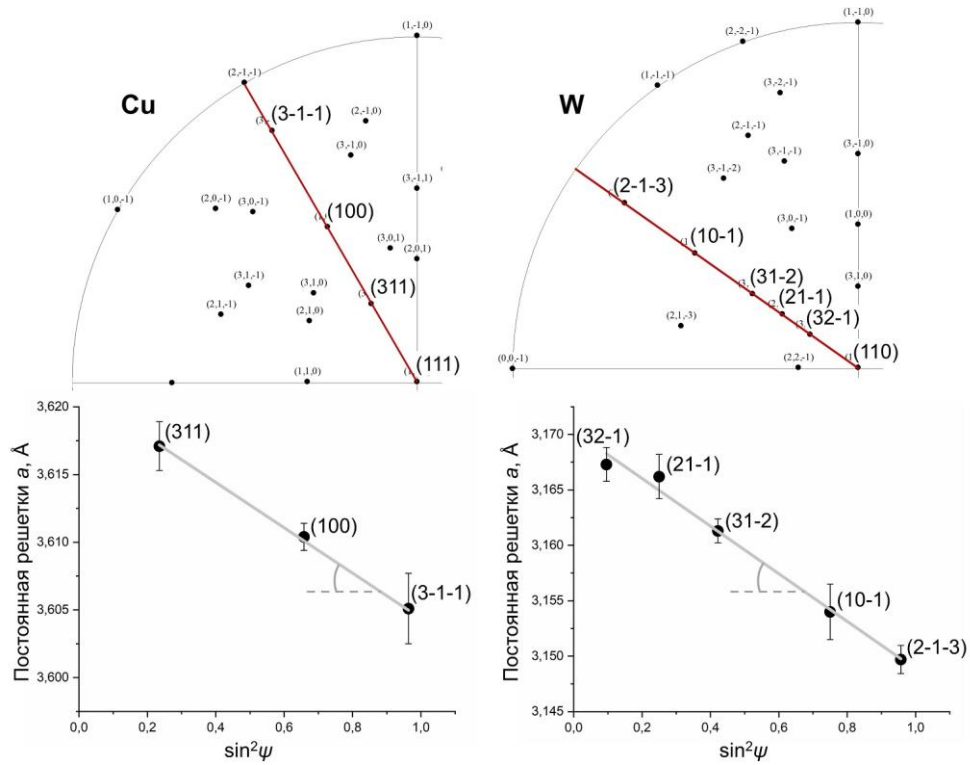


Рисунок 2.10 – Пример линейной аппроксимации значений постоянной кристаллической решетки a для определения величины остаточных механических напряжений σ

Глава 3 Особенности микроструктуры и остаточные механические напряжения в слоях МС с ОТБ после формирования

В Главе 3 представлены экспериментальные результаты исследования микроструктуры и величины остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама МС с ОТБ (одним типом бислоев; см. рисунок 2.1) после их изготовления методом магнетронного распыления мишени. Методом СЭМ изучены морфология поверхности и объема сформированных образцов МС, а методом РД проведен анализ их кристаллографической текстуры. С помощью методики, описанной в разделе 2.3.5, методом РД экспериментально получены средние значения остаточных механических напряжений в слоях. С помощью полученных средних значений остаточных механических напряжений рассчитаны значения механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела медь-вольфрам, и механических напряжений, связанных с взаимодействием МС с подложкой.

3.1 Объемная микроструктура сформированных МС

На рисунке 3.1 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения объема МС с ОТБ после формирования методом магнетронного распыления мишени (в качестве примера представлены изображения образца МС 10 нм Cu / 10 нм W). Все изготовленные МС обладают равномерной слоистой микроструктурой, а различного рода макродефекты, например, трещины и поры, отсутствуют. Однако, отличительной особенностью является наличие волнообразной геометрии слоев, что наиболее ярко прослеживается на изображении сечения объема (рисунок 3.1б; выделены стрелками): слои, расположенные ближе к подложке, имеют более плоскую геометрию, тогда как с увеличением порядкового номера слоя волнистость возрастает. На изображении поверхности МС (рисунок 3.1а) наличие волнообразной структуры отчетливо проявляется в виде сетки затемненных границ, что можно ошибочно принять за

границы зерен. Размеры зерен вольфрама и меди имеют порядок толщины напыляемых слоев, что было обнаружено авторами в работе [96]. Подобная возрастающая волнистость с ростом числа слоев наблюдалась в МС различных систем чистых элементов и соединений, например, Zr/Nb [97], Cu/V [106], NbN/MoN [107], WS₂/MoS₂ [108]. В МС системы Cu/W этот феномен также был обнаружен ранее в работах [95,109]. В работе [109] выдвинуто предположение, что подобная волнообразная структура может быть связана с методом магнетронного распыления мишени, где в процессе роста слоев происходит накопление локальных неравномерностей толщины, в связи с малой диффузионной подвижностью атомов относительно скорости напыления (во всех приведенных случаях подложка дополнительно не подогревалась). Иными словами, происходит накопление дефектов, в первую очередь, неравновесных вакансий.

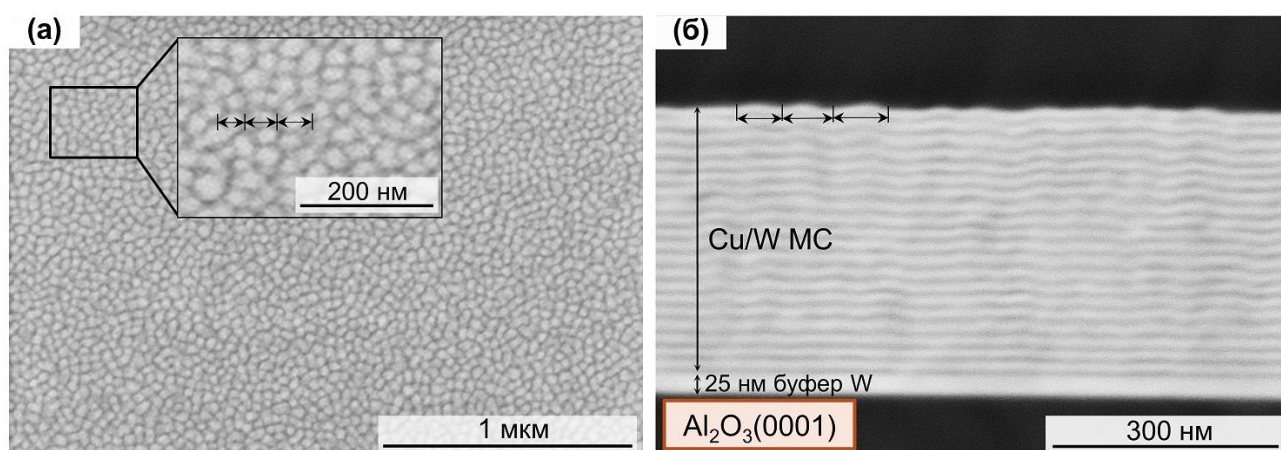


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения образца МС 10 нм Cu / 10 нм W после формирования методом магнетронного распыления мишени: (а) вид поверхности (сигнал вторичных электронов); (б) вид сечения объема (сигнал отраженных электронов)

На рисунке 3.2 представлены $\theta/2\theta$ -спектры РД сформированных МС в интервале углов 2θ 30–50°. Спектрам всех образцов свойственно наличие характерных сателлитных пиков вблизи дифракционных максимумов чистых меди и вольфрама (отмечены пунктирными линиями), уже упоминавшихся ранее в

разделе 1.3. Наблюдаемые различия в тонкой структуре пиков определяются комбинацией толщин слоев в том или ином образце МС. В дальнейшем анализ формы сателлитных пиков будет использоваться для оценки степени деградации МС.

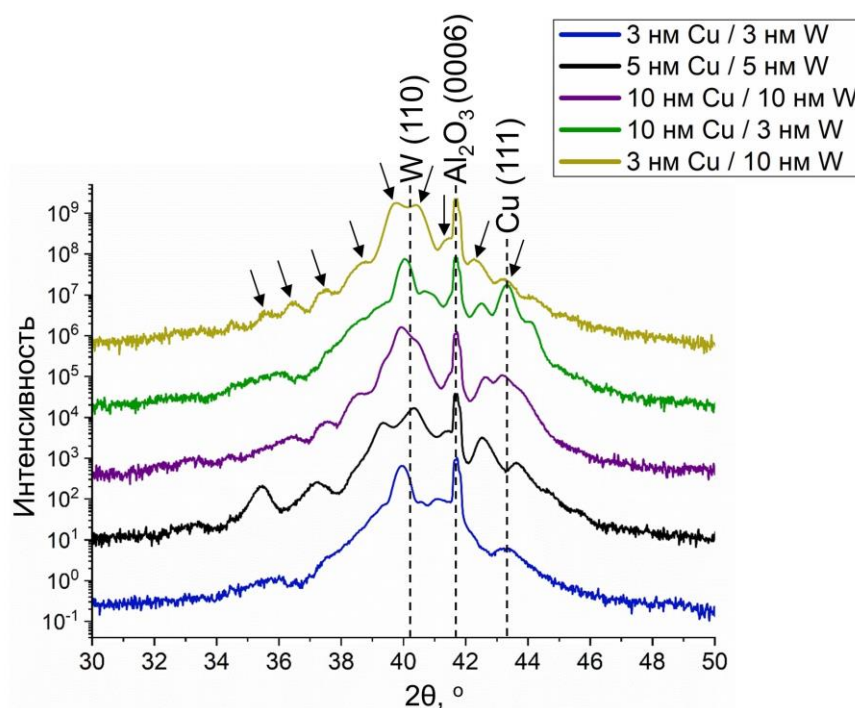


Рисунок 3.2 – Сателлитные пики (отмечены стрелками) на $\theta/2\theta$ -спектрах образцов МС после формирования

Во всех исследуемых образцах МС было обнаружено наличие кристаллографической текстуры в слоях меди и вольфрама. На рисунке 3.3 представлены полюсные фигуры семейства плоскостей $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама образца МС 10 нм Cu / 10 нм W. Высокоинтенсивные полюсы в центрах полюсных фигур ($\psi = 0^\circ$) определяют тип текстуры в направлении, нормальном к поверхности подложки (плоскости роста): слои меди состоят из атомных плоскостей (111); слои вольфрама – из плоскостей (110). На обеих полюсных фигурах наблюдается набор из шести симметрично расположенных интенсивных полюсов, которые определяют кристаллографическую текстуру в плоскостях слоев: эти полюсы соответствуют семейству плоскостей меди $\{111\}$ с полярными

углами $\psi = 70,53^\circ$ и семейству плоскостей вольфрама $\{110\}$ с полярными углами $\psi = 60^\circ$. Вместе с тем, как и на рисунке 1.17 (подложка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)), на полюсной фигуре вольфрама присутствуют три менее интенсивных полюса с полярными углами $\psi = 36^\circ$ (выделены белыми стрелками), которые возникают при дифракции от атомных плоскостей $\{110\}$ буферного слоя вольфрама, некоторая часть которого может обладать текстурой с плоскостями роста (111). На полюсной фигуре меди шесть полюсов, которые расположены в непосредственной близости от полюсов $\{111\}$ с полярными углами $\psi = 63^\circ$ (выделены черными стрелками), представляют собой следы отражений плоскостей $\{110\}$ зерен вольфрама в нанослоях вольфрама. Три полюса с углами $\psi = 37^\circ$ (выделены белыми стрелками) являются следами отражений плоскостей $\{110\}$ вольфрама части буферного слоя с ориентацией (111) из-за близости углов дифракции. Таким образом, слои меди и вольфрама в МС обладают кристаллографической текстурой $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$.

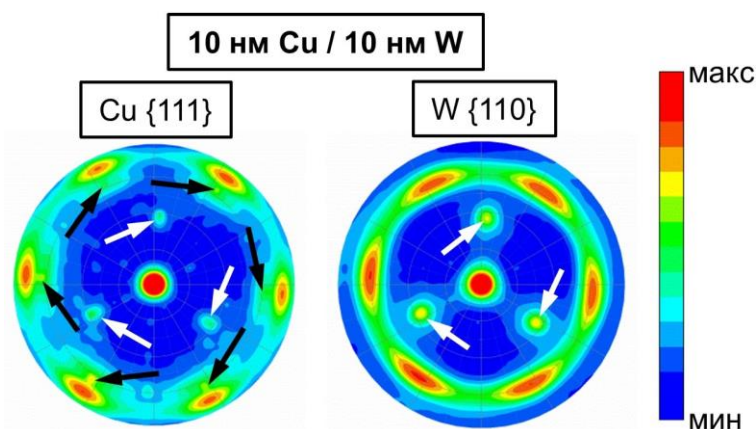


Рисунок 3.3 – Полюсные фигуры $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама образца МС 10 нм Cu / 10 нм W после формирования

Отдельного внимания заслуживает пояснение наблюдаемого набора из шести симметричных полюсов на полюсных фигурах меди и вольфрама. Для кубической гранецентрированной (ГЦК) решетки меди характерно наличие шести симметричных направлений $\langle 111 \rangle$ в плоскости (111) (три непарных направления),

а для объёмно-центрированной (ОЦК) решетки вольфрама – четырех направлений $\langle 110 \rangle$ в плоскости (110) (два непарных направления). При совмещении двух кристаллических решеток по межфазной границе раздела Cu(111)/W(110) происходит формирование плоскостей двойникования в слоях вольфрама и меди, что приводит к появлению шести симметричных полюсов. Такая кристаллографическая текстура может быть объяснена следующим образом (рисунок 3.4). Для направления роста $[110]$ вольфрама в плоскости слоя должны наблюдаться четыре полюса семейства плоскостей $\{110\}$, которые расположены по углам прямоугольника: $[101]$, $[011]$, $[10-1]$, $[01-1]$, где каждый полюс отстоит от центра на полярный угол $\psi = 60^\circ$. Расположение атомных плоскостей (110) вольфрама и (111) меди параллельно поверхности подложки приводит к совпадению в плоскостях слоев наиболее плотноупакованных направлений, например, направлений $[-111]$ вольфрама и $[-101]$ меди. Каждому направлению меди (три непарных направления, например, $[-101]$, $[-110]$, $[0-11]$) необходимо сопоставить направление вольфрама $[-111]$ со своим прямоугольником, состоящим из полюсов плоскостей вольфрама семейства $\{110\}$. Три полученных прямоугольника будут повернуты друг от относительно друга на азимутальный угол $\varphi = 120^\circ$. В конечном итоге получится набор из шести пар полюсов $\{110\}$ вольфрама (шесть дублетов), отстоящих друг от друга на $\Delta\varphi = 10,52^\circ$. Наблюдаемое экспериментально большое азимутальное уширение каждого из шести полюсов вольфрама связано с тем, что дублеты не разрешаются при экспериментальном анализе как отдельно стоящие полюсы и образуют один большой полюс с полярным углом $\psi = 60^\circ$. При этом двойникование плоскостей происходит и в меди, где появляются три дополнительные полюса плоскостей $\{111\}$.

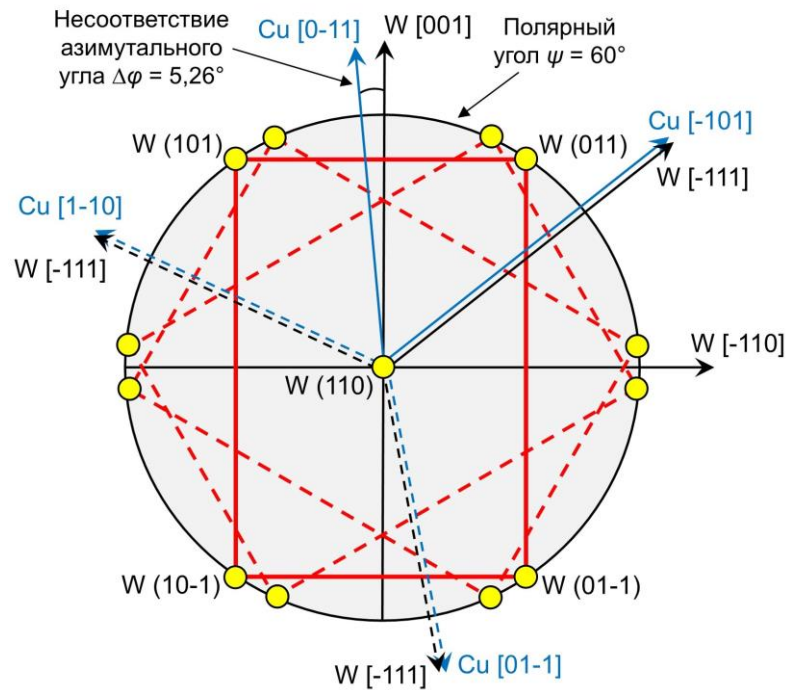


Рисунок 3.4 – Схема появления шести полюсов $\{110\}$ на полюсной фигуре вольфрама

Таким образом, после формирования методом магнетронного распыления мишени МС обладают сплошной микроструктурой, где отсутствуют различного рода макродефекты. Экспериментально обнаружено, что в процессе формирования рост слоев меди и вольфрама сопровождается появлением кристаллографической текстуры $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$ с интенсивными полюсами. Появление кристаллографического подобия сопровождается появлением плоскостей двойникования в объемах слоев.

3.2 Остаточные механические напряжения в слоях сформированных МС

На рисунке 3.5 представлены средние значения остаточных механических напряжений в слоях вольфрама и меди в МС после формирования, полученные с помощью экспериментальной методики, описанной в разделе 2.3.5. Отличительной чертой является то, что полученные средние значения остаточных механических напряжений в слоях каждой фазы имеют сжимающий характер, а это идет вразрез

с типичным для МС напряженным состоянием, где слои одной фазы оказываются в сжатом состоянии, а слои другой фазы – в растянутом (например, в работах [110,111]). Более того, сами по себе средние значения остаточных механических напряжений достаточно высоки: как в слоях вольфрама, так и в слоях меди их значения достигают единиц ГПа, причем наибольшее значение $\sim -6,75$ ГПа наблюдается в слоях вольфрама в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W. Помимо этого, примечательно, что в образцах МС 10 нм Cu / 3 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W механические напряжения в слоях принимают очень близкие средние значения, т.е. «скачок» толщины слоев вольфрама с 3 до 10 нм почти не оказывает влияния на напряженное состояние. Схожим образом, в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W и 3 нм Cu / 10 нм W средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди слабо зависят от толщины слоев вольфрама и принимают значения $\sim -2,5$ ГПа. В образце МС 5 нм Cu / 5 нм W остаточные механические напряжения в слоях меди и вольфрама принимают практически одинаковые средние значения.

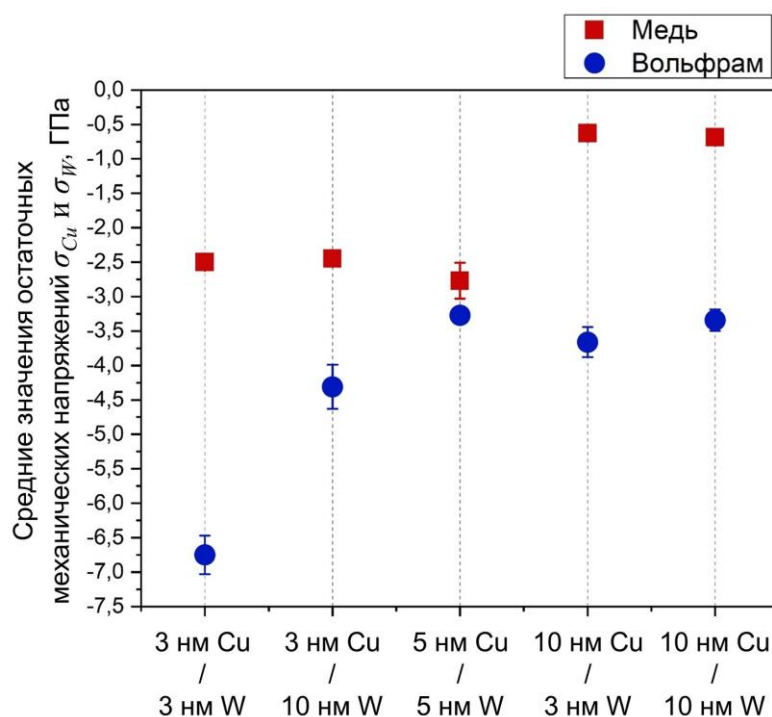


Рисунок 3.5 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама МС с ОТБ после их формирования

Можно выделить три основных вклада в величину остаточных механических напряжений в слоях в МС, сформированных при комнатной температуре: механические напряжения, создаваемые несоответствием межплоскостных расстояний на границе раздела между слоями; механические напряжения, создаваемые межфазной границей раздела между слоями меди и вольфрама; механические напряжения, связанные с процессом роста. Первые два вклада представляют собой явно определенные механизмы возникновения механических напряжений, связанные с наличием межфазной границы раздела, в то время как к последнему можно условно отнести все остальные потенциальные механизмы, которые должны зависеть от параметров процесса роста.

В исследуемых МС с текстурой $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$ механические напряжения от несоответствия межплоскостных расстояний на границе раздела между слоями для наблюдаемой текстуры будут различны для двух перпендикулярных направлений в плоскости границы. На рисунке 3.6 приведены схематические изображения плоскостей (110) вольфрама и (111) меди с указанными величинами межплоскостных расстояний вдоль различных кристаллографических направлений. В направлении $[001]_{\text{W}} \parallel [0-11]_{\text{Cu}}$ межплоскостные расстояния принимают значения $d_{\text{W}} = 3,165 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Cu}} = 2,556 \text{ \AA}$, а в направлении $[-110]_{\text{W}} \parallel [-211]_{\text{Cu}}$ – $d_{\text{W}} = 4,476 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Cu}} = 4,427 \text{ \AA}$. Модуль линейной деформации несоответствия в МС может быть представлен как [11]:

$$|\varepsilon_{\text{H}}| = \frac{|d_{\text{W}} - d_{\text{Cu}}|}{(d_{\text{W}} + d_{\text{Cu}})/2}, \quad (3.1)$$

Пользуясь выражением (3.1), рассчитанные значения деформации несоответствия вдоль направлений $[001]_{\text{W}} \parallel [0-11]_{\text{Cu}}$ и $[-110]_{\text{W}} \parallel [-211]_{\text{Cu}}$ равны 21,2 % и 1,1 % соответственно. Исходя из разницы межплоскостных расстояний, механические напряжения в слое меди должны иметь растягивающий характер, тогда как в вольфраме – сжимающий (вдоль обоих кристаллографических направлений).

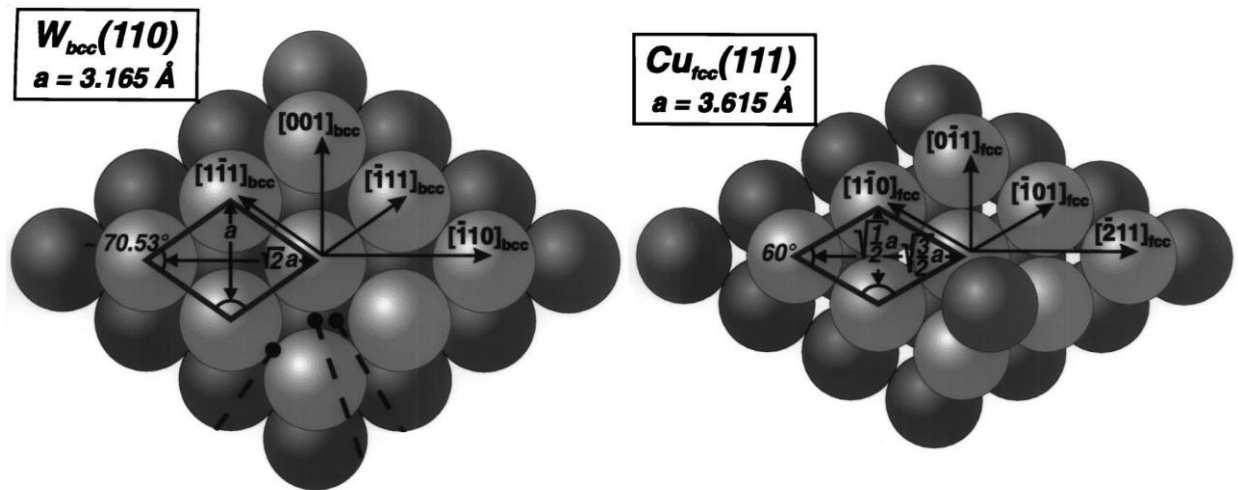


Рисунок 3.6 – Межплоскостные расстояния вдоль различных направлений в плоскостях (110) вольфрама и (111) меди (схематическое изображение приведено из работы [112])

Основным механизмом релаксации деформации несоответствия является формирование набора дислокаций (несоответствия) на межфазной границе раздела. Дислокации несоответствия будут создаваться до тех пор, пока этот процесс является энергетически выгодным: дислокации вносят положительную добавку в общую величину энергии упругой деформации, но это компенсируется работой остаточных механических напряжений на пластической деформации (вектор Бюргерса) дислокации. Таким образом, в результате релаксации доли $|\epsilon_n|$ будет формироваться остаточная величина деформации, $\epsilon_{равн}$, которая будет иметь равновесный характер. Исходя из величины $\epsilon_{равн}$, в слоях меди и вольфрама, в зависимости от их толщин и модулей упругости, будут наблюдаться остаточные механические напряжения, которые будем называть механическими напряжениями когерентности, $\sigma_{ког}$.

Однако, представляется маловероятным, что столь высокие значения деформации в направлении $[001]_W || [0-11]_{Cu}$ бислои будут релаксировать по дислокационному механизму, так как можно ожидать крайне высокую плотность дислокаций, расстояния между которыми могут достигать размера решеточного вектора Бюргерса. Действительно, в работе [112] авторами с помощью *in situ*

анализа методом сканирующей туннельной микроскопии был изучен процесс послойного роста медных монослоев на поверхности вольфрама. Было показано, что для пленки с более чем четырьмя монослоями меди происходит значительная релаксация первоначальной величины деформации несоответствия $|\varepsilon_n| = 0,212$ за счет появления периодической макроструктуры вдоль направления $[001]_W || [0-11]_{Cu}$. Она представляет собой пространственное совпадение определенных атомных плоскостей меди с атомными плоскостями вольфрама с периодом $\sim 13,6 \text{ \AA}$. При этом авторы указывают, что величина остаточной деформации 0,58 % приходится на слой меди и с ростом числа монослоев не изменяется. Однако, этот результат справедлив при напылении на толстую подложку вольфрама, где подавляющие остаточные механические напряжения будут приходиться на тонкий слой меди. Но в случае исследуемых МС толщины слоев меди и вольфрама соизмеримы, поэтому деформация должна приходиться на оба слоя, распределяясь в зависимости от соотношения модулей упругости. Наблюдаемую в данном направлении величину деформации можно принять за $\varepsilon_{равн [001]W || [0-11]Cu} = 0,58 \%$. В направлении $[-110]_W || [-211]_{Cu}$ авторы не наблюдали периодической макроструктуры, поэтому вдоль данного направления будет происходить частичная релаксация деформации $|\varepsilon_n| = 1,1 \%$ по дислокационному механизму. Можно предположить, что величина остаточной деформации границы раздела составляет до половины величины $|\varepsilon_n|$ и принять ее равной $\varepsilon_{равн [001]W || [0-11]Cu}$, т.е. $\varepsilon_{равн} = \varepsilon_{равн [001]W || [0-11]Cu} = \varepsilon_{равн [-110]W || [-211]Cu} = 0,58 \%$.

Предполагая, что тензор механических напряжений в каждом слое лишь имеет две главные компоненты $\sigma_{ког} = \sigma_{ког [001]W || [0-11]Cu} = \sigma_{ког [-110]W || [-211]Cu}$, $\sigma_{ког 33} = 0 \text{ Па}$, а главные компоненты тензора деформации в плоскостях слоев равны $\varepsilon_{ког} = \varepsilon_{ког [001]W || [0-11]Cu} = \varepsilon_{ког [-110]W || [-211]Cu}$, закон Гука (для изотропного тела) принимает следующий вид:

$$\sigma_{ког} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_{ког} , \quad (3.2)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Оценить величины деформации когеренции можно с помощью баланса сил вдоль направления [113]:

$$\sigma_{\text{ког}}^{Cu} h_{Cu} + \sigma_{\text{ког}}^W h_W = \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} \varepsilon_{\text{ког}}^{Cu} h_{Cu} + \frac{E_W}{1 - \nu_W} \varepsilon_{\text{ког}}^W h_W = 0, \quad (3.3)$$

где h_{Cu} и h_W – толщины слоев. Разница деформаций в слоях равна величине $\varepsilon_{\text{равн}}$, т.е. $\varepsilon_{\text{ког}}^{Cu} - \varepsilon_{\text{ког}}^W = \varepsilon_{\text{равн}}$. Таким образом, механические напряжения когеренции можно выразить как [11]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ког}}^{Cu} &= \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} \varepsilon_{\text{ког}}^{Cu} = \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} \varepsilon_{\text{равн}} \left[\frac{h_W \frac{E_W}{1 - \nu_W}}{h_{Cu} \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} + h_W \frac{E_W}{1 - \nu_W}} \right], \\ \sigma_{\text{ког}}^W &= \frac{E_W}{1 - \nu_W} \varepsilon_{\text{ког}}^W = -\frac{E_W}{1 - \nu_W} \varepsilon_{\text{равн}} \left[\frac{h_{Cu} \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}}}{h_{Cu} \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} + h_W \frac{E_W}{1 - \nu_W}} \right], \end{aligned} \quad (3.4)$$

В таблице 3.1 представлены оценочные значения механических напряжений когерентности в слоях меди и вольфрама. Можно видеть, что механические напряжения в МС с одинаковыми толщинами слоев имеют одно и то же значение. Это связано с тем, что выбранное значение $\varepsilon_{\text{равн}}$ принято постоянным для всех возможных толщин слоев меди и вольфрама, что, строго говоря, не так. Ожидается, что с ростом толщины слоев плотность дислокаций несоответствия будет возрастать, стремясь полностью релаксировать упругую часть деформации несоответствия для случая очень толстой пленки. Постепенный рост числа дислокаций должен происходить не только вдоль направления $[-110]_W || [-211]_{Cu}$ с малой величиной $|\varepsilon_n|$, но в том числе и вдоль направления $[001]_W || [0-11]_{Cu}$, где так или иначе остается малая остаточная деформация. Однако, для целей качественной оценки порядка величин $\varepsilon_{\text{ког}}^{Cu}$ и $\varepsilon_{\text{ког}}^W$ этим процессом можно пренебречь.

Таблица 3.1 – Оценка механических напряжений когерентности в слоях меди и вольфрама

Образец МС	$\sigma_{\text{ког}}^{\text{Cu}}$, ГПа	$\sigma_{\text{ког}}^{\text{W}}$, ГПа
3 нм Cu / 3 нм W	0,69	–0,69
3 нм Cu / 10 нм W	0,82	–0,25
5 нм Cu / 5 нм W	0,69	–0,69
10 нм Cu / 3 нм W	0,46	–1,53
10 нм Cu / 10 нм W	0,69	–0,69

Значения механических напряжений, создаваемых межфазной границей раздела, были рассчитаны на основе измеренных остаточных механических напряжений в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W (рисунок 3.5). Данный источник механических напряжений в слоях МС возникает из-за наличия дополнительной работы f , которую необходимо затратить, чтобы упруго деформировать поверхность межфазной границы раздела, деформируя соседствующие слои на одинаковую величину [114]. Фактически в объеме материала возникают механические напряжения, действие которых уравнивает силу f , действующую на поверхности материала. Расчет величины f для межфазных границ раздела (111)Cu/(110)W производился в соответствии с моделью, предложенной Рудом и соавторами для МС в работе [110]. Она основывается на балансе механических напряжений:

$$\sigma_{\text{под}} = \frac{2f}{\lambda} + \langle \sigma \rangle, \quad (3.5)$$

где $\sigma_{\text{под}}$ – значение механических напряжений, полученное из анализа кривизны подложки (формула Стоуни); $\langle \sigma \rangle = (t_{\text{Cu}}\sigma_{\text{Cu}} + t_{\text{W}}\sigma_{\text{W}})/(t_{\text{Cu}} + t_{\text{W}})$, где σ_{Cu} и σ_{W} – механические напряжения, полученные методом РД (рисунок 3.5), а t_{Cu} и t_{W} – толщины слоев меди и вольфрама; $\lambda = t_{\text{Cu}} + t_{\text{W}}$ – толщина бислоя; f – величина силы, создаваемой межфазной границей раздела, на единицу длины (в общем случае f –

это тензор 2-го ранга с компонентами $f_{11}, f_{22}, f_{12(21)}$; тензор принимается отнесенным к главным осям с одинаковыми диагональными компонентами, т.е. $f_{11} = f_{22} = f$, $f_{12(21)} = 0$). Величина f определяется из линейной зависимости в координатах $\sigma_{nod} - \langle \sigma \rangle (2/\lambda)$, где угол наклона определяет искомую величину. Для расчета следует использовать величины остаточных механических напряжений в МС с равными толщинами слоев, так как в таких МС механические напряжения когеренции $\sigma_{ког}$ равны и противоположны по знаку, благодаря чему исключаются из $\langle \sigma \rangle = (\sigma_{Cu} + \sigma_W)/2$.

Для выбранных образцов МС было принято допущение, что кривизна подложки мала и средними механическими напряжениями в подложке можно пренебречь, т.е. $\sigma_{nod} \approx 0$ Па. Это допущение обусловлено высокими модулями упругости подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и малостью толщин исследуемых МС: толщины МС варьируются от 145 нм до 425 нм, в то время как толщина сапфировой подложки равна 500 мкм. В частности, в работе [115] авторами рассчитана величина f для Ag-Ni МС, где толщина пленки МС равнялась 500 нм, а кремниевой подложки – 360 мкм: экспериментально полученные значения σ_{nod} существенно ниже значений $\langle \sigma \rangle$ и не оказывают заметного влияния на определение значения f .

На рисунке 3.7 представлена линейная аппроксимация экспериментальных значений $-\langle \sigma \rangle$ в координатах $-\langle \sigma \rangle (2f/\lambda)$. Экспериментальные значения с достаточно высокой точностью описываются линейной функцией, поэтому можно заключить, что абсолютные значения σ_{nod} действительно малы (напряжения в приповерхностном слое подложки будут ненулевые, однако средние напряжения по объему пренебрежимо малы) и механические напряжения $2f/\lambda$, действующие на смежные слои, преимущественно уравниваются средними ростовыми напряжениями с обратным знаком $-\langle \sigma \rangle$. Однако, имеется ненулевое пересечение линейной функции с осью $-\langle \sigma \rangle$ при нулевом значении $2/\lambda$ (если устремить толщину бислоя λ к бесконечности) равное $0,84 \pm 0,13$ ГПа. В сущности, это «неучтенный» источник механических напряжений, который действует одинаково на все бислои МС и, строго говоря, должен быть включен в правую часть баланса механических напряжений (3.5). Подобное ненулевое значение также наблюдалось

другими авторами, например, в работах [110,111] и не является следствием влияния кривизны подложки. В работе [110] авторы выдвинули предположение, что появление подобных механических напряжений может быть связано с воздействием подложки на бислои МС. В дальнейшем этот тип механических напряжений будем именовать $\sigma_{MC/под}$.

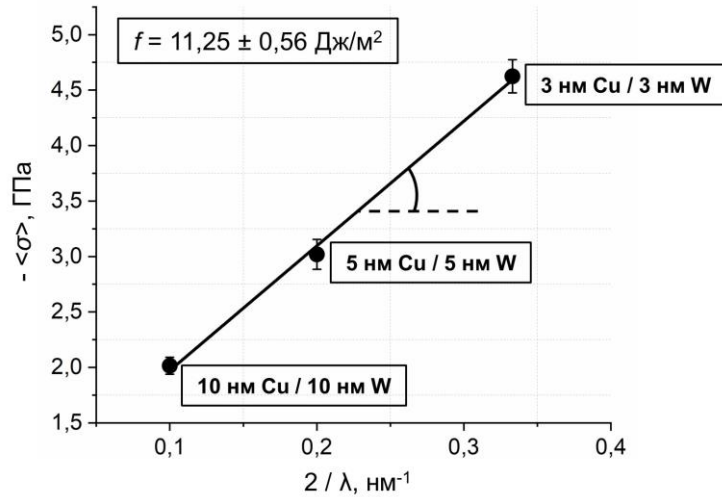


Рисунок 3.7 – Экспериментальное определение величины механических напряжений f , создаваемых межфазными границами раздела Cu(111)/W(110)

Рассчитанное значение силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110), равняется $f = 11,25 \pm 0,56$ Дж/м². Рассчитанное значение f отличается от типичных значений для металлических систем элементов высокой абсолютной величиной и положительным знаком. Значения для ряда других металлических систем, полученные с помощью аналогичной модели, меньше полученного примерно в 4–5 раз, например, $-2,27 \pm 0,67$ Дж/м² для границ Ag(111)/Ni(111) [110], $-3,19 \pm 0,43$ Дж/м² для границ Ag(111)/Cu(111) [111], $-1,80$ Дж/м² для границ Ag(100)/Fe(100) [116]. Знак силы f имеет обратный физический смысл, нежели силы, создающей объемные механические напряжения. При $f < 0$ механические напряжения в объеме слоя имеют растягивающий характер, так как в объеме создаются напряжения противоположного знака, которые

уравновешивают силу f . Соответственно, при $f > 0$ объем слоя испытывает сжимающие механические напряжения.

В работе [117] авторы указывают, что с ростом количества дислокаций несоответствия возрастает величина энергии межфазной границы раздела $\gamma_{Cu/W}$. Энергия, необходимая на создание единицы площади межфазной границы раздела, может возрастать на некоторую добавку, связанную с наличием пластической деформации. По аналогии можно предположить, что высокое абсолютное значение f вероятно связано с периодической макроструктурой вдоль направления $[001]_W || [0-11]_{Cu}$, которая возникает при релаксации $|\varepsilon_H|$.

Выражение (3.5), принимая $\sigma_{nod} \approx 0$ Па, можно выразить через значения средних остаточных механических напряжений в слоях вольфрама и меди следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_{рост}^{Cu} + \sigma_{ког}^{Cu} &= -\frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} \frac{2f}{t_{Cu} \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} + t_W \frac{E_W}{1 - \nu_W}} - 2\chi_{Cu} \sigma_{МС/под}, \\ \sigma_{рост}^W + \sigma_{ког}^W &= -\frac{E_W}{1 - \nu_W} \frac{2f}{t_{Cu} \frac{E_{Cu}}{1 - \nu_{Cu}} + t_W \frac{E_W}{1 - \nu_W}} - 2\chi_W \sigma_{МС/под}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

где $\sigma_{рост}^{Cu(W)} + \sigma_{ког}^{Cu(W)} = \sigma_{Cu(W)}$ – остаточные механические напряжения в слоях меди и вольфрама, а $\sigma_{рост}^{Cu}$ и $\sigma_{рост}^W$ – ростовые напряжения в слоях; $\sigma_{МС/под} = 0,84$ ГПа – значение механических напряжений, определяемые пересечением функции $\langle \sigma \rangle$ ($2f/\lambda$) с осью $-\langle \sigma \rangle$; а χ_{Cu} и χ_W – доли этих напряжений, приходящиеся на слои меди и вольфрама. Первый член в правой части уравнения представляет собой механические напряжения в слоях меди и вольфрама, создаваемые межфазной границей раздела, σ_{Cu}^f и σ_W^f , соответственно, если учесть, что величины создаваемых в смежных слоях деформаций одинаковы. Если принять среднее значение механических напряжений в сапфировой подложке близким к нулю, то механические напряжения в объемах слоев σ_{Cu} и σ_W будут уравновешивать действие

σ_{Cu}^f , σ_W^f , и $\sigma_{MC/под}$. Строго говоря, такая формулировка (без $\sigma_{MC/под}$) подходит к случаю свободно закреплённой МС, т.е. без опоры на подложку. При наличии подложки некоторая неуравновешенная доля механических напряжений так или иначе будет приходиться на ее объем, и в правых частях уравнений (3.6) должна присутствовать переменная $\sigma_{под}$.

Предполагается, что причиной наличия сжимающих остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама исследуемых МС, в первую очередь, является высокое значение силы $f \approx 11,25 \text{ Дж/м}^2$, создаваемой межфазными границами раздела медь-вольфрам, которая преимущественно уравнивается механическими напряжениями в объемах слоев. Значения механических напряжений σ_{Cu}^f и σ_W^f для выбранных толщин слоев меди и вольфрама представлены в таблице 3.2. Вместе с силой f значительное влияние оказывает экспериментально обнаруженный источник механических напряжений $\sigma_{MC/под}$, связанный с взаимодействием МС и подложки (также уравнивается механическими напряжениями противоположного знака в объемах слоев). Фактически, переменные $\sigma_{рост}^{Cu}$ и $\sigma_{рост}^W$ имеют отрицательный знак и добавляются к механическим напряжениям когеренции. В случае слоев меди, отрицательное значение $\sigma_{рост}^{Cu}$ значительно выше положительного значения $\sigma_{ког}^{Cu}$ и в конечном итоге суммарное значение σ_{Cu} оказывается отрицательным, т.е. механические напряжения в слое меди имеют сжимающий характер.

Таблица 3.2 – Значения механических напряжений в слоях меди и вольфрама, σ_{Cu}^f и σ_W^f , создаваемые межфазной границей раздела

Образец МС	σ_{Cu}^f , ГПа	σ_W^f , ГПа
3 нм Cu / 3 нм W	–1,64	–5,85
3 нм Cu / 10 нм W	–0,58	–2,07
5 нм Cu / 5 нм W	–0,98	–3,51
10 нм Cu / 3 нм W	–0,81	–2,88
10 нм Cu / 10 нм W	–0,49	–1,75

Таким образом, экспериментально обнаружено, что в процессе роста слоев меди и вольфрама в них появляются сжимающие остаточные механические напряжения. Было экспериментально обнаружено, что источник механических напряжений в лице сжимающих межфазных границ раздела Cu(111)/W(110) вносит преимущественный вклад в конечное напряженное состояние. Наряду с межфазными границами раздела, обнаружено, что существует дополнительный источник сжимающих механических напряжений, который действует одинаково на все бислои МС и вероятно связан с взаимодействием между МС и подложкой. Сжимающий характер механических напряжений в слоях меди возникает вопреки растягивающему действию механических напряжений когеренции, так как другие вклады создают большие по модулю сжимающие механические напряжения.

3.3 Выводы по Главе 3

Показано, что формируемые методом магнетронного распыления мишени МС системы медь-вольфрам обладают однородной объемной микроструктурой без макродефектов, однако процесс роста слоев неизбежно сопровождается появлением волнообразной геометрии слоев, что характерно для МС других систем элементов. Обнаружено, что вне зависимости от типа бислоев слои меди и вольфрама обладают сильной кристаллографической текстурой типа Cu{111}<-

101>||W{110}<-111>. На обеих полюсных фигурах {111} меди и {110} вольфрама обнаружен нетипичный набор из шести высокоинтенсивных симметрично расположенных полюсов. Предложена модель формирования избыточных полюсов, основанная на появлении плоскостей двойникования в объемах слоев.

Экспериментально обнаружено наличие высоких остаточных механических напряжений в слоях сформированных МС. Остаточные механические напряжения имеют сжимающий характер, как в слоях меди, так и в слоях вольфрама, что нетривиально для слоев МС. Остаточные механические напряжения в слоях обладают высокими средними значениями порядка единиц ГПа, которые зависят от типа бислоев в МС: наибольшее значение $\sim -6,75$ ГПа обнаружено в слоях вольфрама в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W. Экспериментально рассчитано значение величины сжимающих механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела Cu(111)/W(110). Вдобавок был экспериментально обнаружен дополнительный источник сжимающих механических напряжений, вероятно связанный с взаимодействием МС и подложки, который действует одинаково на все бислои МС. Совместное действие данных источников приводит к появлению наблюдаемых высоких сжимающих механических напряжений в слоях.

Глава 4 Влияние термического отжига в интервале температур 400–700 °С на микроструктуру и остаточные механические напряжения в слоях МС с ОТБ

В Главе 4 исследованы физические процессы, происходящие в МС с ОТБ (одним типом бислоев; см. рисунок 2.1) в течение отжига в интервале температуры 400–700 °С. Экспериментально исследован процесс высокотемпературной релаксации остаточных механических напряжений в слоях: методом РД получены средние значения механических напряжений после отжига при различных температурах, а с помощью методов СЭМ и СПЭМ изучена термическая эволюция микроструктуры во время релаксации. На основании полученных средних значений остаточных механических напряжений рассчитаны значения механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела Cu(111)/W(110), в зависимости от температуры отжига. Методами СЭМ и ОЭС исследовано начало процесса деградации МС, которое наступает в отдельных образцах МС после отжига при температуре 700 °С. С помощью *in situ* анализа методом ОЭС образцов МС во время термического отжига исследована кинетика зернограницной диффузии атомов меди в слое вольфрама и рассчитаны коэффициенты диффузии с помощью модели Хванга-Баллуффи.

4.1 Температурная зависимость средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама

На рисунке 4.1а представлены $\theta/2\theta$ -спектры, содержащие сателлитные пики, образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W, подвергнутых термическому отжигу в интервале температур 400–700 °С. Для сравнения снова представлен спектр образца МС до отжига. Данный тип образцов взят в качестве примера, т.к. в остальных образцах МС наблюдалось схожее изменение $\theta/2\theta$ -спектров. Как отмечалось в разделе 3.1, наличие сателлитных пиков является прямым следствием структуры чередующихся слоев. Можно видеть, что в интервале температур 400–600 °С сателлитные пики сохраняют первоначальную форму и интенсивность. Только в

образце МС, отожженном при температуре 700 °С, наблюдается заметное изменение формы сателлитных пиков. Изменение структуры сателлитных пиков предполагает начало процесса деградации слоистой микроструктуры МС. В образцах МС других типов структура $\theta/2\theta$ -спектров изменяется подобным образом, за исключением образцов МС 10 нм Cu / 10 нм W, где форма сателлитных пиков остается неизменной во всем интервале температур 400–700 °С, т.е. деградация последних начинается при бóльшей температуре. На рисунке 4.1б представлены пики дифракционных отражений меди (111) и вольфрама (110) при различных азимутальных углах $\varphi = 0\text{--}360^\circ$ (полярные углы: $\psi_{Cu} = 72^\circ$, $\psi_W = 60^\circ$) в образце МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С. После отжига пики сохраняют достаточно высокую интенсивность, что предполагает сохранение первоначальной кристаллографической текстуры слоев.

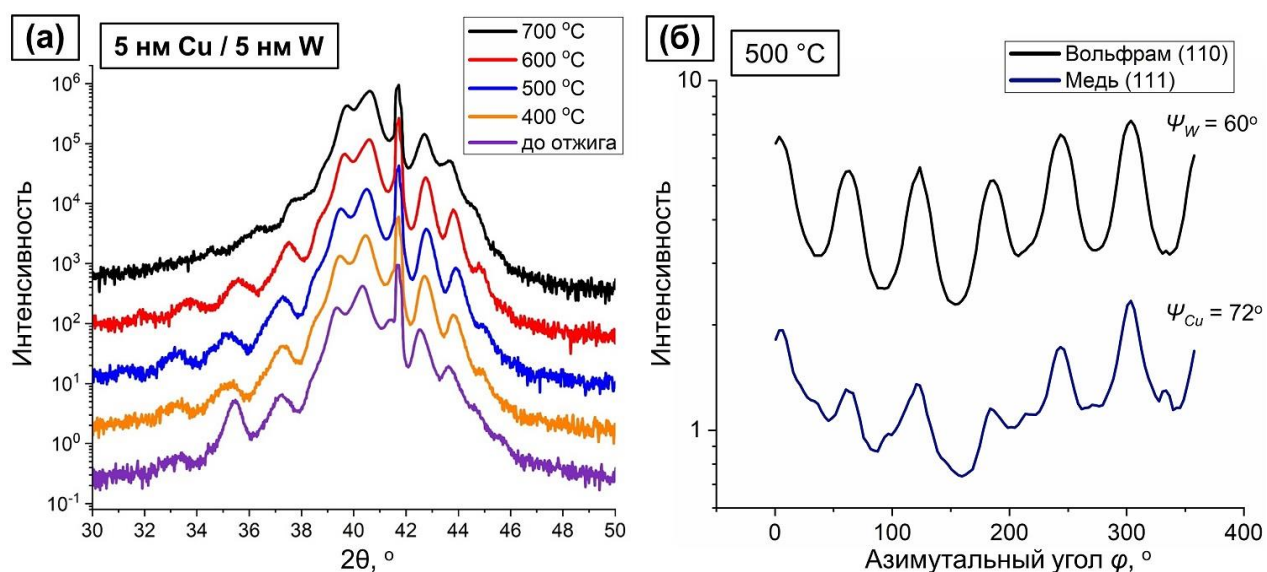


Рисунок 4.1 – Форма сателлитных пиков на $\theta/2\theta$ -спектрах образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига в интервале температур 400–700 °С (а) и пики дифракционных отражений меди (111) и вольфрама (110) при различных азимутальных углах φ в образце МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С (б)

На рисунке 4.2 представлены температурные зависимости средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама, $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$

соответственно, в интервале температур 400–700 °С. Ломаные кривые, пересекающие экспериментальные значения, изображены для лучшего визуального представления.

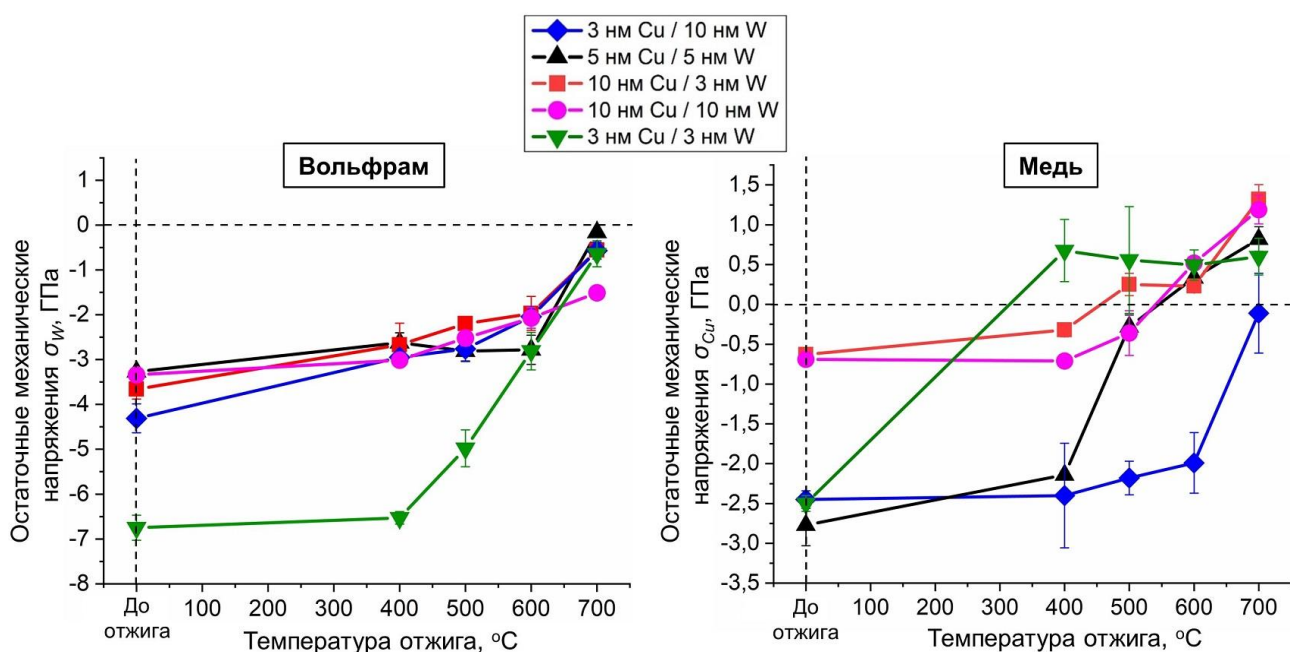


Рисунок 4.2 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в МС с ОТБ после отжига при различных температурах

В первую очередь, стоит отметить, что в большинстве МС, а именно 3 нм Cu / 10 нм W, 10 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W, остаточные механические напряжения в слоях вольфрама σ_W принимают близкие средние значения (с учетом экспериментальной ошибки измерений) во всем интервале температур 400–700 °С. Значения σ_W в образцах МС 10 нм Cu / 10 нм W отклоняются от общего интервала значений лишь при температуре 700 °С. Существенно отличается $\sigma_W(T)$ только в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W: часть кривой при температурах < 600 °С пролегает при значительно более высоких средних значениях остаточных механических напряжений, однако, начиная с температуры 600 °С, значения σ_W также попадают в интервал, характерный для остальных образцов МС.

Зависимости релаксации остаточных механических напряжений в слоях меди $\sigma_{Cu}(T)$, напротив, достаточно сильно различаются между собой: схожее поведение

$\sigma_{Cu}(T)$ наблюдается лишь в образцах МС 10 нм Cu / 3 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W. Несмотря на одинаковость $\sigma_W(T)$ в образцах МС 3 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W, кривые $\sigma_{Cu}(T)$ в них существенно различаются, уже начиная с температуры 500 °С. Самый сильный «скачок» в средних значениях наблюдается в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W, где уже после отжига при температуре 400 °С механические напряжения в слоях меди принимают растягивающий характер со средним значением $\sim 0,67$ ГПа. Примечательно, что во всех образцах МС, кроме 3 нм Cu / 10 нм W, средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди с ростом температуры отжига устремляются в область растягивающих напряжений (с учетом высокой экспериментальной ошибки измерения при температуре 700 °С, в образце МС 3 нм Cu / 10 нм W нельзя полностью исключить возможность наличия растягивающих механических напряжений).

На рисунке 4.3 представлена зависимость величины f от температуры отжига. Значения $f(T)$ были получены с помощью линейной аппроксимации экспериментальных значений σ_{Cu} и σ_W для различных температур отжига с помощью выражения (3.5), как это было проделано для образцов МС до отжига в разделе 3.2 (состояние МС после формирования также представлено для наглядного сравнения). Таким образом, релаксация первоначально напряженного состояния приводит к уменьшению величины силы, создаваемой межфазной границей раздела, где при температуре ~ 650 °С $f \approx 0$ Дж/м². Заслуживает отдельного внимания, что зависимость $f(T)$ имеет вид линейной функции, т.е. процесс не является термически активированным, хотя $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$ имеют ярко выраженный активационный характер. Напротив, с ростом температуры отжига величина $\sigma_{MC/под}$ (отсекаемые линейными функциями $-\langle\sigma\rangle (2f/\lambda)$ значения при $2/\lambda \rightarrow 0$) сперва возрастает (при 400 °С), однако потом снова уменьшается (при 500 и 600 °С), принимая ненулевые значения, близкие к первоначальным.

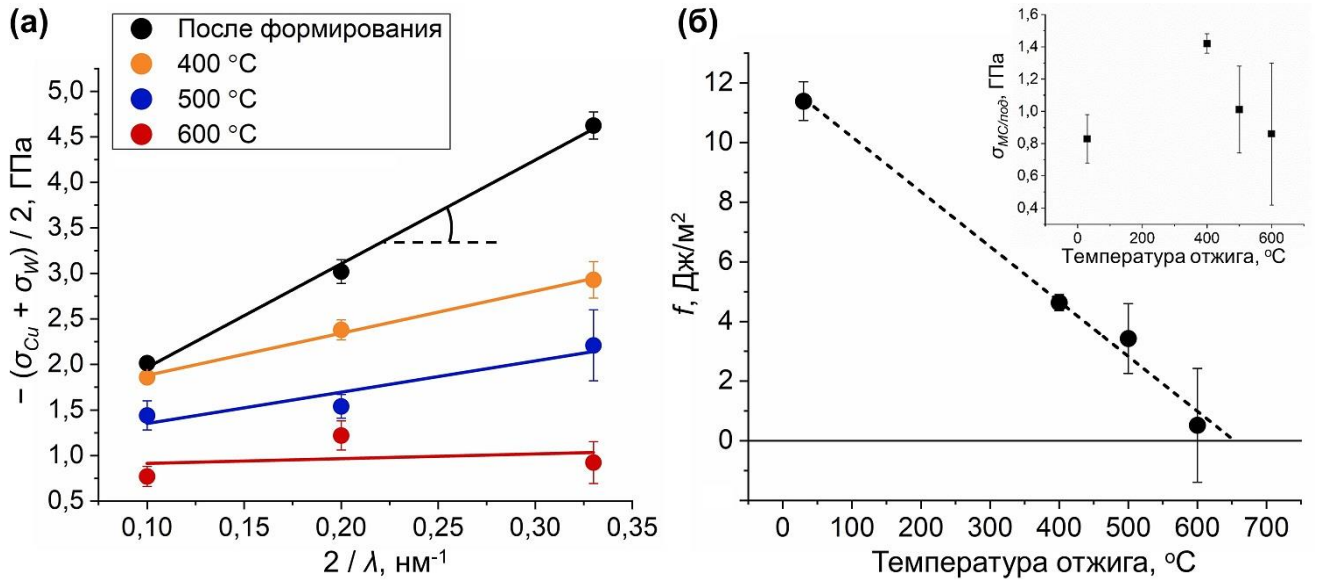


Рисунок 4.3 – Экспериментальное определение величины механических напряжений f в образцах МС после отжига в интервале температур 400–600 °C с помощью выражения (3.5) (а); аппроксимация полученных значений $f(T)$ линейной функцией и значения $\sigma_{MC/нод}$ в зависимости от температуры отжига (б)

Как указывалось ранее в разделе 3.2, высокое абсолютное значение f может быть связано со значительной степенью несоответствия атомных плоскостей на границе раздела, в первую очередь, из-за периодической макроструктуры вдоль направления $[001]_W || [0-11]_{Cu}$. В работе [117] авторы предположили, что f должна возрастать с ростом числа дислокаций несоответствия и, наоборот, убывать с ростом степени когерентности атомных плоскостей на границе. Аналогичным образом, можно предположить, что изменение периодической макроструктуры вдоль направления $[001]_W || [0-11]_{Cu}$, а также уменьшение количества дислокаций несоответствия вдоль направления $[-110]_W || [-211]_{Cu}$ могут приводить к частичному росту когерентности межфазных границ, т.е. росту абсолютных значений механических напряжений когерентности. Подтверждением этому может являться переход средних значений σ_{Cu} из области сжимающих механических напряжений в область растягивающих напряжений, так как для наблюдаемой кристаллографической текстуры, слои меди должны испытывать именно растягивающие напряжения когерентности $\sigma_{ког}^{Cu} > 0$. Вместе с $\sigma_{ког}^{Cu}$ должно

возрастать и значение $\sigma_{\text{ког}}^W$. Однако этого не наблюдается: напротив, величина σ_W с ростом температуры отжига стремится к нулю. Согласно определению физического смысла величины f как силы, она возникает в связи с тем, что межатомные расстояния на границе раздела отличаются от межатомных расстояний в объемах смежных слоев [114]. Таким образом, рост параметра кристаллической решетки в слоях меди при одновременном уменьшении сжимающих механических напряжений в слоях вольфрама может быть связан с тем, что бислои стремятся привести в частичное соответствие межплоскостные расстояния в объемах слоев меди и вольфрама с расстояниями между атомами на границе раздела, чтобы избежать возникновения дополнительных сил, действующих на последние. Некоторая доля растягивающих напряжений может появляться во время охлаждения образцов из-за различия коэффициентов термического расширения α , т.к. коэффициент термического расширения меди выше, чем таковой вольфрама, т.е. $\alpha_{\text{Cu}} \approx (19,6\text{--}27,9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [118] и $\alpha_W \approx (5,9\text{--}6,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [119] (значения в интервале температур 400–700 °C). Ожидается, что взаимодействие МС с подложкой при повышенных температурах незначительно, т.к. среднее значение коэффициента термического расширения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ близко к таковому вольфрама [120].

Таким образом, экспериментально обнаружено, что с ростом температуры отжига происходит релаксация остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама. При этом в большинстве исследованных образцов МС с ростом температуры отжига первоначально сжимающие остаточные механические напряжения в слоях меди сменяются на растягивающие, что не наблюдается в слоях вольфрама. С ростом температуры отжига значения механических напряжений, создаваемые межфазными границами Cu(111)/W(110), стремятся к нулю в области температур ~ 650 °C, подчиняясь линейной зависимости.

4.2 Изменение микроструктуры МС во время термического отжига

Как было показано ранее, в течение отжига при температурах 400–700 °С происходит релаксация остаточных механических напряжений в слоях. Наиболее распространенными механизмами высокотемпературной ползучести являются дислокационный (переползание дислокаций) и диффузионный. Последний подразделяется на механизмы объемной и зернограничной диффузии атомов. Энергия активации дислокационного механизма, как правило, порядка энергии активации объемной диффузии в материале, в частности, для меди $E_A \approx 2,07$ эВ, а для вольфрама – $E_A \approx 6,22$ эВ [121]: этот механизм преобладает при наличии высоких значений механических напряжений и высоких температур. При малых значениях механических напряжений и температурах порядка температуры плавления материала преобладает объемная диффузионная ползучесть (ползучесть Наварро-Герринга). В материалах с малым размером зерна (высокой плотностью границ зерен) при температурах $T < 0,7T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления) и малых величинах механических напряжений доминирует механизм зернограничной диффузионной ползучести (ползучесть Кобла) [121].

На рисунке 4.4 представлены СЭМ-изображения поверхности образца МС 5 нм Cu / 5 нм W при различных температурах отжига. В процессе термического отжига происходит отток атомов меди из объема МС на ее поверхность в виде массивных медных кристаллитов и этот процесс одинаково наблюдается во всех образцах МС с ОТБ, что повторяет наблюдения в работах [95,96] (рисунки 1.20а). Таким образом, при повышенных температурах пластическая деформация (релаксация остаточных сжимающих механических напряжений) в слоях меди реализуется по механизму диффузионной ползучести. Исходя из наличия локально разрушенного объема МС под основанием кристаллита, предполагается, что зародыш частицы формируется в объеме МС и далее разрастается, разрушая слои. Кристаллиты имеют достаточно внушительные размеры ($\sim 1\text{--}2$ мкм) относительно суммарной толщины слоев меди в МС (наибольшая ~ 200 нм для 10 нм Cu / 10 нм W). С ростом температуры наблюдается увеличение среднего

размера кристаллитов: если при температуре 400 °С средний размер порядка 1 мкм, то с ростом температуры до 700 °С он возрастает до 2 мкм. Высокая кинетика диффузионного процесса связана с преобладающей диффузией атомов меди по границам зерен и межфазным границам раздела (фактически осуществляется ползучесть Кобла) до места выхода кристаллита на поверхность, где диффузионный процесс может продолжаться путем поверхностной диффузии. В частности, в работе [122] показано, что ползучесть Кобла в нанокристаллическом образце меди наблюдается уже при комнатной температуре. Однако, стоит учитывать относительно высокие значения остаточных механических напряжений в слоях меди в образцах МС до отжига, например, ~2,5 ГПа в образцах 3 нм Cu / 3 нм W, 3 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W. Наличие высоких механических напряжений может приводить к дислокационной ползучести на начальных этапах релаксации. Но так как во время пластической деформации происходит уменьшение упругой части деформации, то связанные с ней значения механических напряжений (через закон Гука) также должны уменьшаться, что в дальнейшем может приводить к смене механизма ползучести на диффузионный.

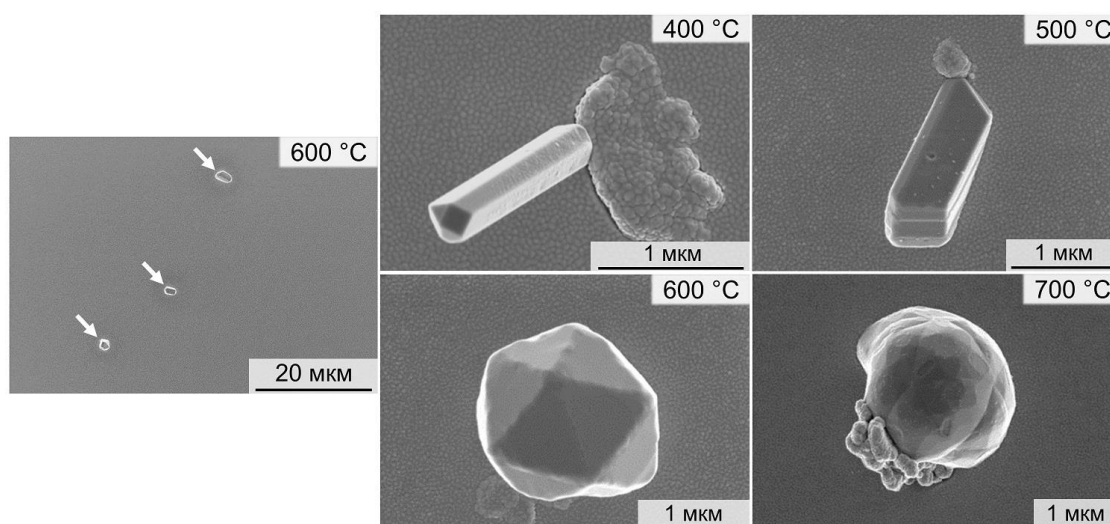


Рисунок 4.4 – Медные кристаллиты, возникающие на поверхности МС с ОТБ в течение термического отжига (на примере образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W)

Подобным образом, механизм релаксации остаточных механических напряжений в слоях вольфрама также может изменяться в течение отжига. В первоначальном состоянии величины остаточных механических напряжений довольно высоки, особенно в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W ($\sim 6,75$ ГПа). В работе [123] для нанокристаллического вольфрама теоретически показано, что в зависимости от температуры, механических напряжений и размера зерен (в диапазоне единиц нанометров), механизм ползучести существенно видоизменяется, причем для большинства комбинаций могут быть активны сразу несколько механизмов: например, для размера зерен 2,38 нм при 1600 К в интервале приложенных механических напряжений от 2,5 до 4 ГПа авторы наблюдали комбинацию механизмов объемной и зернограничной ползучести, а также скольжение границ зерен. При значениях механических напряжений $\sigma > 4$ ГПа начинает преобладать дислокационный механизм. Таким образом, несмотря на то, что интервал температур отжига 400–700 °С существенно ниже границы $0,7T_{nl}$ (в работе [124] обнаружено, что для частиц вольфрама размером 8 нм $T_{nl} = 2673$ °С) на начальном этапе ожидается, что релаксация может происходить преимущественно по механизму дислокационной ползучести. С течением времени остаточные механические напряжения уменьшаются, и механизм ползучести может измениться на диффузионный (зернограничная диффузия).

Ожидается, что в процессе формирования медные кристаллиты будут принимать равновесную форму (форму Вульфа) в соответствии со значениями поверхностных энергий для различных кристаллографических плоскостей. Однако, после отжига при температуре 400 °С большинство наблюдаемых частиц имели форму вытянутых граненых усов (вискеров), которая, как предполагается, должна быть неравновесной. Как показали Маллинс и Рорэр в работе [125], подобная форма частиц связана с возникновением энергетического барьера для появления зародышей на боковых поверхностях кристаллитов. В тонкопленочных структурах других систем также наблюдалось появление кристаллитов вытянутой формы, в частности, в работе [126] авторы наблюдали появление вискероидов («усов»)

на основе золота, а в работе [127] – на основе железа. С ростом температуры отжига кристаллиты стремятся принять более сферическую форму, т.е. дополнительная термическая энергия позволяет преодолеть энергетический барьер и зародыши начинают активно появляться на боковых гранях кристаллитов.

На рисунке 4.5 представлены СПЭМ-изображения сечения медного кристаллита (образец МС 5 нм Cu / 5 нм W при температуре отжига 500 °C). Вырез ламели для СПЭМ (рисунок 4.5а) захватывает область основания кристаллита с разрушенной частью объема МС. На рисунке 4.5б представлено изображение области под кристаллитом в малом масштабе: геометрический размер кристаллита порядка толщины МС, что указывает на крайне быструю кинетику массопереноса. Это может быть связано с высокой концентрацией неравновесных вакансий в слоях меди после напыления. В частности, схожее ускорение массопереноса наблюдается в объемных сплавах системы Nd–Dy–Fe–Co–Cu–B, подвергнутых кручению под высоким давлением: повышенная концентрация дефектов приводит к увеличению коэффициента объемной диффузии γ -Fe на 10-12 порядков относительно коэффициента обычной термической диффузии при заданной температуре кручения. На увеличенном изображении на рисунке 4.5в можно видеть, что до половины объема МС (до десяти слоев) под основанием кристаллита остается неразрушенным, т.е. лишь верхняя часть объема МС задействована в его формировании. Атомы меди в верхних слоях диффундируют (вероятно, вдоль межфазных границ раздела) в сторону растущего кристаллита, тем самым увеличивая его объем. В то же время слои меди вблизи основания кристаллита не исчезают, и смыкания поверхностей слоев вольфрама не происходит, т.е. межфазные границы раздела Cu(111)/W(110) сохраняются, что исключает вклад капиллярной природы в движущую силу оттока атомов меди. Релаксация в тех слоях меди, которые расположены ближе к поверхности подложки, вероятно, происходит по механизму дислокационной ползучести. Вдали от медного кристаллита никаких существенных изменений микроструктуры слоев не наблюдается (рисунок 4.5г).

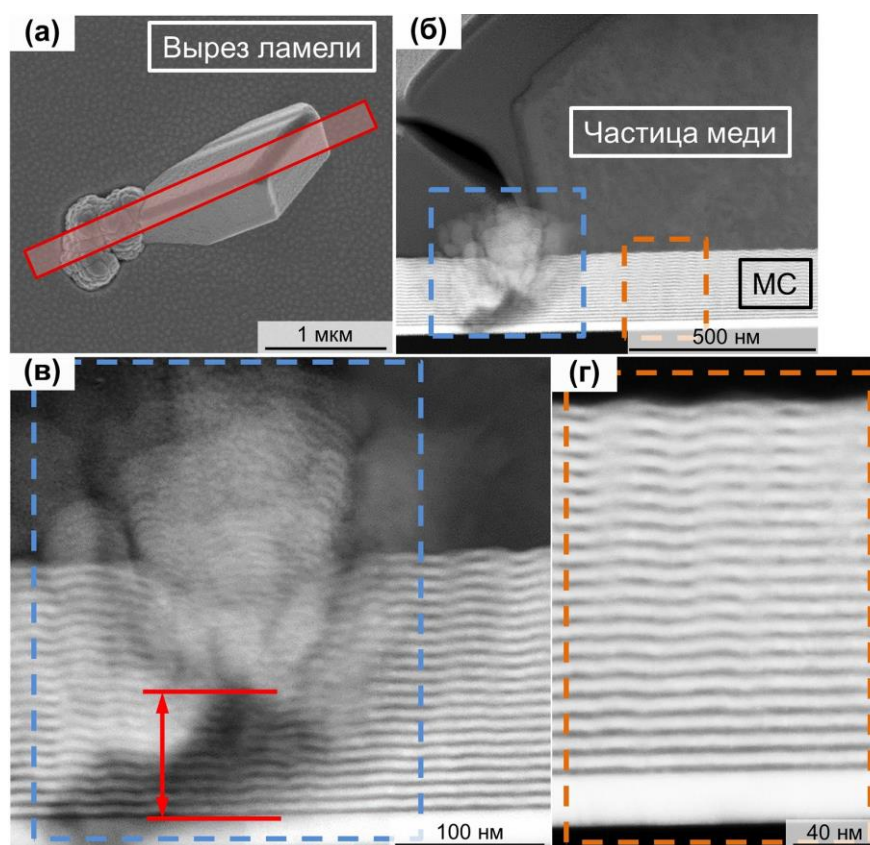


Рисунок 4.5 – СЭМ-изображение области выреза ламели (образец МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °C) (а) и СПЭМ-изображения (темнопольные) объема МС в низком (б) и высоком увеличении (в,г) у основания медного кристаллита и вдали от него

На рисунке 4.6 представлены СЭМ-изображения малого увеличения поверхности образцов МС трех типов для сравнительного анализа количества медных кристаллитов. Наибольший размер кристаллитов наблюдался в образцах МС 10 нм Cu / 10 нм W, но количество кристаллитов наименьшее среди всех исследованных образцов МС (с ОТБ). Наоборот, в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W обнаружена наибольшая плотность кристаллитов при их наименьшем размере. Однако, высокая плотность кристаллитов наблюдается лишь в образце, отожжённом при температуре 700 °C, в то время как при меньших температурах их количество крайне небольшое, а после отжига при температуре 400 °C кристаллиты и вовсе не обнаружены. Медные кристаллиты, в том числе, не обнаружены и на поверхности образца МС 10 нм Cu / 10 нм W после отжига при

температуре 400 °С. Это может быть связано с дислокационной ползучестью во всех слоях на начальном этапе релаксации. Количество и размеры кристаллитов на поверхности образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W имеют промежуточный характер относительно других МС (кристаллиты обнаружены уже при температуре 400 °С). Таким образом, интенсивность оттока атомов меди изменяется как за счет появления новых кристаллитов, так и за счет увеличения размера уже сформированных.

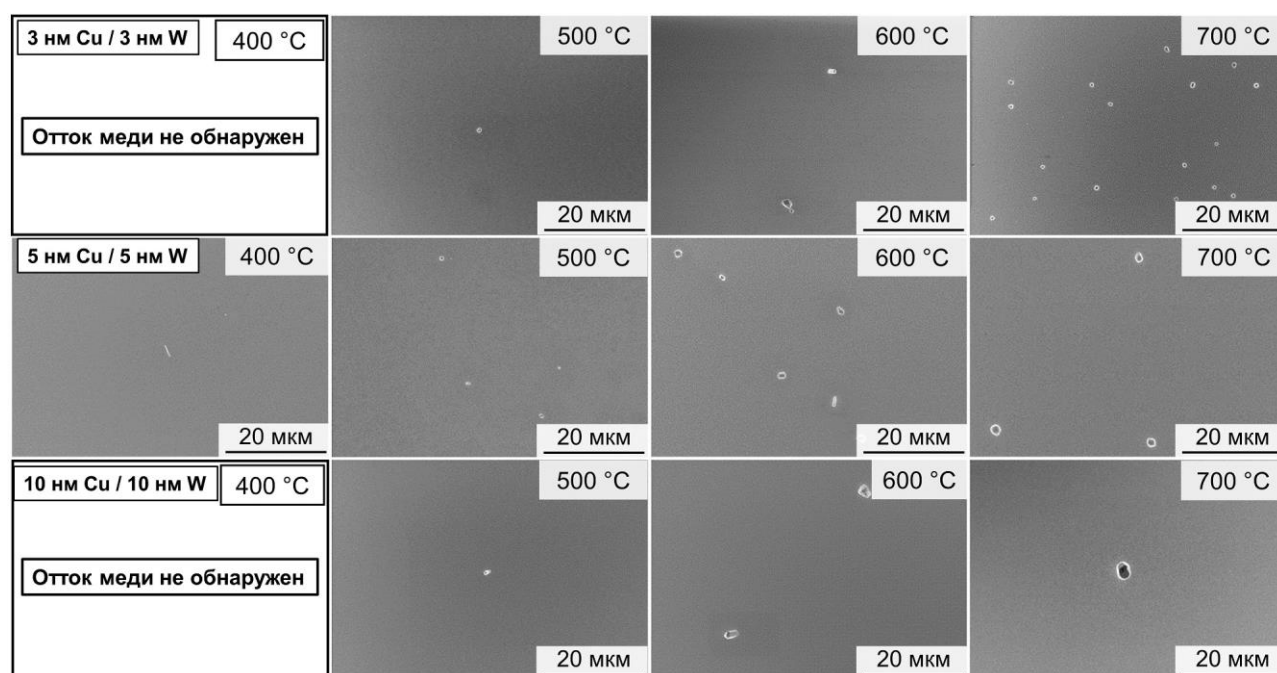


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения поверхности образцов МС 3 нм Cu / 3 нм W, 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W, отожженных в интервале температур 400–700 °С

Интересную закономерность можно проследить на примере образцов МС 3 нм Cu / 3 нм W. Уже после отжига при температуре 400 °С остаточные механические напряжения в слоях меди принимают растягивающий характер (рисунок 4.2). При остальных температурах, т.е. 500, 600 и 700 °С, они остаются растягивающими и находятся в одном интервале средних значений. Однако, средние значения остаточных механических напряжений в слоях вольфрама с ростом температуры существенно изменяются, где наибольший «скачок»

приходится как раз на отжиг при температуре 700 °С, после которого и наблюдается самое большое количество медных кристаллитов. Таким образом, в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W интенсивность оттока преимущественно связана с релаксацией остаточных механических напряжений в слоях вольфрама. Однако, в образцах МС 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 10 нм W средние значения первоначально сжимающих остаточных механических напряжений в слоях меди с ростом температуры отжига уменьшаются постепенно, переходя в область растягивающих механических напряжений только при температуре ~ 550 °С (рисунок 4.2), причем бóльший «скачок» значений наблюдается в образце МС 5 нм Cu / 5 нм W, где количество медных кристаллитов выше. Средние значения остаточных механических напряжений в слоях вольфрама в образцах близки почти во всем интервале температур 400–600 °С, поэтому интенсивность оттока преимущественно определяется релаксацией остаточных механических напряжений в слоях меди. Таким образом, в зависимости от типа МС характер оттока атомов меди из объема МС может согласовываться с средними значениями остаточных механических напряжений как в слоях меди, так и в слоях вольфрама. Однако, ключевую роль на интенсивность оттока атомов меди, вероятно, оказывает именно распределение механических напряжений по толщине МС: в каждом слое меди будет действовать свое значение механических напряжений, которое и будет определять тип механизма деформации во время отжига.

На рисунке 4.7 представлены СЭМ-изображения поверхности и объема образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С. Исследование морфологии поверхности показало, что в некоторый момент времени в течение отжига медные кристаллиты начинают исчезать, т.е. происходит диффузия атомов меди обратно в объем МС (рисунок 4.7а). Атомы диффундируют не только к основанию кристаллита, но равным образом и от него, охватывая близлежащий объем МС, что выражается в появлении окружающего кристаллита пятна светлого контраста на рисунке 4.7а. Отчетливо различие контраста между областями можно наблюдать на изображении границы пятна (рисунок 4.7б). Анализ методом СЭМ сечения объема вдали от кристаллита (рисунок 4.7в)

показал, что слои вольфрама больше не являются сплошными, а состоят из областей, полностью покрытых медной фазой (светлый контраст соответствует областям вольфрама), т.е. имеет место твердофазное смачивание границ зерен вольфрама медной фазой и появление разрывов в слоях. На СЭМ-изображении поверхности МС вдали от кристаллита (рисунок 4.7г) можно видеть пятна темного контраста, которые представляют собой участки смачивающей медной фазы, видимые на поверхности верхнего слоя вольфрама.

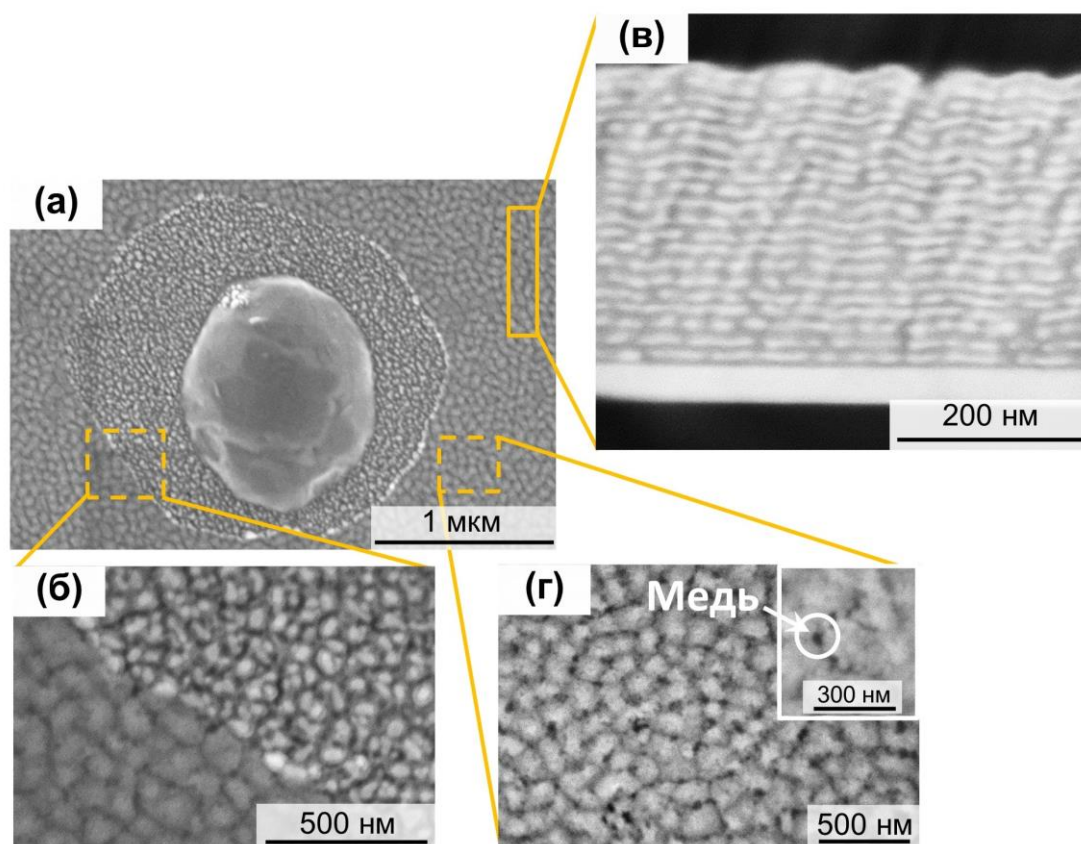


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения медного кристаллита и прилегающих областей на поверхности образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °C

На рисунке 4.8 представлен сравнительный химический анализ методом ЭОС внутри и вне области исчезнувшего кристаллита на поверхности образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °C. Количественный анализ по снятым оже-спектрам показывает, что содержание фаз меди и вольфрама в обеих областях примерно одинаково. Таким образом, светлый контраст на СЭМ-

изображении обусловлен только морфологией поверхности. Вместе с тем, интенсивный сигнал оже-переходов меди вдали от основания кристаллита подтверждает, что темные пятна на рисунке 4.7г представляют собой видимые на поверхности следы смачивающей медной фазы.

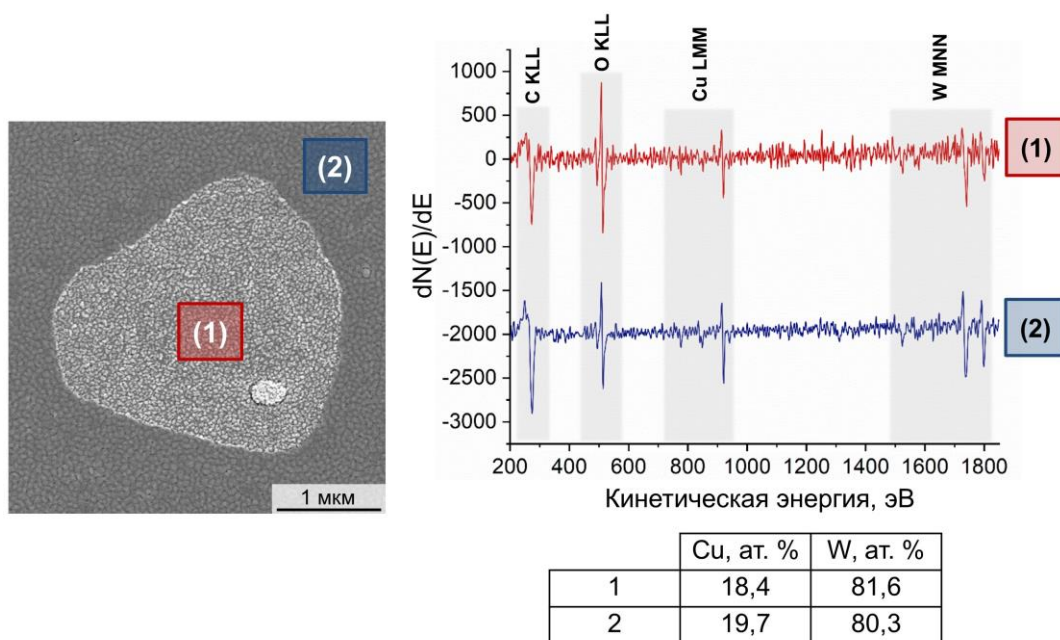


Рисунок 4.8 – Химический анализ поверхности вблизи основания медного кристаллита образца МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С

Исчезновение медных кристаллитов является индикатором начала процесса деградации слоистой микроструктуры МС. Наличие твердофазного смачивания подтверждает капиллярную природу процесса, т.е. движущей силой процесса является уменьшение поверхностной энергии внутренних границ раздела. Начало исчезновения после отжига при температуре 700 °С обнаружено в образцах МС 3 нм Cu / 10 нм W, 3 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W, т.е. наблюдаются небольшие области вокруг кристаллитов с морфологией, подобной представленной на рисунке 4.7а (см. рисунок 4.9). Переход от релаксации остаточных механических напряжений к смачиванию границ зерен имеет место в интервале температур 600–700 °С (при фиксированной длительности отжига 100 мин).

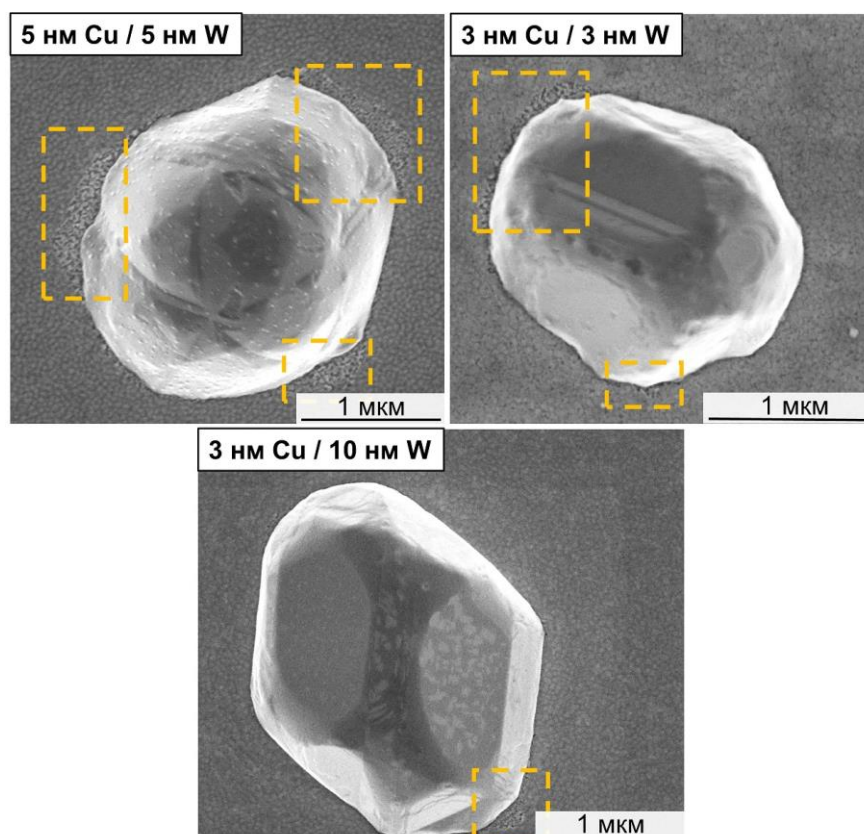


Рисунок 4.9 – Начало исчезновения медных кристаллитов после отжига при температуре 700 °С в образцах МС 3 нм Cu / 10 нм W, 3 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W

Таким образом, экспериментальный анализ показал, что во время отжига происходит отток атомов меди из объема МС, что приводит к формированию массивных медных кристаллитов на ее поверхности, количество которых определяется типом бислоев в МС. После отжига при температуре 700 °С обнаружено твердофазное смачивание границ зерен вольфрама медной фазой, что представляет собой начальную стадию деградации слоистой микроструктуры МС.

4.3 Экспериментальное определение коэффициента зернограничной диффузии меди в слоях вольфрама

4.3.1 Схема эксперимента и диффузионная модель

Химический анализ методом ОЭС поверхности образцов МС с различными типами бислоев, подвергнутых отжигу в интервале температур 400–600 °С, показал, что до начала исчезновения медных кристаллитов и твердофазного смачивания границ зерен вольфрама, одновременно с оттоком атомов меди на поверхность происходит диффузия атомов меди в слоях вольфрама. Ввиду малости температур отжига относительно температуры плавления вольфрама, предполагается, что диффузионный поток атомов меди главным образом происходит по границам зерен вольфрама. Движущей силой этого процесса является различие химических потенциалов у основания и вершины границы зерен за счет градиента концентрации.

Для определения коэффициента зернограничной диффузии меди в слоях вольфрама проводился *in situ* анализ методом ОЭС, где одновременно с детектированием сигнала оже-переходов меди и вольфрама производился отжиг исследуемого образца МС внутри вакуумной камеры. Схема эксперимента представлена на рисунке 4.10. Образец МС закрепляется на держателе, который подвергается нагреву. Съемка производится с поверхности МС, т.е. с поверхности последнего слоя вольфрама (диффузионный барьер). В качестве источника атомов диффузанта рассматривается последний слой меди. В течение отжига происходит диффузия атомов на поверхность слоя вольфрама.

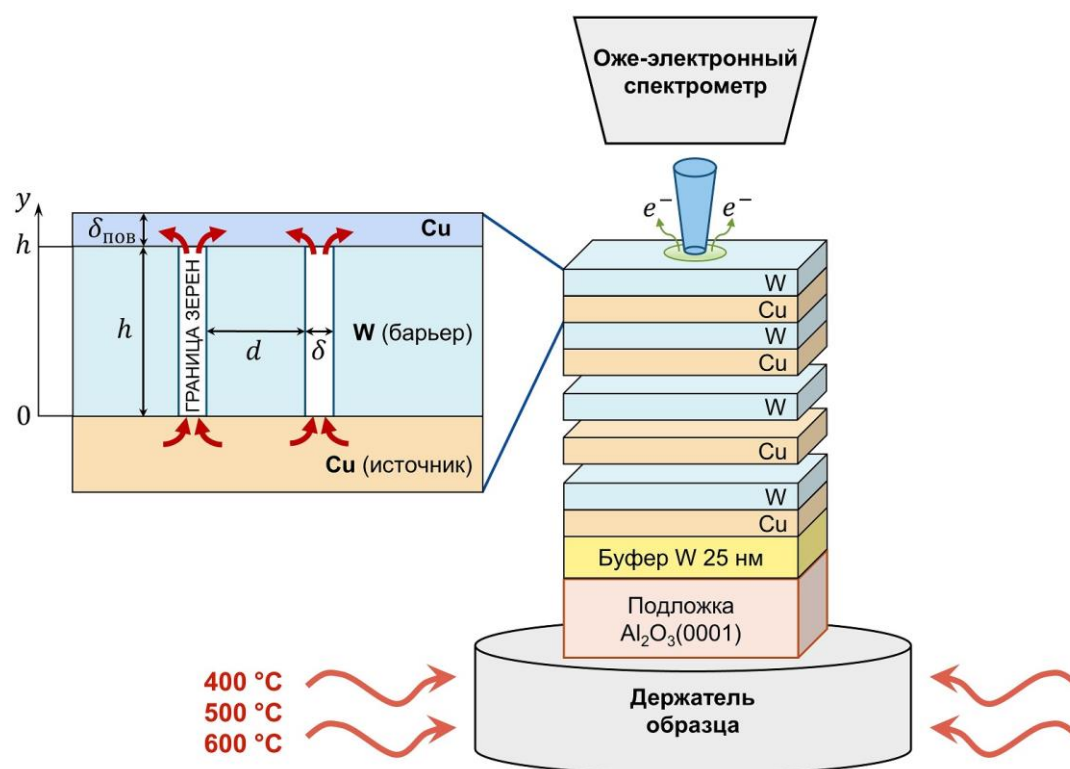


Рисунок 4.103.1.1 – Схема диффузионного эксперимента с помощью *in situ* анализа методом ОЭС

Для анализа были выбраны температуры отжига 400, 500 и 600 °C при длительности отжига $\sim 5\text{--}7$ ч. Так как каждая из выбранных температур существенно ниже $0,5T_{nl}$ наноразмерных слоев вольфрама ($T_{nl} \approx 2673$ °C [124]), реализуется кинетика типа С: кинетика зернограничной диффузии преобладает над кинетикой объемной диффузии $D_{зд} \gg D_{од}$ [128]. Атомы диффузанта (медь) диффундируют на поверхность диффузионного барьера (вольфрам), где распределяются по всей площади поверхности, формируя пленку толщиной в несколько монослоев. Если принять, что коэффициент поверхностной диффузии значительно больше коэффициента зернограничной диффузии, т.е. $D_{пов} \gg D_{зд} \gg D_{од}$, то можно пренебречь локальным накоплением атомов у выхода границы зерен на поверхность слоя, т.е. концентрация диффузанта на поверхности будет распределена равномерно.

Зависимость концентрации диффузанта на поверхности диффузионного барьера от времени для различных условий зернограничной диффузии была

получена Хвангом и Баллуффи в работе [129]. Приняв во внимание кинетику типа С с условием $D_{\text{пов}} \gg D_{\text{зд}}$, постоянную концентрацию диффузанта в источнике (реализуется в материалах с малым размером зерен, как исследуемые образцы МС) и стационарное состояние в границе зерен (линейный профиль концентрации диффузанта по глубине границы), авторами было получено приближенное решение уравнения диффузии:

$$c_{\text{пов}}(t) = c_0 \frac{k''}{k'} [1 - \exp(-St)],$$

$$S = \frac{\delta}{\delta_{\text{пов}}} \frac{2D_{\text{зд}}}{k''dh} \quad (4.1)$$

где c_0 – концентрация атомов диффузанта в источнике; k' – коэффициент сегрегации на границе раздела граница зерен/источник c_0/c_b (c_b – концентрация атомов диффузанта в границе зерен); k'' – коэффициент сегрегации на границе раздела граница зерен/поверхность $c_{\text{нов}}/c_b$; δ – ширина границы зерен; $\delta_{\text{нов}}$ – толщина слоя диффузанта на поверхности диффузионного барьера; d – ширина прямоугольных зерен; h – толщина слоя диффузионного барьера; $D_{\text{зд}}$ – коэффициент зернограницной диффузии.

Для определения поверхностной концентрации диффузанта с помощью метода ОЭС используется отношение интенсивностей сигналов меди и вольфрама в следующей форме:

$$q = \frac{I_{\text{Cu}}/I_{\text{Cu}\infty}}{I_{\text{W}}/I_{\text{W}\infty}}, \quad (4.2)$$

где I_{Cu} и I_{W} – измеряемые во время эксперимента интенсивности меди и вольфрама с поверхности МС соответственно; $I_{\text{Cu}\infty}$ и $I_{\text{W}\infty}$ – интенсивности для эталонов чистых меди и вольфрама (фактически представляют собой коэффициенты относительной

элементной чувствительности метода ОЭС). Параметр q связан с поверхностной концентрацией следующим образом:

$$q = \frac{c_s(1 - \alpha_{Cu}^n)}{1 - c_s(1 - \alpha_W^n)},$$

$$\alpha_i = \exp\left(-\frac{1}{\lambda_i \cos \varphi}\right),$$
(4.3)

где α_i ($i = \text{Cu}, \text{W}$) – параметр затухания, который включает в себя неупругую длину свободного пробега λ_i и угол эмиссии φ оже-электронов. Параметр n представляет собой количество монослоев диффузанта на поверхности барьера. Количество монослоев также определяет отношение $\delta/\delta_{нов}$ в параметре S : $\delta/\delta_{нов} = 2$ для одного монослоя и $\delta/\delta_{нов} = 1$ для двух монослоев [130].

4.3.2 Экспериментальные результаты

Для исследования использовались образцы МС двух типов: 10 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W. Все спектры были получены при следующих условиях: энергия пучка электронов 5 кэВ, ток пучка 30 нА, размер пучка 1 мкм, время накопления сигнала 20 мс/эВ, каждый конечный спектр состоит из 15 проходов. Ввиду тонкости поверхностных слоев вольфрама (3 и 5 нм) травление пучком ионов не производилось, чтобы сохранить целостность диффузионного барьера. Изменение интенсивности оже-переходов меди относительно оже-переходов вольфрама в течение отжига анализировалось по спектрам дифференциальной формы, которые были получены дифференцированием и сглаживанием по 5 точкам в программе MultiPak v6.1A. Интенсивность определялась как разница между минимумом и максимумом пика на дифференциальной форме спектра.

Для каждого из образцов МС перед началом отжига проводился химический анализ поверхности. На рисунке 4.11а представлен оже-спектр интегральной

формы на примере не отождѣнного образца МС 5 нм Cu / 5 нм W. Помимо ожидаемых оже-переходов NNN и MNN вольфрама, на спектрах образцов, внесенных в вакуумную камеру из атмосферы, всегда наблюдались оже-переходы KLL азота, углерода, кислорода. Первый связан с адсорбцией атомов азота во время закрепления образца на держателе в предкамере спектрометра: во время напуска предкамера наполнялась азотом, чтобы исключить адсорбцию из атмосферы на ее стенках при загрузке образца. Пик, соответствующий оже-переходу углерода, возникает из-за адсорбции атомов углерода на поверхности МС при содержании образцов на атмосфере (длительность чего была сведена к минимуму). Чтобы удостовериться в отсутствии карбида вольфрама, положение и форма пика сравнивались с пиками оже-перехода KLL, полученными на эталонных образцах графита и карбида вольфрама (на примере WC). Эталонные пики представлены на рисунке 4.11б (энергия пучка электронов 10 кэВ, ток пучка 10 нА, предварительно поверхность очищалась травлением ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ, падавших под углом 60°). Отличительной чертой пика карбида вольфрама является наличие ярко-выраженных оже-переходов KL_1L_1 и KL_1L_{23} , которые не наблюдаются на спектрах образцов графита и МС. Форма пика оже-перехода KLL кислорода сравнивалась с таковой эталонного оже-спектра кислорода из базы данных программы MultiPak v6.1A: с точностью до чувствительности экспериментального анализа никаких существенных различий, которые бы указывали на наличие оксида, обнаружено не было. Таким образом, сигнал кислорода преимущественно определяется адсорбцией на поверхности МС из атмосферы. В структуре пиков оже-переходов NNN и MNN вольфрама никаких отличий от эталонного спектра из базы данных MultiPak v6.1A не наблюдается.

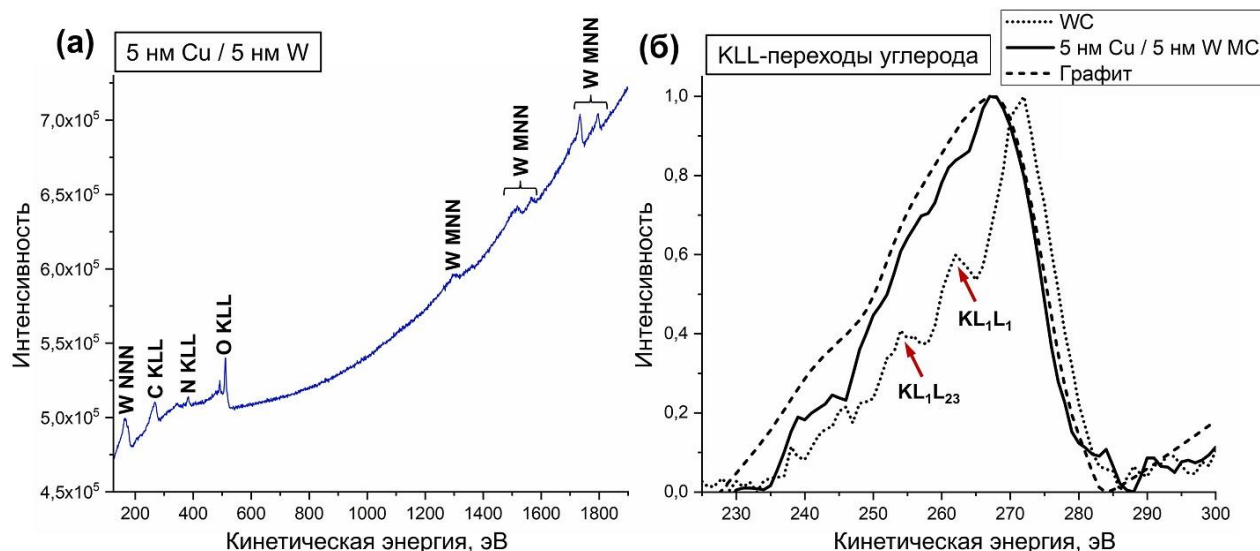


Рисунок 4.11 – Оже-спектр (интегральная форма), полученный на поверхности образца МС 5 нм Cu / 5 нм W до отжига (а); пик оже-перехода KLL углерода (на интегральной форме оже-спектра), полученный на поверхности образца графита, карбида вольфрама WC и МС 5 нм Cu / 5 нм W (б)

На рисунке 4.12 представлены оже-спектры дифференциальной формы, полученные с поверхности образца МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С в течение 120 и 280 мин. С ростом длительности отжига происходит уменьшение интенсивности пиков азота, углерода и кислорода, что указывает на активный процесс десорбции. В определенный момент времени появляется пик оже-перехода LMM меди, интенсивность которого в дальнейшем возрастает, что указывает на активный диффузионный процесс.

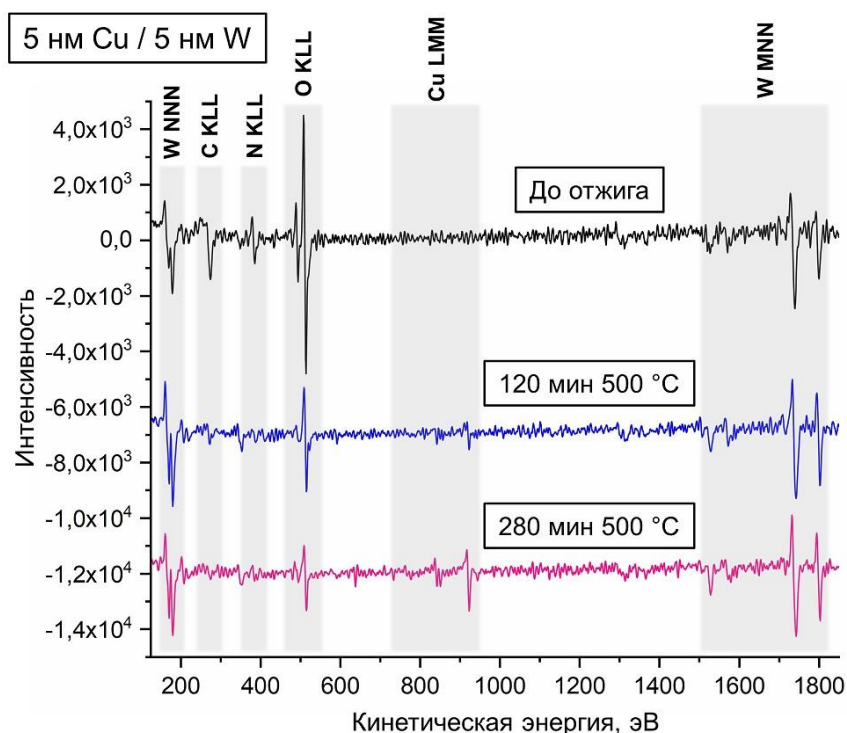


Рисунок 4.12 – Эволюция оже-спектров, полученных на поверхности образца МС 5 нм Cu / 5 нм W, в течение отжига при температуре 500 °C

Для определения величины параметра q использовались самые интенсивные пики из серий оже-переходов: пик меди с энергией 918 эВ ($L_3M_{45}M_{45}$) и пик вольфрама с энергией 1730 эВ ($M_5N_7N_7$). Неупругая длина свободного пробега определяется как (в единицах монослоев): $\lambda_{Cu} \approx 7$, $\lambda_W \approx 8$ [131]. Угол эмиссии принимается $\varphi = 45^\circ$. Коэффициенты относительной элементной чувствительности взяты из базы данных программы MultiPak v6.1A (для энергии первичного пучка электронов 5 кэВ): для меди 0,307, для вольфрама 0,08. В работе [132] при анализе диффузии в системе Ag/Au авторы предположили, что наличие адсорбированных атомов на поверхности может приводить к формированию пленки диффузанта толщиной более одного монослоя, поэтому принимали $n = 2$ при расчете коэффициента зернограничной диффузии атомов серебра в границах зёрен золота. Для дальнейших расчетов в настоящем эксперименте принимается приближение двух монослоев.

На рисунках 4.13–4.15 представлены полученные экспериментально значения $c_{нов}$ на поверхности образцов МС 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 3 нм W в

зависимости от длительности отжига при трех различных температурах, аппроксимированные функцией (4.1) с учетом $c_0 = 1$, $k''/k' = 1$. Экспериментальная ошибка измерений представляет собой среднеквадратическое отклонение значений концентрации меди, полученное из соотношения интенсивностей меди и вольфрама на 15 оже-спектрах поверхности образца (вдали от следов медных кристаллитов) МС 10 нм Cu / 3 нм W, отожженного при температуре 700 °С. Можно видеть, что концентрация насыщения во всех образцах МС меньше 1. Предполагается, уменьшение концентрации насыщения связано с наличием сегрегации на какой-либо из границ раздела, т.е. отношение k''/k' в уравнении (4.1) < 1 . С учетом ошибки в определении концентрации насыщения (из аппроксимации моделью), можно утверждать, что концентрация насыщения для одного типа образцов МС при различных температурах одинакова. Среднее значение концентрации насыщения в образцах МС 5 нм Cu / 5 нм W ($\sim 0,43$) меньше, чем в образцах МС 10 нм Cu / 3 нм W ($\sim 0,63$). Таким образом, процессы сегрегации на границах раздела зависят от соотношения толщин слоев меди (источника) и вольфрама (барьера). Аппроксимация экспериментальных значений выражением (4.1) позволяет определить значения S для каждой температуры отжига.

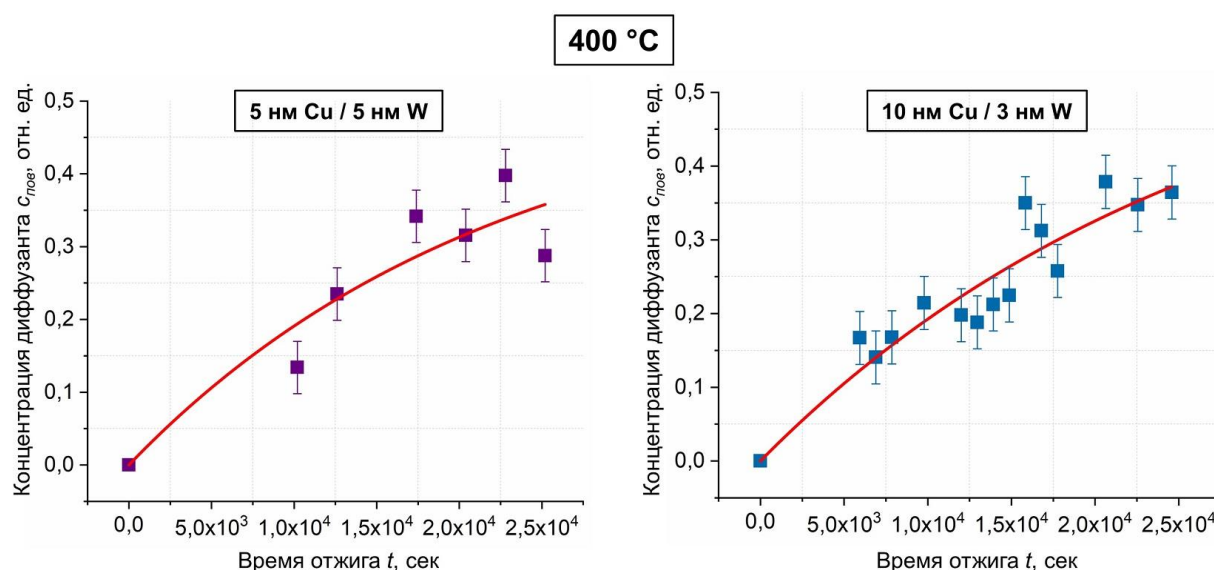


Рисунок 4.13 – Зависимость концентрации меди на поверхности слоя вольфрама $C_{\text{поверх}}$ от длительности отжига при температуре 400 °С

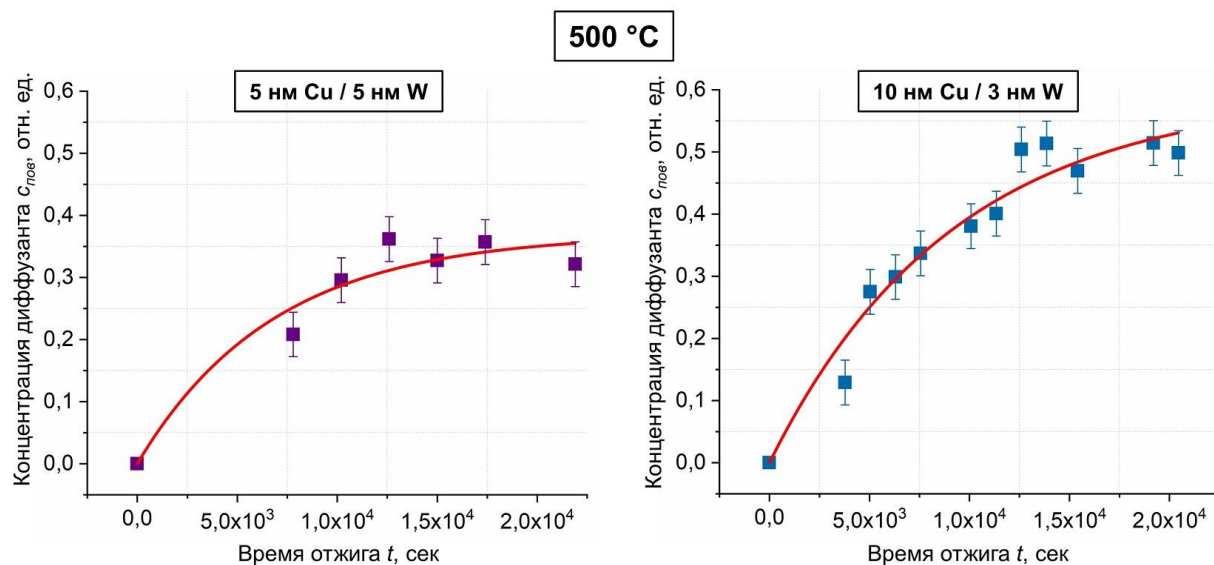


Рисунок 4.14 – Зависимость концентрации меди на поверхности слоя вольфрама $C_{\text{пов}}$ от длительности отжига при температуре 500 °C

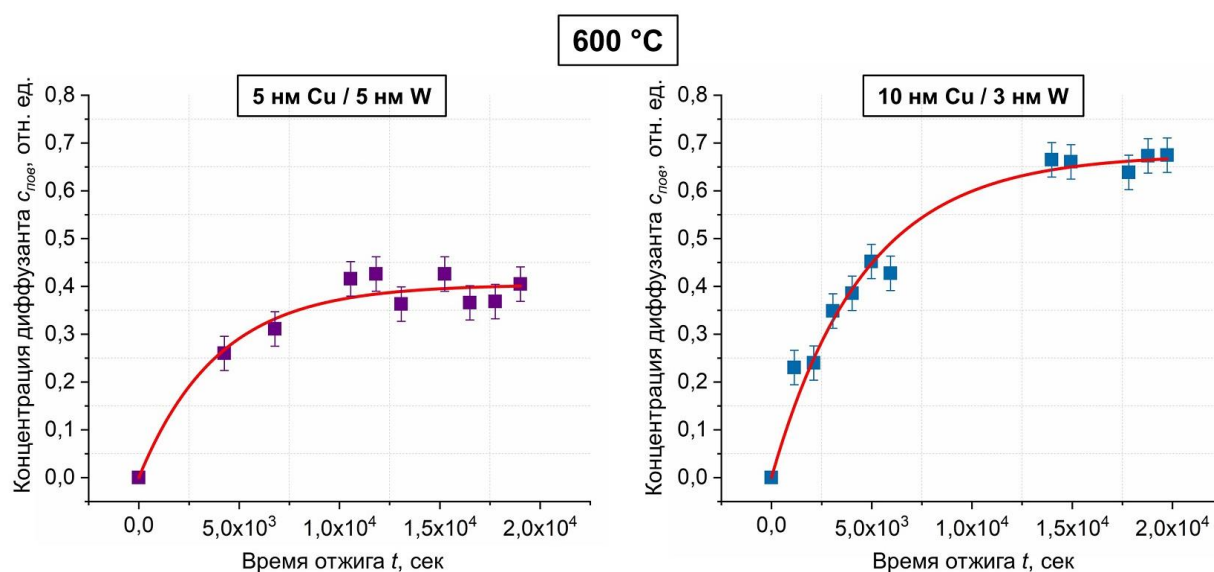


Рисунок 4.15 – Зависимость концентрации меди на поверхности слоя вольфрама $C_{\text{пов}}$ от длительности отжига при температуре 600 °C

На рисунке 4.16 представлены $\theta/2\theta$ -спектры образцов МС 10 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 600 °C в течение ~ 5,5 ч. После длительного отжига на $\theta/2\theta$ -спектрах все еще наблюдаются ярко выраженные спутные пики, что указывает на отсутствие деградации слоистой

микроструктуры и сопряжение слоев источника (меди) и диффузионного барьера (вольфрама) на поверхности МС остается неизменным. В работе [96] было показано, что стремительный рост размера зерен вольфрама происходит только с началом деградации МС. Следовательно, справедливо предположить, что в течение *in situ* анализа первоначальная структура слоев вольфрама и меди изменяется слабо, т.е. можно принять, что толщина слоя h , размер зерен d , а также ширина границы зерен δ в барьере вольфрама остаются постоянным.

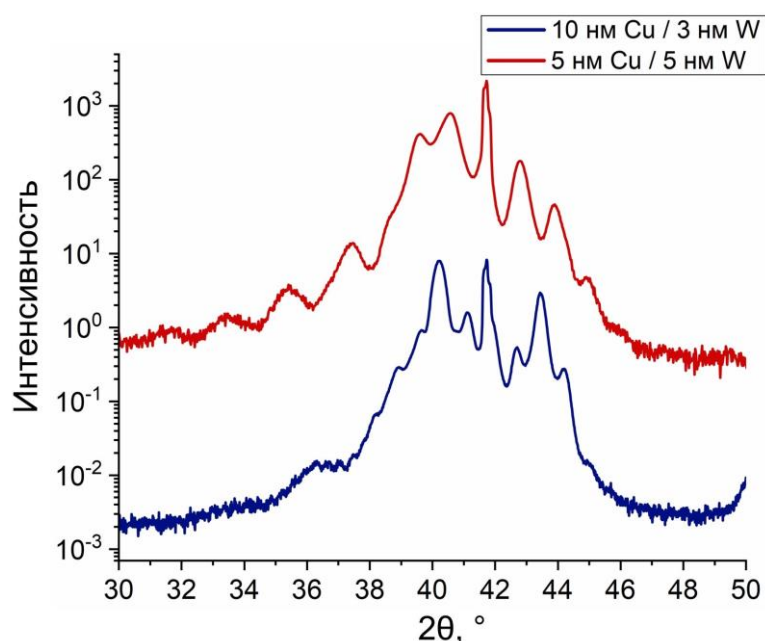


Рисунок 4.16 – Сателлитные пики на $\theta/2\theta$ -спектрах образцов МС 10 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W после *in situ* анализа кинетики зернограницной диффузии методом ЭОС при температуре отжига 600 °C

На рисунке 4.17а представлены линейные зависимости в координатах $\ln(S)(1/T)$ для определения значений D_0 и энергии активации зернограницной диффузии E_A . Экспериментальная ошибка значений S возникает из точности аппроксимации экспериментальных данных $c_{нов}(t)$ моделью (4.1). Если принять, что коэффициенты сегрегации также не зависят от температуры, то по углу наклона зависимости $\ln(S)(1/T)$ можно определить энергию активации процесса диффузии. Значения E_A для образцов МС обоих типов оказались одинаковы с точностью до

экспериментальной ошибки измерений: $0,45 \pm 0,02$ эВ для 5 нм Cu / 5 нм W и $0,44 \pm 0,06$ эВ для 10 нм Cu / 3 нм W. На рисунке 4.17б приведены значения энергии активации зернограницной диффузии для других систем, полученные в режиме кинетики типа С с помощью модели Хванга-Баллуффи. Можно видеть, что среднее значение рассчитанной энергии активации ($0,45 \pm 0,03$ эВ; усреднение по образцам МС двух типов) попадает в середину интервала значений для других систем, указывая на отсутствие грубых ошибок экспериментального анализа.

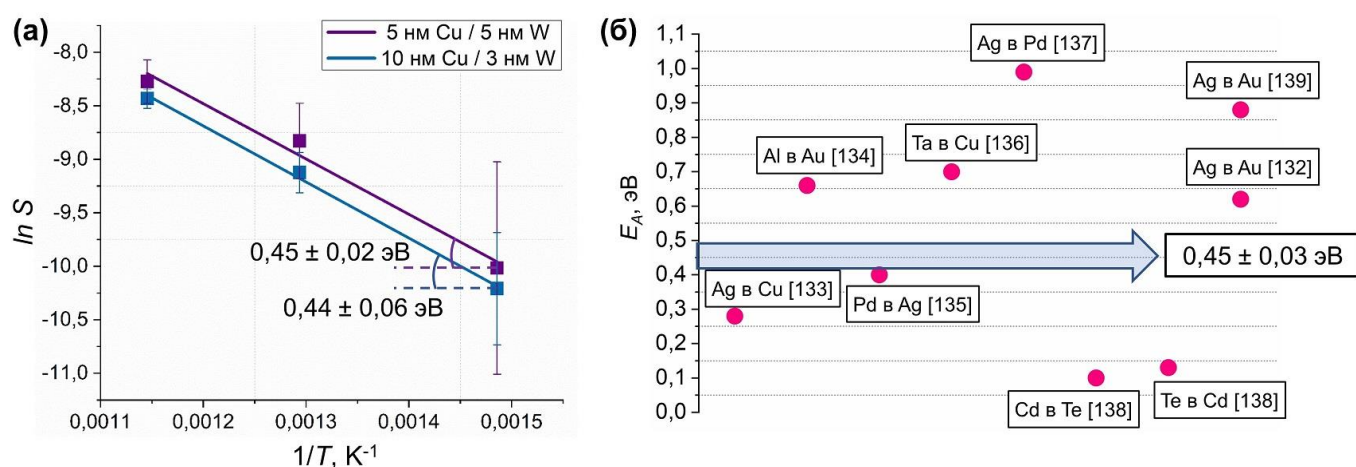


Рисунок 4.17 – Линейные зависимости $\ln(S)(1/T)$ для определения энергии активации диффузионного процесса E_A (а); сравнение рассчитанного значения энергии активации E_A с литературными данными для других систем элементов [132–139]

Из-за наличия неизвестных $\delta/\delta_{нов}$ и k'' в выражении для S , определить точным образом значение D_0 весьма затруднительно. Однако, на основании вышеприведенных приближений можно оценить порядок этой величины. Для условленного ранее равенства толщины слоя меди на поверхности двум монослоям $\delta/\delta_{нов} = 1$. Если принять $k'' \approx 1$, то значения коэффициента зернограницной диффузии для каждой из температур отжига можно рассчитать, используя экспериментальные значения S и величины толщины слоя вольфрама h и размера зерен в нем d ($h \approx d$). Средние значения коэффициента зернограницной диффузии для образцов МС обоих типов представлены в таблице 4.1. Исходя из линейной

зависимости $\ln(D_{зд})(1/T)$, оценка предэкспоненциального множителя $D_0 = (8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{сек}$. Таким образом, температурная зависимость коэффициента зернограницной диффузии меди в вольфраме имеет следующий вид: $(8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15} \exp(-(0,45 \pm 0,03) \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{сек}$.

Таблица 4.1 – Средние значения коэффициента зернограницной диффузии меди в вольфраме

$T, [K]$	$D_{зд}, [\text{см}^2/\text{сек}]$
673	$(3,61 \pm 3,19) \times 10^{-18}$
773	$(1,15 \pm 0,37) \times 10^{-17}$
873	$(2,08 \pm 0,36) \times 10^{-17}$

4.4 Выводы по Главе 4

Экспериментально показано, что термический отжиг МС приводит к релаксации сжимающих остаточных механических напряжений в слоях. Кинетика релаксации механических напряжений, преимущественно в слоях меди, зависит от типа бислоев в МС. С ростом температуры отжига величина остаточных механических напряжений в слоях вольфрама стремится к нулю, тогда как в слоях меди происходит переход от сжимающих к растягивающим механическим напряжениям. Выдвинуто предположение, что частично (помимо различия коэффициентов термического расширения) переход к растягивающим механическим напряжениям связан с ростом когерентности межфазных границ $\text{Cu}(111)/\text{W}(110)$, что приводит к снижению величины остаточных механических напряжений, создаваемых этими границами. Экспериментальный анализ показал, что абсолютная величина остаточных механических напряжений линейно

уменьшается с ростом температуры отжига, принимая значения близкие к нулю в области температур ~ 650 °С.

Исследование морфологии поверхности образцов МС показало, что во время отжига происходит интенсивный отток атомов меди из объема МС на ее поверхность, что приводит к появлению массивных кристаллитов. Процесс оттока движим релаксацией механических напряжений в слоях меди, причем реализуется механизм диффузионной ползучести. Анализ сечения объема под кристаллитом показал, что лишь слои меди верхней части объема МС участвуют в их формировании, т.е. в нижележащих слоях меди происходит деформация по механизму дислокационной ползучести. При низкой температуре отжига (400–500 °С) медные кристаллиты имеют огранку, тогда как с ростом температуры (600–700 °С) наблюдается формирование кристаллитов более сферической формы. Показано, что количество и размер медных кристаллитов зависят от типа бислоев МС и связаны с первоначальными значениями остаточных механических напряжений в слоях.

В образце 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С наблюдается начальная стадия деградации слоистой микроструктуры МС. Начало деградации сопровождается исчезновением медных кристаллитов, т.е. атомы меди диффундируют обратно в объем МС. Изучение сечения объема показало, что начальный этап деградации характеризуется твердофазным смачиванием границ зерен вольфрама медной фазой, т.е. движущей силой процесса является уменьшение поверхностной энергии внутренних границ раздела.

Экспериментальный анализ методом ОЭС образцов МС после отжига в интервале температур 400–600 °С показал наличие диффузии атомов меди по границам зерен вольфрама. С помощью *in situ* анализа методом ОЭС при трех выбранных температурах отжига были получены зависимости концентрации меди на поверхности последнего слоя вольфрама. В дальнейшем с помощью диффузионной модели Хванга-Баллуффи были рассчитаны коэффициенты зернограницной диффузии меди в вольфраме.

Глава 5 Дегградация слоистой микроструктуры МС с ОТБ и формирование наноккомпозита (НК)

В Главе 5 исследован процесс дегградации МС с ОТБ (одним типом бислоев; см. рисунок 2.1) во время отжига при температуре 800 °С и формирование микроструктуры НК. Методом СЭМ изучены сечения объема образцов НК, где основной акцент сделан на различие объемной микроструктуры в зависимости от типа бислоев в исходных образцах МС. Методом РД исследована кристаллографическая текстура полученных образцов НК и получены средние значения остаточных механических напряжений в фазах меди и вольфрама. Предложено обоснование «сдвига» процесса дегградации МС в область высоких температур.

5.1 Влияние термического отжига при температуре 800 °С на объемную микроструктуру МС

На рисунке 5.1 представлены $\theta/2\theta$ -спектры образцов МС с ОТБ 10 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W, подвергнутых термическому отжигу при температурах 700 и 800 °С. На $\theta/2\theta$ -спектре образца МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 800 °С наблюдается наличие трех «острых» пиков, соответствующих отражениям W(110), Al₂O₃(0006), Cu(111), т.е. сателлитные пики, которые еще наблюдаются в образцах МС, отожженных при температуре 700 °С, утрачиваются. Такое изменение обусловлено исчезновением структурной амплитуды чередующихся бислоев, что указывает на дегградацию МС. Исчезновение сателлитных пиков после отжига при температуре 800 °С наблюдалось также в образцах МС 3 нм Cu / 3 нм W, 3 нм Cu / 10 нм W, 10 нм Cu / 3 нм W. На $\theta/2\theta$ -спектрах образца МС 10 нм Cu / 10 нм W присутствуют незначительные следы сателлитных пиков и после отжига при температуре 800 °С: пики уширены и асимметричны. Ожидается, в образце 10 нм Cu / 10 нм W имело место начало процесса разрушения слоистой микроструктуры, подобного

обнаруженному в образце МС 10 нм Cu / 3 нм W после отжига при температуре 700 °С (рисунок 4.7), однако низкая кинетика процесса не приводит к окончательной деградации МС в рамках выбранной длительности отжига (100 мин).

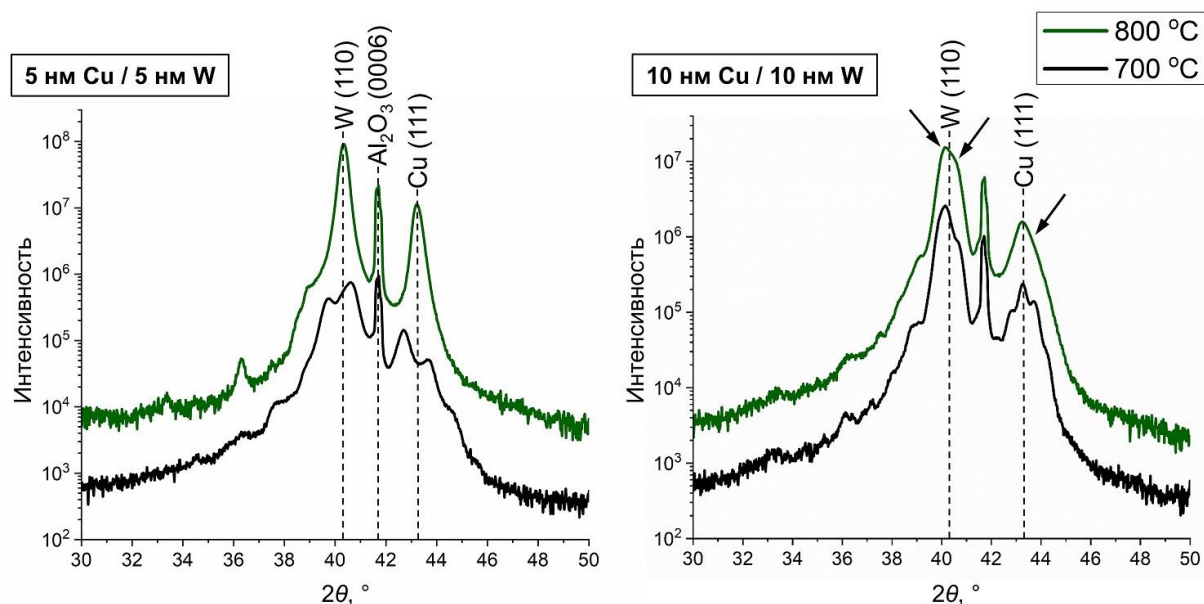


Рисунок 5.1 – $\theta/2\theta$ -спектры образцов МС 10 нм Cu / 10 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температурах 700 и 800 °С

На рисунке 5.2 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения объема МС с ОТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С. Как и следовало ожидать, слоистая микроструктура полностью исчезла во всех образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W, сменившись на равномерную по объему микроструктуру НК. Помимо твердофазного смачивания границ зерен вольфрама, происходит увеличение размеров зерен (рекристаллизация), что было обнаружено ранее в работе [96]. Впоследствии, рекристаллизованные зерна вольфрама полностью покрываются медной фазой. Примечательно, что деградация МС сопровождается появлением пустот в объеме пленки, что отчетливо прослеживается при визуальном рассмотрении ее поверхности и сечения объема. Можно видеть, что объемная микроструктура, а точнее структура пустот, различается от образца к образцу, т.е. она определяется изначальным соотношением толщин слоев меди и

вольфрама в бислоях МС. Наиболее «рыхлая» микроструктура наблюдается в НК образца МС 10 нм Cu / 3 нм W. Наименее развитая структура пустот обнаружена в НК образца МС 3 нм Cu / 10 нм W. Структура пустот в НК образцов МС с одинаковыми толщинами слоев 3 нм Cu / 3 нм W и 5 нм Cu / 5 нм W визуально схожа и принимает некоторое пограничное состояние между таковой для НК образцов МС 10 нм Cu / 3 нм W и 3 нм Cu / 10 нм W. Образец МС 10 нм Cu / 10 нм W, как и предполагалось выше, во время отжига достигает лишь начальной стадии деградации, когда начинается твердофазное смачивание границ зерен вольфрама: вероятно, отжиг данного образца МС при температуре 900 °С при соблюдении той же длительности (100 мин) приведет к формированию НК. В образце НК 3 нм Cu / 3 нм W наблюдается укрупнение буферного слоя вольфрама, тогда как в других образцах его планарная геометрия частично сохраняется и после деградации.

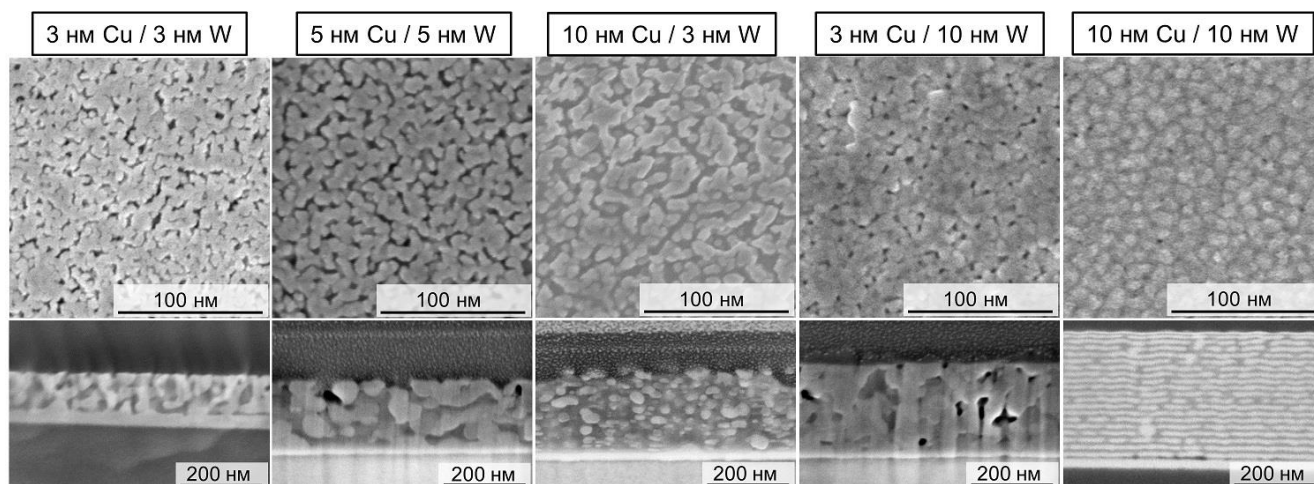


Рисунок 5.2 – СЭМ-изображения поверхности и сечения объема образцов МС с ОТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С

В работе [140] формирование НК наблюдалось при отжиге образцов пленок пересыщенного твердого раствора меди и вольфрама (распад твердого раствора), полученных одновременным осаждением атомов меди и вольфрама методом магнетронного распыления мишени. В работе [140] авторы отмечают появление пористости по мере формирования НК, а в работе [95], хотя наличие пустот и не

оговаривается в тексте, но их можно отчетливо видеть на СЭМ-изображениях поверхности НК. Таким образом, микроструктура НК является термодинамически равновесной для системы: она соответствует минимуму энергии внутренних границ раздела. Деградацию МС можно рассматривать не только с деструктивной точки зрения: после термической обработки происходит формирование материала с новой микроструктурой, что может трактоваться как новая методика формирования НК на основе системы Cu/W, где заданная объемная микроструктура НК достигается путем выбора толщин слоев меди и вольфрама в исходной МС.

На рисунке 5.3а представлены полюсные фигуры семейства плоскостей $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама в образце НК, полученного термической деградацией МС 5 нм Cu / 5 нм W. Схожие полюсные фигуры обнаружены в остальных образцах НК. Примечательно, после деградации МС происходит сохранение первоначальной кристаллографической текстуры Cu $\{111\}$ <-101>||W $\{110\}$ <-111> МС (рисунок 3.3), т.е. она наследуется пленкой в состоянии НК. Главной отличительной чертой полюсных фигур НК является отсутствие полюсов с полярными углами $\psi = 36^\circ$, присущих отражениям атомных плоскостей $\{110\}$ буферного слоя вольфрама, часть которого в МС обладает текстурой с плоскостями роста (111). На рисунке 5.3б представлены пики дифракционных отражений меди (111) и вольфрама (110) при различных азимутальных углах $\varphi = 0-360^\circ$ (полярные углы: $\psi_{Cu} = 72^\circ$, $\psi_W = 60^\circ$) в образце НК 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 800 °С. Можно видеть, что пики стали гораздо уже и интенсивнее, чем в образце МС 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 500 °С (рисунок 4.1б), что указывает на усиление кристаллографической текстуры при формировании НК.

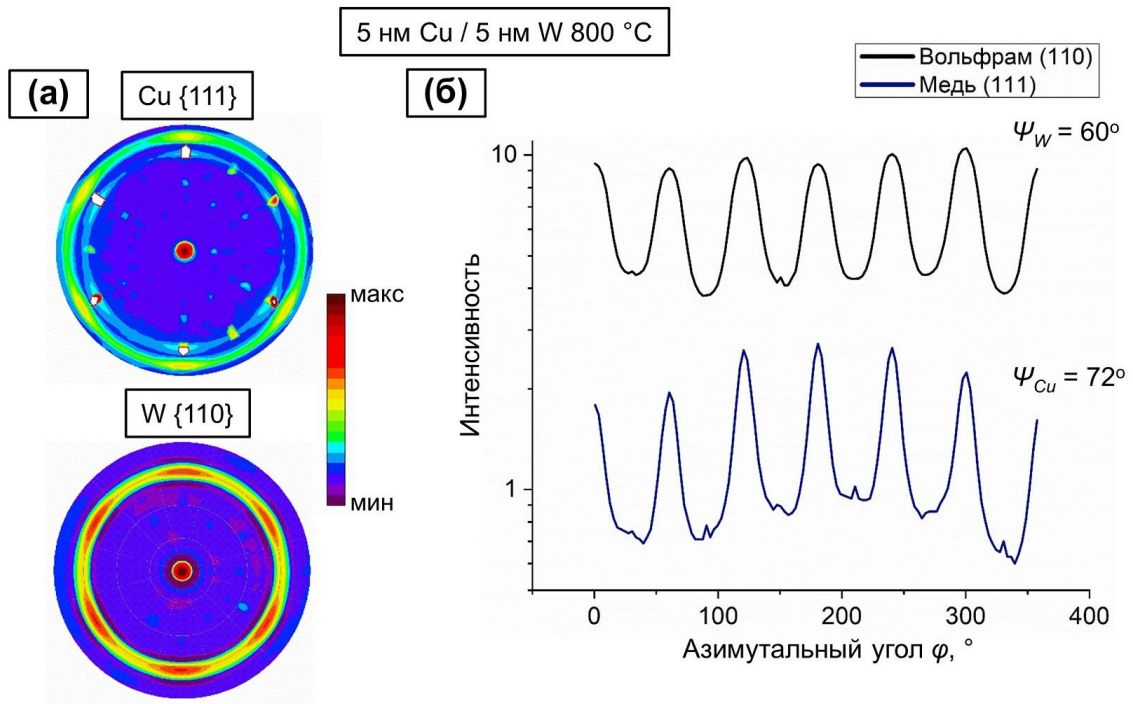


Рисунок 5.3 – Полюсные фигуры $\{111\}$ меди и $\{110\}$ вольфрама образца НК 5 нм Cu / 5 нм W (на полюсной фигуре меди удалены интенсивные полюсы $\{213\}$ подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (а) и дифракционных пики отражений меди (111) и вольфрама (110) при различных азимутальных углах φ в образце НК 5 нм Cu / 5 нм W после отжига при температуре 800 °C (б)

На рисунке 5.4 представлены средние значения остаточных механических напряжений в фазах меди и вольфрама в МС/НК после отжига образцов при температурах 700–800 °C. В состоянии НК, т.е. во всех образцах МС (кроме 10 нм Cu / 10 нм W), подвергнутых отжигу при температуре 800 °C, значения остаточных механических напряжений в фазе вольфрама исчезают. Однако, в фазе меди остается некоторое ненулевое среднее значение механических напряжений. Твердофазное смачивание границ зерен вольфрама и их рекристаллизация начинаются при ненулевых значениях остаточных механических напряжений в слоях вольфрама, которые исчезают при последующей деградации МС. Можно предположить, что образование пустот в объеме пленки на конечной стадии преобразования МС в НК связано с уменьшением энергии деформации системы, где основной вклад дают напряжения когерентности новых межфазных границ

раздела (т.к. $f \approx 0$, см. рисунок 4.3). Механизм релаксации подобного рода может быть схожим с релаксацией механических напряжений при формировании трещин: исходя из традиционной модели Гриффита, рост поверхностной энергии при образовании новой поверхности уравнивается уменьшением энергии деформации в материале [141]. В частности, в работе [142] авторы использовали подобный подход, как альтернативный эффекту Киркендалла, для объяснения формирования полости в наночастице, подвергнутой оксидированию. Однако, не стоит исключать и эффект Киркендалла, т.к. во время оттока атомов меди на поверхность МС посредством зернограничной диффузионной ползучести в слоях должно накапливаться избыточное количество вакансий, которые с началом твердофазного смачивания границ зерен вольфрама атомами меди могут образовывать скопления и далее участвовать в формировании полостей в объеме НК.

Источником остаточных механических напряжений в фазе меди в НК может выступать степень когерентности вновь созданных межфазных границ раздела Cu(111)/W(110), создающая растягивающие механические напряжения. Однако, в образцах НК, полученных деградацией образцов МС 3 нм Cu / 10 нм W и 3 нм Cu / 3 нм W с самыми тонкими слоями меди (3 нм), остаточные механические напряжения в фазе меди сжимающие, тогда как в образцах НК 5 нм Cu / 5 нм W и 10 нм Cu / 3 нм W механические напряжения растягивающие. Появление сжимающих механических напряжений может быть связано с сохранением величины $\sigma_{MC/nod}$ и в состоянии НК, действующей преимущественно на объем фазы меди. Как и ранее, некоторая доля растягивающих механических напряжений может формироваться в связи с различием коэффициентов термического расширения меди и вольфрама.

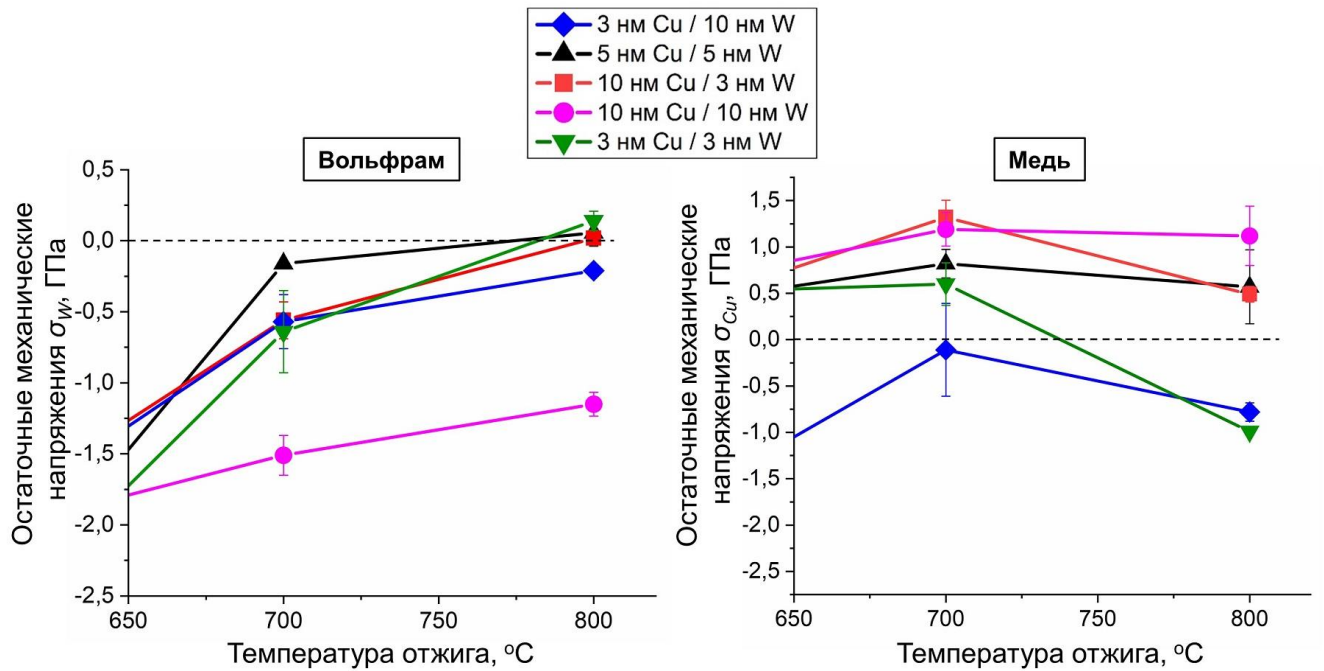


Рисунок 5.4 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в МС с ОТБ после отжига при температурах 700–800 °C

Таким образом, экспериментально выявлено, что после отжига при повышенных температурах ~ 800 °C происходит окончательная деградация слоистой микроструктуры МС и формирование НК. Формирование НК сопровождается рекристаллизацией зерен вольфрама, покрытием их медной фазой и появлением пустот в объеме. Остаточные механические напряжения в фазе вольфрама отсутствуют, тогда как в фазе меди наблюдается некоторое ненулевое значение.

5.2 Обоснование «сдвига» процесса деградации МС в область высоких температур

Как было обнаружено ранее (прим. рисунок 4.7), начальным этапом процесса деградации является твердофазное смачивание границ зерен вольфрама атомами меди и появление сквозных канавок в слоях вольфрама. Угол смачивания определяется уравнением Юнга:

$$\cos(\varphi/2) = \frac{\gamma_{W/W}}{2\gamma_{Cu/W}}, \quad (5.2)$$

где φ – угол смачивания; $\gamma_{W/W}$ – поверхностная энергия границы зерен вольфрама; $\gamma_{Cu/W}$ – поверхностная энергия межфазной границы раздела медь-вольфрам. Удвоенная энергия межфазной границы $2\gamma_{Cu/W} \approx 1,7 \text{ Дж/м}^2$ [143]. Энергии возможных типов границ зерен в вольфраме покрывают достаточно широкий интервал значений от 0,5 до 3 Дж/м² [144]. Приведенные значения энергий теоретически рассчитаны при абсолютном нуле. Выражение $\cos(\varphi/2)$ может принимать значения от 1 до $\sim 0,2941$, а углы смачивания находятся в интервале от 0° (полное смачивание) до $\sim 146^\circ$ (частичное смачивание). Так условия смачивания и появления канавок в слоях будут непосредственно определяться типом границ зерен в слое, что ранее было схематически представлено для МС системы Ag/Ni на рисунке 1.10. Эти рассуждения коррелируют с экспериментальными результатами: часть границ зерен смачивается второй твердой фазой и канавки прорастают вглубь границы, приводя к разрыву слоя, тогда как другие границы зерен исчезают в процессе рекристаллизации зерен вольфрама.

Оценить кинетику роста канавки, т.е. длительность отжига, за которую появится разрыв слоя, можно при помощи выражения (1.2). Как указывалось в разделе 1.2, основной вклад в кинетику роста канавок вносит диффузия атомов вдоль межфазных границ раздела. К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых экспериментально и аналитически определялись значения коэффициентов поверхностной самодиффузии [145,146] и зернограничной самодиффузии атомов вольфрама [147]. Однако, данные о коэффициенте диффузии атомов меди или вольфрама вдоль межфазной границы раздела Cu/W в литературе отсутствуют. Расчет длительности с значениями коэффициентов поверхностной и зернограничной самодиффузии дает либо слишком малые величины, либо, наоборот, слишком большие, которые противоречат экспериментальным результатам. В работе [95] (рисунок 1.21) авторы экспериментально определили энергию активации процесса деградации МС системы Cu/W ($\sim 242 \text{ кДж/м}^2$), которая фактически может рассматриваться как энергия активации диффузии атомов вольфрама вдоль межфазной границы раздела. В качестве грубой оценки длительности использовались экспериментально полученное значение энергии

активации 242 кДж/м^2 и величина $D_0 = 1,41 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек}$ для зернограницной самодиффузии атомов вольфрама, взятая из работы [147]. Принимается, что разрыв слоя появляется, когда высота канавки равна половине толщины слоя, т.е. $p = h/2$. В таблице 5.1 представлены рассчитанные в соответствии с выражением (1.2) длительности (в мин) при различных температурах отжига, необходимые для появления разрыва слоя вольфрама ($\gamma_{\text{Cu/W}} = 0,85 \text{ Дж/м}^2$, $\delta = 0,5 \text{ нм}$, $\Omega = 0,0158 \text{ нм}^3$).

Таблица 5.1 – Рассчитанные значения длительности отжига (в мин), при которой появляются разрывы слоев вольфрама

Температура отжига, °C	Толщина слоя вольфрама, нм		
	3	5	10
400	102817	793343	$1,26 \times 10^7$
500	437	3374	53989
600	7	51	814
700	0,24	2	29

Таким образом, уже после отжига в течение 100 мин при температуре 600 °C можно ожидать появление разрывов слоев вольфрама в образцах МС $3 \text{ нм Cu} / 3 \text{ нм W}$, $10 \text{ нм Cu} / 3 \text{ нм W}$ и $5 \text{ нм Cu} / 5 \text{ нм W}$, а после отжига при температуре 700 °C – и в образцах МС $3 \text{ нм Cu} / 10 \text{ нм W}$ и $10 \text{ нм Cu} / 10 \text{ нм W}$. При этом ожидается, что для реальной межфазной границы раздела значения коэффициентов диффузии будут больше, т.к. величина D_0 должна существенно отличаться от таковой для границ зерен вольфрама. Однако, экспериментально разрывы слоев впервые наблюдаются только после отжига при температуре 700 °C (в образцах МС $10 \text{ нм Cu} / 3 \text{ нм W}$ и $3 \text{ нм Cu} / 3 \text{ нм W}$), причем смачиванию предшествует релаксация весомой доли остаточных механических напряжений в слоях вольфрама. Подобный «сдвиг» смачивания в область высоких температур может быть обусловлен наличием ненулевой величины $f_{\text{у}}$ межфазных границ медь-вольфрам в МС после формирования.

Как было показано ранее на рисунке 4.3, величина f асимптотически стремится к нулю при температуре отжига $\sim 650^\circ\text{C}$. На рисунке 5.5 вновь приведена зависимости интенсивности сателлитных пиков n_1^- при трех различных температурах из работы [95], которая ранее была описана в разделе 1.3. Для удобства рассмотрения также приведена зависимость $f(T)$. Анализируя зависимость интенсивности сателлитных пиков n_1^- для температуры отжига 675°C , удается обнаружить, что экспериментально наблюдаемое снижение интенсивности, которое, связано с формированием контактного угла смачивания, начинается после отжига образца МС в течение ~ 100 мин. Именно при данной длительности отжига и близкой к 675°C температуре ($\sim 650^\circ\text{C}$) наблюдается обнуление величины f . Таким образом, вероятно, что начало деградации МС, т.е. твердофазного смачивания границ зерен вольфрама и появления разрывов слоев, непосредственно связано с моментом времени, когда достигается равенство f нулю.

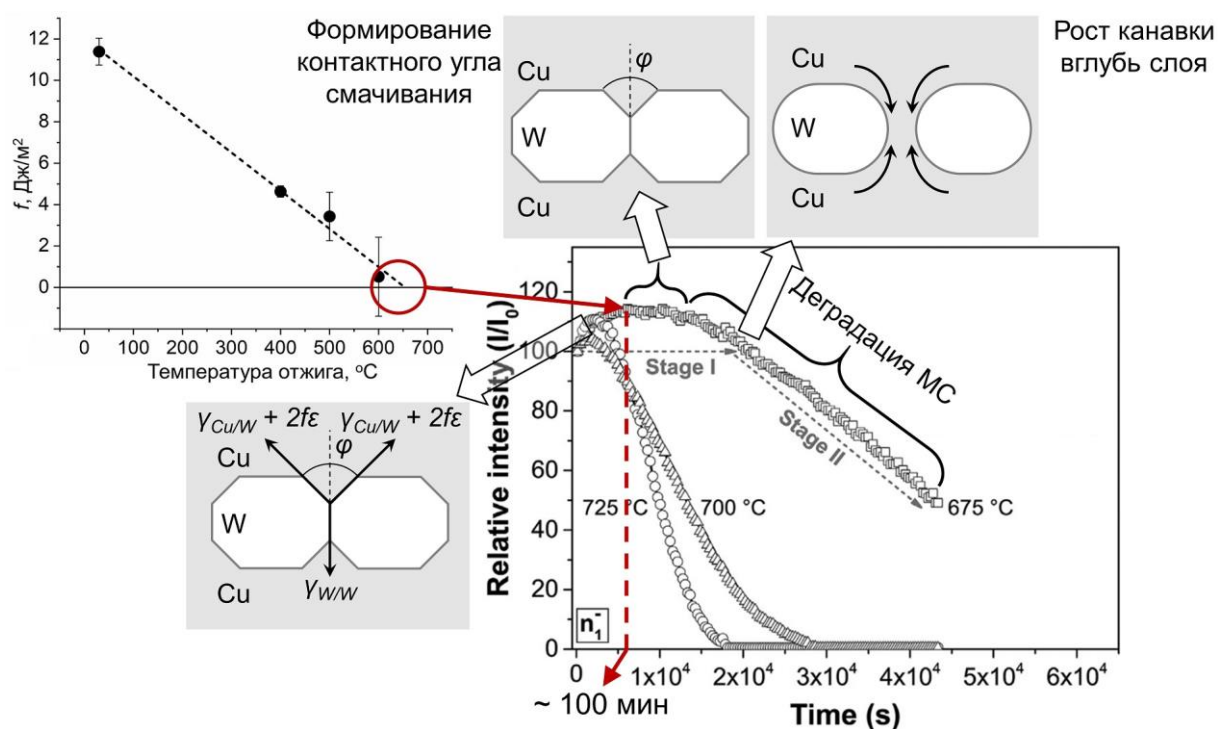


Рисунок 5.5 – Связь между температурной зависимостью $f(T)$ и началом процесса деградации МС. Зависимость интенсивности сателлитных пиков от длительности отжига приведена из работы [95]

Влияние величины f на «сдвиг» процесса деградации МС можно объяснить следующим образом. Как указывалось ранее, величина f возникает из-за наличия дополнительной работы, которую необходимо затратить, чтобы упруго деформировать на единицу поверхность межфазной границы раздела единичной площади, деформируя смежные слои на одинаковую величину. Исходя из определения, полная работа по созданию единицы деформированной поверхности межфазной границы раздела имеет вид (f принимается отнесенной к главным осям с одинаковыми компонентами, т.е. $f_{11} = f_{22} = f$, $f_{12(21)} = 0$; аналогично для деформации межфазной границы раздела ε):

$$W = (\gamma_{Cu/W} + f_{ij}\varepsilon_{ij})A = (\gamma_{Cu/W} + 2f\varepsilon)A, \quad (5.3)$$

где A – площадь поверхности.

При совпадении знаков f и ε работа по созданию деформированной поверхности увеличивается на величину $2f\varepsilon$. Возрастание работы должно видоизменять отношение в уравнении Юнга:

$$\cos(\varphi/2) = \frac{\gamma_{W/W}}{2(\gamma_{Cu/W} + 2f\varepsilon)} \quad (5.4)$$

Таким образом, в присутствии положительного члена $2f\varepsilon$ угол смачивания φ будет возрастать. При уменьшении величины f член $2f\varepsilon$ также уменьшается и в конечном итоге принимает нулевое значение при $f = 0$, т.е. более не требуется затрачивать дополнительную работу на деформацию межфазной границы раздела.

Зерна вольфрама, сжатые в плоскости слоев, испытывают растягивающую деформацию в перпендикулярном направлении. Иными словами, поверхности границ зерен будут деформированы, что требует дополнительной энергии на создание двух новых межфазных границ раздела «медь-вольфрам». Они характеризуются величиной f . Сохранение первоначальной кристаллографической текстуры $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$ во время деградации (и в состоянии НК)

указывает на то, что межфазные границы раздела типа Cu(111)/W(110) наиболее энергетически выгодны, поэтому система стремится к их сохранению и в новой объемной микроструктуре. Таким образом, если предположить, что происходит смачивание только тех границ зерен, на месте которых в дальнейшем формируются межфазные границы раздела Cu(111)/W(110) (другие исчезают при рекристаллизации), то «сдвиг» твердофазного смачивания в область более высоких температур отжига, при которых $f \approx 0$ (однако упругая деформация в слоях вольфрама все еще наблюдается), можно обосновать уменьшением члена $2(\gamma_{Cu/W} + 2f\epsilon)$ в уравнении Юнга до величины $2\gamma_{Cu/W}$. В этом случае, смачивание характеризуется отношением только величинами поверхностных натяжений границы зерен вольфрама и межфазных границ раздела типа Cu(111)/W(110) и происходит зарождение канавки с контактным углом смачивания, которая в дальнейшем растет вглубь слоя.

5.3 Выводы по Главе 5

После отжига при температуре 800 °С во всех образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W, микроструктура чередующихся слоев утрачивается и происходит формирование микроструктуры НК. В образце МС 10 нм Cu / 10 нм W наблюдается начальная стадия процесса деградации, т.е. рост смачивающих канавок вглубь границ зерен вольфрама. В объеме полученных НК присутствуют пустоты, появление которых может быть связано с релаксацией механических напряжений когерентности новых межфазных границ раздела. Степень «рыхлости» объемной микроструктуры НК определяется типом бислоев в исходном образце МС. Обнаружено, что в состоянии НК все еще присутствуют механические напряжения в фазе меди, причем в зависимости от типа образца они имеют растягивающий или сжимающий характер. Выдвинуто предположение, что причиной присутствия механических напряжений является влияние остаточной доли механических напряжений когерентности и механических напряжений $\sigma_{MC/под}$, связанных со взаимодействием подложки и МС/НК. Экспериментальный анализ

кристаллографической структуры фаз НК показал, что изначальная кристаллографическая текстура типа $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$ сохраняется и после деградации МС. Выдвинуто предположение относительно «сдвига» процесса деградации МС в область высоких температур: при температурах отжига $< 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ненулевые значения величины механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела, повышают энергию, необходимую на формирование новых границ раздела типа $\text{Cu}(111)/\text{W}(110)$, что препятствует смачиванию границ зерен вольфрама.

Глава 6 Влияние термической обработки на микроструктуру МС с ДТБ

В Главе 6 исследована термическая стабильность МС с ДТБ (с двумя типами бислоев; см. рисунок 2.2) при отжиге в интервале температур 400–800 °С. Методом СЭМ изучены интенсивность оттока атомов меди на поверхность МС в интервале температур 400–600 °С и морфология объемной микроструктуры НК после деградации МС при температуре 800 °С. Методом РД получены средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в образцах МС, а после деградации и в составляющих НК фазах. Получены профили распределения деформации в слоях вольфрама по глубине МС в образцах до и после отжига.

6.1 Микроструктура МС и средние значения остаточных механических напряжений в слоях после отжига в интервале температур 400–600 °С

На рисунке 6.1 представлены СЭМ-изображения сечения объема образцов МС с ДТБ после формирования методом магнетронного распыления мишени. Как и в образцах МС с ОТБ, после формирования наблюдается равномерная слоистая микроструктура без трещин и пор. Анализ методом СЭМ границы раздела между областями с разными бислоями также не выявил наличия каких-либо макродефектов. Вместе с тем, в образцах МС с ДТБ обоих типов наблюдается волнообразная геометрия слоев, обнаруженная ранее в образцах МС с ОТБ (рисунок 3.1). Анализ структуры слоев меди и вольфрама методом РД показал, что, как и в случае МС с ОТБ, слои в МС с ДТБ обладают кристаллографической текстурой типа $\text{Cu}\{111\}\langle -101 \rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111 \rangle$ (рисунок 3.3).

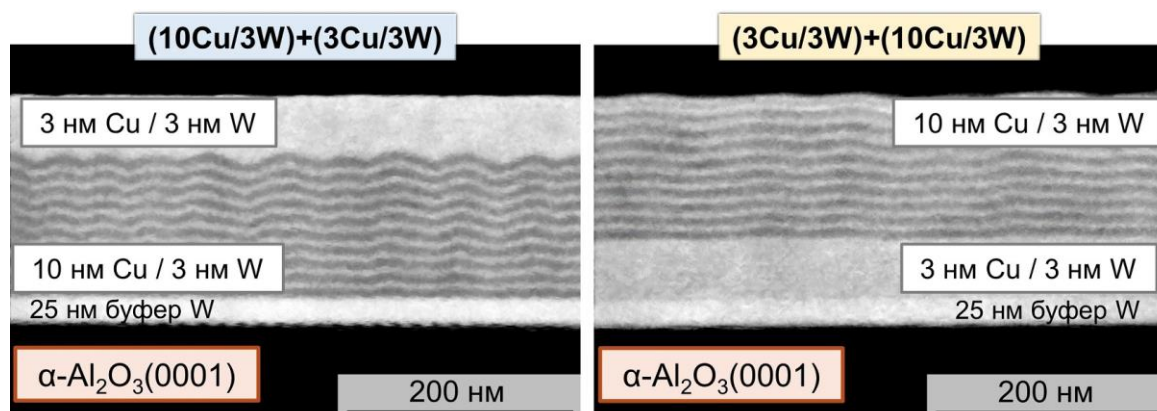


Рисунок 6.1 – СЭМ-изображения сечения объема образцов МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) после формирования методом магнетронного распыления мишени

На рисунке 6.2 представлены температурные зависимости средних значений остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама, $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$, в интервале температур 400–600 °С. Примечательно, что в образцах МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) сразу после изготовления средние значения остаточных механических напряжений в слоях вольфрама довольно близки (с точностью до экспериментальной ошибки измерений), причем эта схожесть сохраняется для каждой из температур отжига (400, 500, 600 °С). Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди в сформированных образцах МС различаются, однако уже после отжига при температуре 400 °С эта разница утрачивается (с точностью до экспериментальной ошибки измерений). Вместе с тем, наблюдается смена знака остаточных механических напряжений со сжимающих на растягивающие, подобная обнаруженной в образцах МС с ОТБ на рисунке 4.2. Таким образом, средние значения остаточных механических напряжений σ_{Cu} и σ_W в течение релаксации при повышенных температурах не зависят от расположения бислоев в объеме МС, а определяются лишь общим количеством фаз меди и вольфрама. Кроме того, схожесть значений σ_{Cu} после отжига, несмотря на различные значения в сформированных образцах МС, указывает на то, что кинетика релаксации механических напряжений в слоях меди ограничивается кинетикой релаксации механических напряжений в слоях

вольфрама, т.е. для каждого значения σ_W достигается некоторое равновесное значение σ_{Cu} в пределах выбранной длительности отжига.

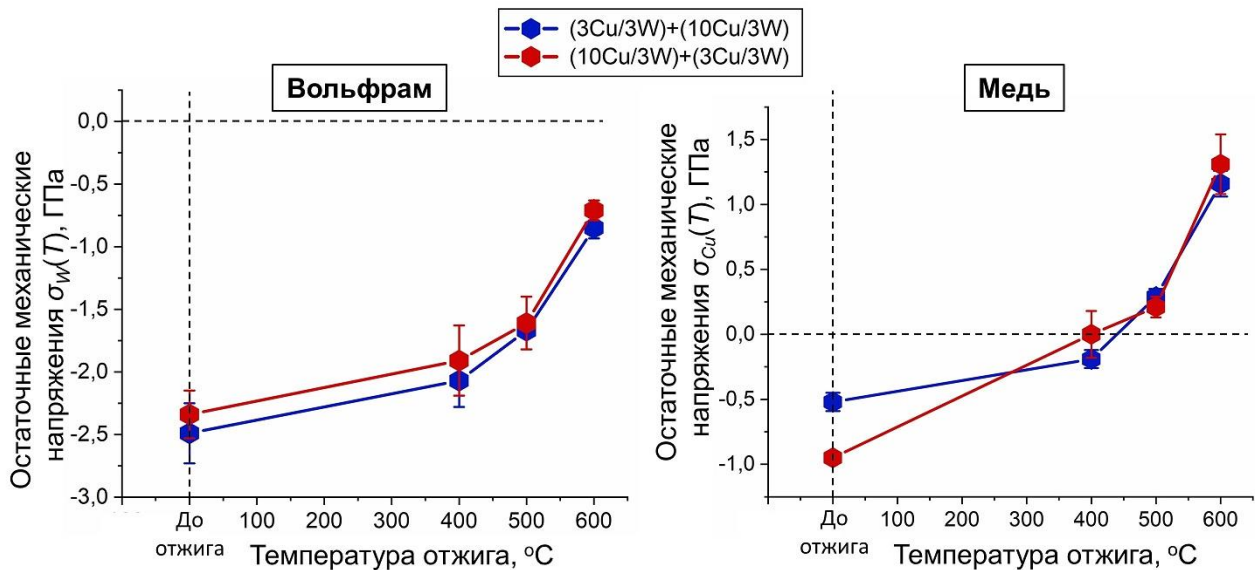


Рисунок 6.2 – Средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама в образцах МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W)

На рисунке 6.3 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) после отжига в интервале температур 400–600 °C. Если после отжига при температуре 400 °C количество медных кристаллитов примерно одинаково, то уже после отжига при температуре 500 °C число кристаллитов на поверхности образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) в разы больше, т.е. интенсивность оттока меди из объема МС гораздо выше. Интенсивность оттока в образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) преобладает и после отжига при температуре 600 °C. Более того, на основании визуального анализа поверхностей всех образцов МС (с ДТБ и ОТБ), исследованных в данной работе, именно в образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) количество медных кристаллитов наибольшее (в частности, можно сравнить с МС 3 нм Cu / 3 нм W на рисунке 4.6), причем высокая интенсивность оттока достигается уже при относительно низкой температуре (500 °C). Близость значений $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$ в интервале температур 400–600 °C (рисунок 6.2) не предполагает значительной разницы в интенсивности

оттока атомов меди. Таким образом, в качестве причины возникновения интенсивного оттока могут выступать не средние значения механических напряжений, а распределение механических напряжений (упругих деформаций) по толщине МС.

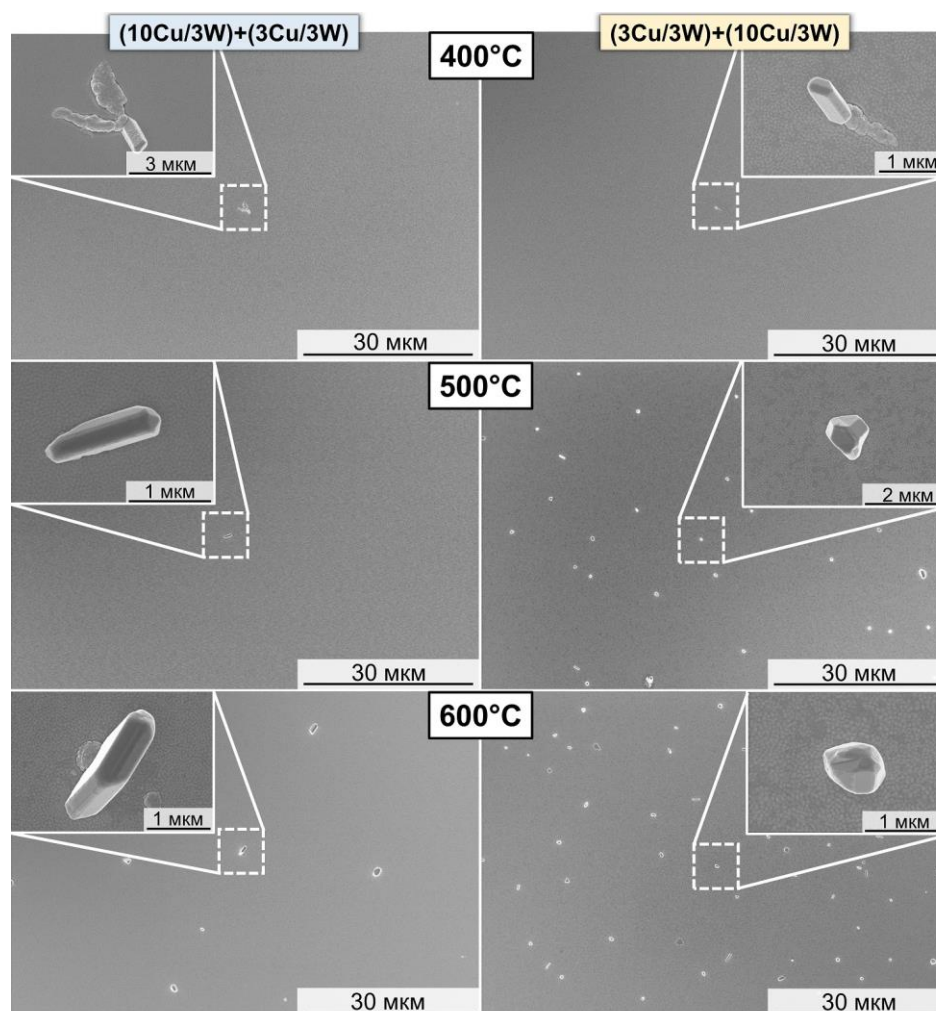


Рисунок 6.3 – СЭМ-изображения поверхностей образцов МС с ДТБ $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ и $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$, отожженных в интервале температур 400–600 °С

6.2 Анализ распределения упругих деформаций по толщине МС с помощью метода РД

Для определения профилей распределения упругой деформации по толщине МС, $\varepsilon(z)$, использовались экспериментальные данные о положении пиков

выбранного отражения в зависимости от глубины под поверхностью МС, с которой регистрировался сигнал дифракции.

Для получения экспериментальных данных применялся рентгеновский дифрактометр (Bruker D8 DISCOVER) в геометрии скользящего падения пучка, оборудованный источником $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ (40 кВ, 40 мА), создающим первичный пучок рентгеновских лучей с волновым вектором в плоскости МС, что позволяет регистрировать сигнал дифракции от плоскостей перпендикулярно расположенных к поверхности МС. Схематическое изображение геометрии дифракции представлено на рисунке 6.4а. Съёмка производилась в геометрии Брэгга-Брентано, где вектор дифракции разлагается на компоненту в плоскости МС $q_{\parallel} = 4\pi \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\alpha) / \lambda$ и малую по модулю компоненту вдоль нормали к подложке $q_{\perp} = 4\pi \cdot \sin(\varphi) \cdot \sin(\alpha) / \lambda$. При съёмке в режиме $\theta/2\theta$ угол φ выступает в качестве угла θ . Таким образом, регистрируя отражения при различных углах входа первичного пучка α можно получить зависимость $q_{\parallel}(\alpha)$. При этом положение пика представляет собой среднее вкладов в интенсивность различных частей дифрагирующего объема, где каждый вклад имеет свой вес в зависимости от глубины залегания.

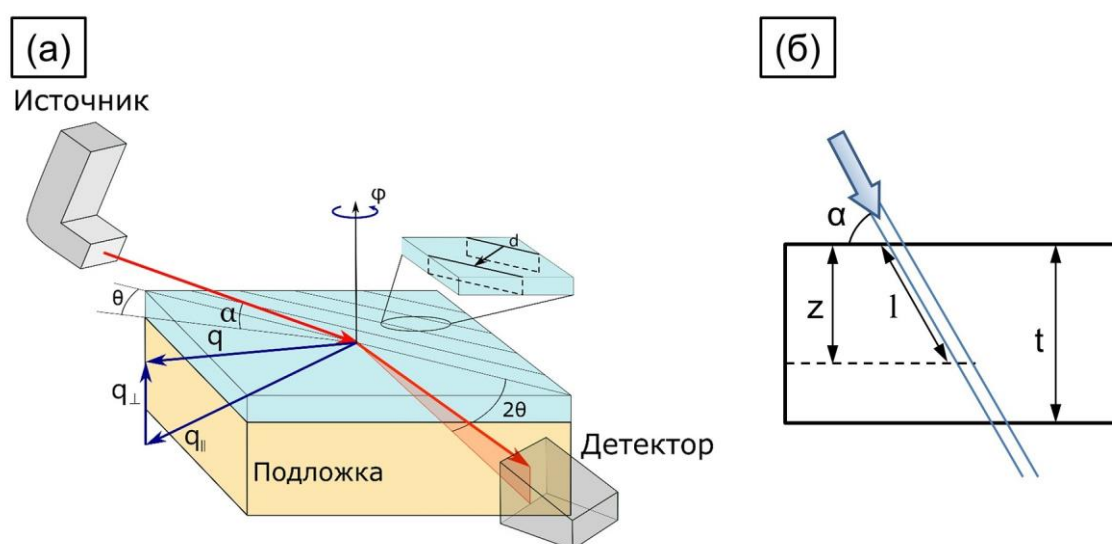


Рисунок 6.4 – Геометрия РД (а) и схематическое изображение связи глубины z с углом входа лучей α (б)

Чтобы получить профиль $\varepsilon(z)$, необходим переход от значений угла α к положению вдоль толщины МС z (рисунок 6.46). Такой переход возможен через учет поглощения первичного и дифрагированного пучков в материале, где $z = l \cdot \sin(\alpha)$. Исходя из закона Бугера-Ламберта-Бера $I(l) = I_0 \cdot \exp(-\mu l)$, бесконечно малый вклад в интенсивность дифрагированных лучей на глубине z имеет следующий вид:

$$dI(z, \alpha) = A \frac{2\mu I_0}{\sin(\alpha)} \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin(\alpha)}\right) dz, \quad (6.1)$$

где μ – линейный коэффициент ослабления; I_0 – интенсивность первичного пучка; A – коэффициент, учитывающий долю интенсивности дифрагированной волны.

Полная интенсивность дифрагированного излучения, собранная со всей толщины пленки t , равняется:

$$I(\alpha, t) = A \frac{2\mu I_0}{\sin(\alpha)} \int_0^t \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin(\alpha)}\right) dz = AI_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu t}{\sin(\alpha)}\right)\right] \quad (6.2)$$

Функция веса, $\omega_\alpha(z)$, показывающая долю дифрагированной интенсивности с глубины z при заданном угле входа α , имеет вид:

$$\omega_\alpha(z) = \frac{dI(z, \alpha)/dz}{I(\alpha, t)} = \frac{2\mu}{\sin(\alpha)} \frac{\exp\left(\frac{-2\mu z}{\sin(\alpha)}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin(\alpha)}\right)} \quad (6.3)$$

Таким образом, значение вектора дифракции $q_{||}(\alpha)$ будет аналитически выражаться как:

$$q_{||}(\alpha) = \int_0^t \omega_\alpha(z) q(z) dz, \quad (6.4)$$

где $q(z)$ – искомый профиль распределения межплоскостного расстояния выбранной системы плоскостей по глубине МС.

Функцию $q(z)$ можно аппроксимировать полиномом N -ой степени:

$$q(z) = \sum_{n=0}^N Q_n z^n \quad (6.5)$$

Подставляя выражение (6.4) в выражение (6.5) и производя интегрирование, получаем:

$$q_{||}(\alpha) = \sum_{n=0}^N Q_n I_n(\alpha) \quad (6.6)$$

$$I_n(\alpha) = \int_0^t \omega_\alpha(z) z^n dz \quad (6.7)$$

$$I_n(\alpha) = \frac{n I_{n-1}(\alpha)}{\beta} - \frac{t^n \exp(-\beta t)}{1 - \exp(-\beta t)}, \quad (6.8)$$

где $\beta = 2\mu/\sin(\alpha)$, а $I_0(\alpha) = 1$.

Таким образом, аппроксимируя набор экспериментальных значений $q_{||}(\alpha)$, возможно определить коэффициенты полинома (при изначально выбранном порядке N) и получить форму профиля распределения межплоскостных расстояний (или параметра кристаллической решетки) по глубине МС $d(z) = 2\pi/q(z)$. Профиль $\varepsilon(z)$ получается с помощью простого выражения $\varepsilon(z) = (d(z)-d_0)/d_0$, где d_0 – межплоскостное состояние в отсутствие деформации.

В качестве примера, на рисунке 6.5а представлена аппроксимация экспериментальных значений величины вектора дифракции для разных углов входа первичного пучка отражения (220) пленки меди толщиной 300 нм выражением (2.11) для случая полинома третьей степени $N = 3$. Полученный

профиль распределения значений параметра кристаллической решетки $a(z) = d(z)/(2^2+2^2+0^2)^{1/2}$ по глубине пленки изображен на рисунке 6.5б.

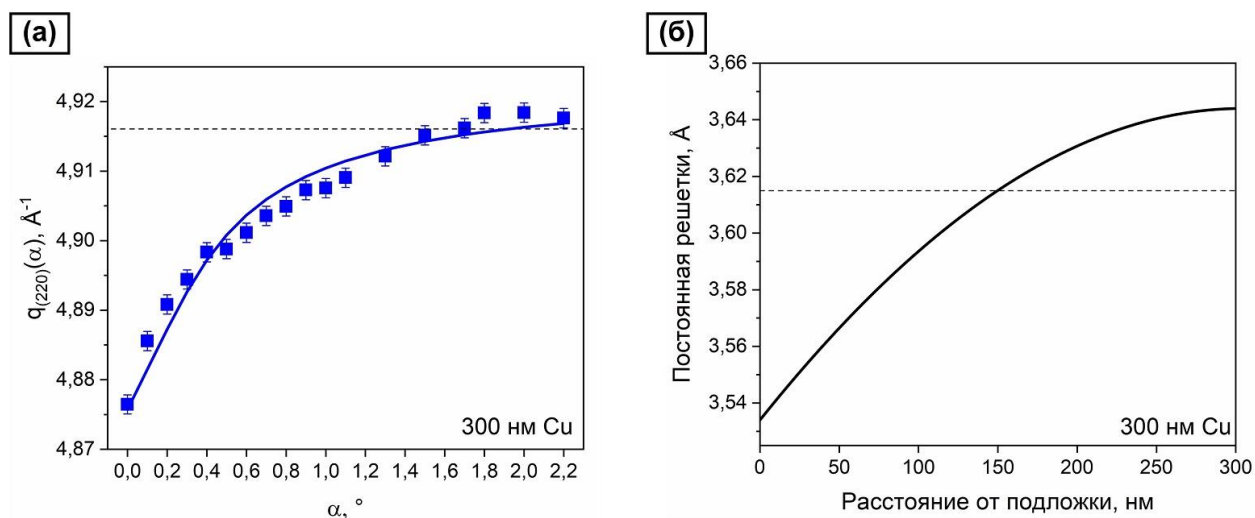


Рисунок 6.5 – Аппроксимация значений вектора дифракции $q_{\parallel(220)}(\alpha)$ выражением (6.6) для $N = 3$ (а) и профиль распределения значений параметра кристаллической решетки по глубине пленки $a(z)$ (б)

Представленный подход использовался для определения профилей распределения $\varepsilon_w(z)$ по глубине в исследуемых МС. Строго говоря, профиль распределения деформации должен иметь вид некоторой кусочной функции, где внутри каждого слоя вольфрама зависимость $\varepsilon_w(z)$ имеет свою форму. В данном случае конечный профиль $q(z)$ снова аппроксимировался непрерывной функцией, но физический смысл имеют лишь те части профиля, которые относятся к слоям вольфрама, а поглощение складывается из взаимодействия пучков с каждым из слоев меди и вольфрама.

В связи с наличием чередующихся слоев и буферного слоя вольфрама геометрия МС сильно отличается от сплошной пленки, что требует некоторого изменения представленной выше модели. На рисунке 6.6 представлены геометрические параметры для более общего случая МС с ДТБ.

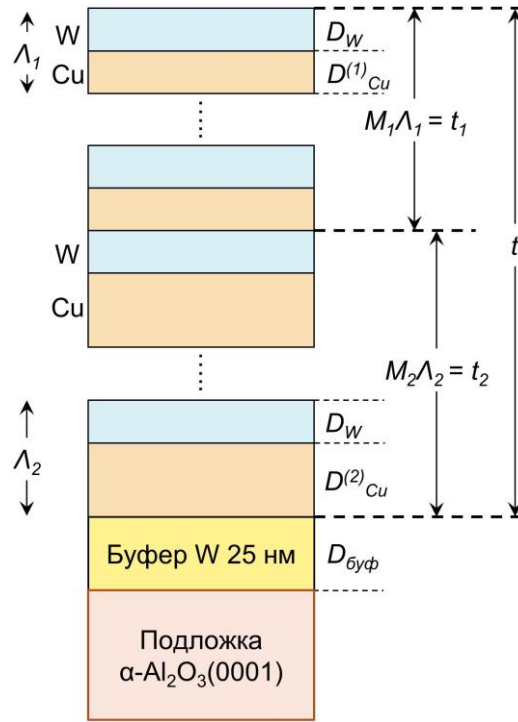


Рисунок 6.6 – Геометрические параметры, используемые при выводе аналитического выражения $q_{||}(\alpha)$ для случая МС

Для каждой из областей МС функция веса $\omega_\alpha(z)$ будет иметь свой вид:
в бислоях верхней части объема МС

$$\omega_\alpha^{(1)}(m, z) = \Omega \exp(-\bar{\beta}_1 m \Lambda_1) \exp(-\beta_W(z - m \Lambda_1)) \quad (6.9)$$

в бислоях нижней части объема МС

$$\omega_\alpha^{(2)}(m, z) = \Omega \exp(-\bar{\beta}_1 t_1) \exp(-\bar{\beta}_2 m \Lambda_2) \exp(-\beta_W(z - m \Lambda_2 - t_1)) \quad (6.10)$$

в буферном слое вольфрама ($t = t_1 + t_2$)

$$\omega_\alpha^{(буф)}(z) = \Omega \exp(-(\bar{\beta}_1 t_1 + \bar{\beta}_2 t_2)) \exp(-\beta_W(z - t)) \quad (6.11)$$

где

$$\bar{\beta}_1 = \frac{2 \bar{\mu}_1}{\sin(\alpha)}, \bar{\mu}_1 = \frac{D_{Cu}^{(1)} \mu_{Cu} + D_W \mu_W}{\Lambda_1}, \Lambda_1 = D_{Cu}^{(1)} + D_W \quad (6.12)$$

$$\bar{\beta}_2 = \frac{2 \bar{\mu}_2}{\sin(\alpha)}, \bar{\mu}_2 = \frac{D_{Cu}^{(2)} \mu_{Cu} + D_W \mu_W}{\Lambda_1}, \Lambda_2 = D_{Cu}^{(2)} + D_W \quad (6.13)$$

$$\beta_W = \frac{2 \mu_W}{\sin(\alpha)} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \Omega = \beta_W \left[(1 - \exp(-\beta_W D_W)) \left[\frac{1 - \exp(-\bar{\beta}_1 t_1)}{1 - \exp(-\bar{\beta}_1 \Lambda_1)} \right. \right. \\ \left. \left. + \exp(-\bar{\beta}_1 t_1) \frac{1 - \exp(-\bar{\beta}_2 t_2)}{1 - \exp(-\bar{\beta}_2 \Lambda_2)} \right] \right. \\ \left. + (1 - \exp(-\beta_W D_{\text{буф}})) \exp(-(\bar{\beta}_1 t_1 + \bar{\beta}_2 t_2)) \right]^{-1} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Здесь $\mu_{Cu} = 4.6205 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ и $\mu_W = 3.2424 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ – линейные коэффициенты поглощения меди и вольфрама [148]. Величины M_1 и M_2 представляют собой количество бислов в верхней и нижней частях объема МС, а $D_{Cu}^{(1)}, D_{Cu}^{(2)}, D_W, D_{\text{буф}}$ – толщины слоев меди, вольфрама и буферного слоя. Для случая МС с ОТБ значения толщин слоев меди принимаются равными друг другу, т.е. $D_{Cu}^{(1)} = D_{Cu}^{(2)} = D_{Cu}$.

Выражение для Ω может быть получено интегрированием полной интенсивности дифрагированного излучения или же приравниванием суммы интегралов весовых функций (6.9)-(6.11) единице:

$$\begin{aligned} \sum_{m=0}^{M_1-1} \int_{m\Lambda_1}^{m\Lambda_1+D_W} \omega_{\alpha}^{(1)}(m, z) dz + \sum_{m=0}^{M_2-1} \int_{t_1+m\Lambda_2}^{t_1+m\Lambda_2+D_W} \omega_{\alpha}^{(2)}(m, z) dz \\ + \int_t^{t+D_{\text{буф}}} \omega_{\alpha}^{(\text{буф})}(z) dz = 1 \end{aligned} \quad (6.16)$$

Выражение для $q_{||}(\alpha)$ имеет вид:

$$\begin{aligned}
q_{||}(\alpha) = & \sum_{m=0}^{M_1-1} \int_{m\Lambda_1}^{m\Lambda_1+D_W} \omega_{\alpha}^{(1)}(m, z) q(z) dz \\
& + \sum_{m=0}^{M_2-1} \int_{t_1+m\Lambda_2}^{t_1+m\Lambda_2+D_W} \omega_{\alpha}^{(2)}(m, z) q(z) dz \\
& + \int_t^{t+D_{\text{б\уф}}} \omega_{\alpha}^{(\text{б\уф})}(z) q(z) dz
\end{aligned} \tag{6.17}$$

Теперь члены $I_n(\alpha)$ уравнения (6.8) принимают следующий вид ($I_0(\alpha) = 1$):

$$\begin{aligned}
I_n(\alpha) = & \frac{nI_{n-1}(\alpha)}{\beta_W} \\
& - \frac{\Omega}{\beta_W} \left\{ \sum_{m=0}^{M_1-1} \exp(-\bar{\beta}_1 m\Lambda_1) [\exp(-\beta_W D_W) (D_W + m\Lambda_1)^n \right. \\
& - (\Lambda_1 m)^n] \\
& + \exp(-\bar{\beta}_1 t_1) \sum_{m=0}^{M_2-1} \exp(-\bar{\beta}_2 m\Lambda_2) [\exp(-\beta_W D_W) (D_W + m\Lambda_2 \\
& + t_1)^n - (\Lambda_2 m + t_1)^n] \\
& \left. + \exp(-(\bar{\beta}_1 t_1 + \bar{\beta}_2 t_2)) [\exp(-\beta_W D_{\text{б\уф}}) (D_{\text{б\уф}} + t)^n - t^n] \right\}
\end{aligned} \tag{6.18}$$

Для определения $\varepsilon_W(z)$ в слоях вольфрама анализировались положения пиков отражения (110) W семейства атомных плоскостей {110} вольфрама при различных углах входа α : плоскости данного семейства перпендикулярны к поверхности МС. В слоях меди перпендикулярными плоскостями являются плоскости семейства {110}, где возможна съемка отражений (220) Cu в зависимости от α . Однако, пики отражений (220) Cu значительно перекрываются пиками отражений (211) W, что делает крайне затруднительным достоверный анализ положения пиков (220) Cu. Таким образом, в дальнейшем будут

рассматриваться только профили распределения деформации в слоях вольфрама. Для аппроксимации экспериментальных значений $q_{||}(\alpha)$ использовался полином второй степени, т.е. $N = 2$ (параболический профиль). Аппроксимация экспериментальных значений $q_{||}(\alpha)$ исследуемых МС представлена на рисунке 6.7.

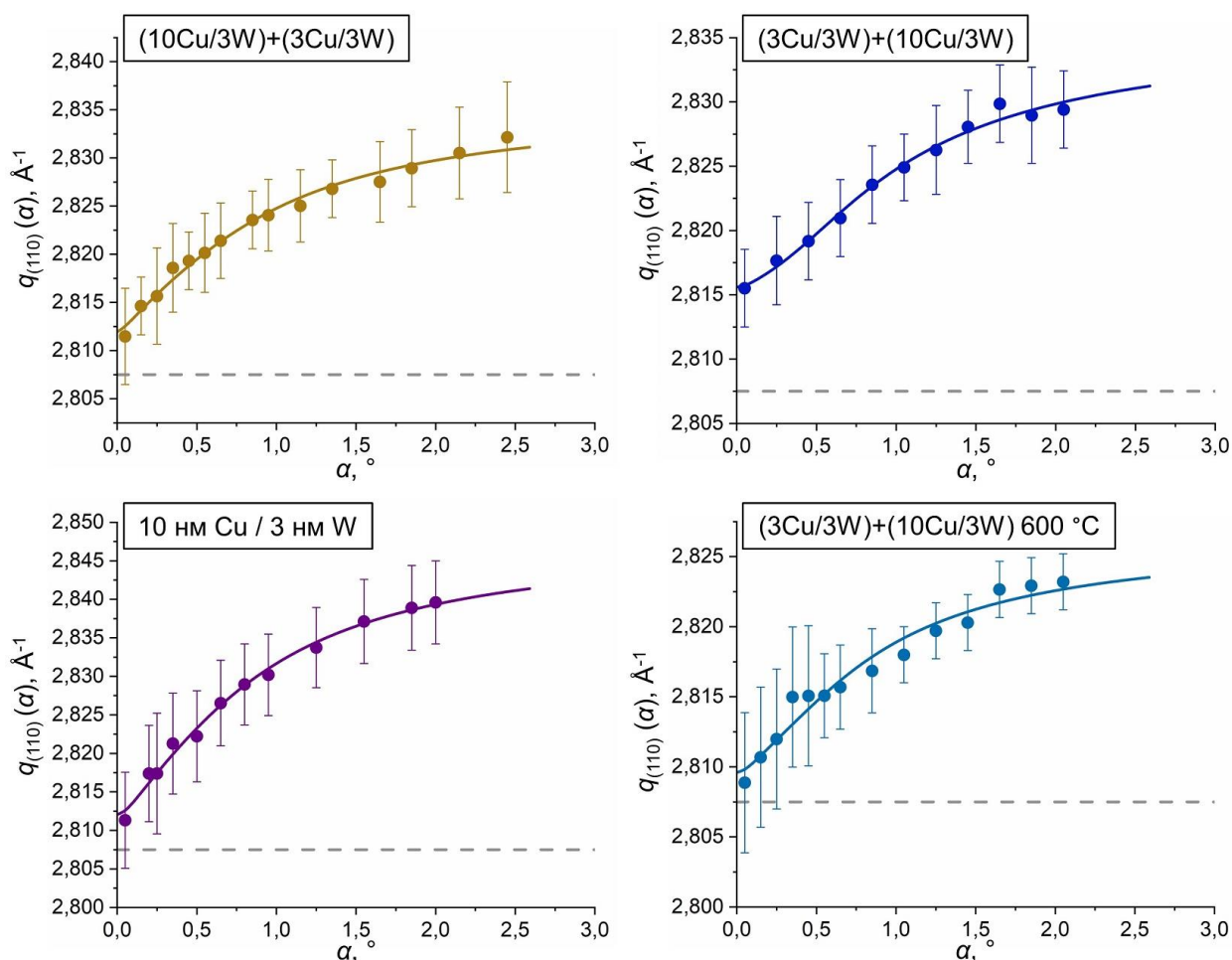


Рисунок 6.7 – Аппроксимация экспериментальных значений $q_{||}(\alpha)$ отражений (110) вольфрама образцов МС (с ОТБ и ДТБ). Пунктирными линиями выделено значение межплоскостного расстояния для ненапряженного слоя вольфрама с постоянной кристаллической решетки $a_0 = 3,165 \text{ \AA}$

На рисунке 6.8а представлены профили распределения упругой деформации в слоях вольфрама по глубине МС (и буферного слоя), $\varepsilon_w(z)$, в образцах МС с ДТБ $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ и $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$, а также в образце МС с ОТБ $10 \text{ нм Cu} / 3 \text{ нм W}$ после формирования. Для всех образцов МС наблюдается общая

тенденция: при перемещении вдоль толщины МС в сторону поверхности МС значения деформации в слоях вольфрама уменьшаются. При этом у поверхности подложки деформация принимает относительно большие значения $\sim 1,2\text{--}1,5\%$. Видно, что формы профилей $\varepsilon_w(z)$ в образцах МС с ДТБ $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ и $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$, в отличие от средних значений остаточных механических напряжений, различны, т.е. характер уложения бислоев в объеме МС влияет на распределение деформации в слоях вольфрама. При этом средние значения деформации в образцах МС (определяется как среднее значение функции $\varepsilon_w(z)$, где интегрирование производится по интервалам z , соответствующим толщинам слоев вольфрама) различаются слабо, равно как и средние значения остаточных механических напряжений (рисунок 6.2). Профиль распределения в образце МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ представляет собой почти линейную функцию. В образцах МС $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$ и $10\text{ нм Cu} / 3\text{ нм W}$ профили имеют более искривленную форму (в данном случае, в приближении квадратичной функции), а значения деформации слабо изменяются в интервале z от 0 нм (поверхность подложки) до 50 нм . Примечательно, что в обоих образцах МС профили имеют почти идентичную форму (в т.ч. в области буферного слоя), отличаясь лишь в абсолютных значениях деформации. Фактически, образец МС $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$ можно рассматривать как образец МС с ОТБ $10\text{ нм Cu} / 3\text{ нм W}$, где у половины бислоев, которые ближе к поверхности МС, уменьшена толщина слоев меди. Таким образом, можно сделать вывод, что распределение деформации в слоях вольфрама определяется преимущественно типом бислоев у поверхности подложки (основания МС). Слои вольфрама в объеме образца МС $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$ деформированы сильнее, чем в объеме образца МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$. На рисунке 6.8б представлен профиль распределения деформации в слоях вольфрама по глубине МС, $\varepsilon_w(z)$, в образце МС с ДТБ $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ после отжига при температуре 600°C в сравнении с его неотожженным аналогом. Профиль $\varepsilon_w(z)$ сохраняет почти линейную форму и после отжига, полностью смещаясь в сторону меньших значений деформации.

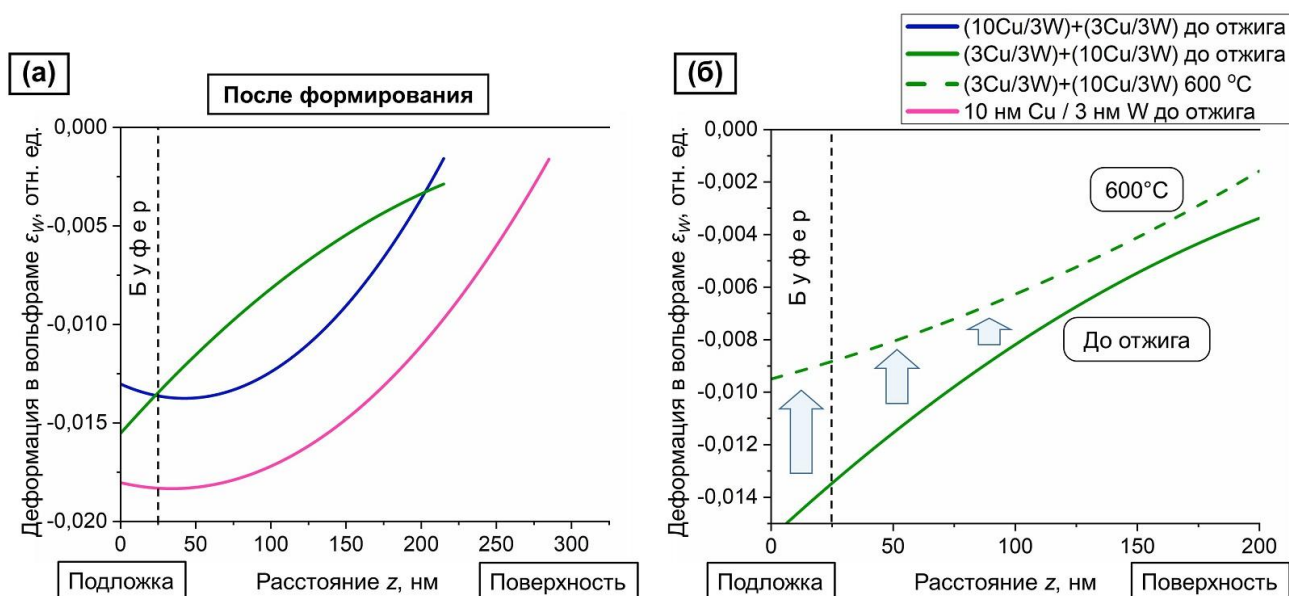


Рисунок 6.8 – Профили распределения упругой деформации в слоях вольфрама по глубине МС, $\epsilon_w(z)$, в сформированных образцах МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$, $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$, и $10\text{ нм Cu} / 3\text{ нм W}$ (а), а также в образце МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ после отжига при температуре 600 °C (б)

Столь существенное различие интенсивности оттока (рисунок 6.4) может быть связано с различием в распределении деформации в слоях меди по глубине МС, $\epsilon_{\text{Cu}}(z)$. Как отмечалось ранее в разделе 4.2, тип механизма ползучести (например, дислокационный или диффузионный) зависит от величины механических напряжений в слое. Доля объема МС (количество слоев), в которой происходит формирование медного кристаллита (рисунок 4.5), должна зависеть от распределения механических напряжений (упругих деформации) по толщине МС. Если значения ϵ_{Cu} велики в большинстве слоев меди, то даже при температурах $T < 0,7T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ – температура плавления) ползучесть в этих слоях может происходить посредством переползания дислокаций, т.е. доля слоев меди, участвующих в формировании медных кристаллитов, будет мала. Таким образом, если предположить, что форма профилей $\epsilon_{\text{Cu}}(z)$ в образцах МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ и $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$ повторяет форму профилей $\epsilon_w(z)$, т.е. значения деформации в приповерхностных слоях меди образца МС $(3\text{Cu}/3\text{W})+(10\text{Cu}/3\text{W})$ меньше, чем в образце МС $(10\text{Cu}/3\text{W})+(3\text{Cu}/3\text{W})$, то в первом

образце большее число слоев меди будет деформироваться в соответствии с механизмом диффузионной ползучести, таким образом, увеличивая интенсивность оттока атомов на поверхность МС.

6.3 Разрушение слоистой микроструктуры МС и формирование НК

На рисунке 6.9 представлены СЭМ-изображения поверхности и сечения объема МС с ДТБ, подвергнутых отжигу при температуре 800 °С. Как и в случае МС с ОТБ, после отжига при данной температуре слоистая микроструктура МС разрушается и происходит формирование НК, при этом начало деградации, аналогично представленному на рисунке 4.7, также имеет место при температуре 700 °С. Однако, главное отличие состоит в том, что после отжига сохраняется первоначальное разделение объемной микроструктуры на две области, согласно бислоям в МС. НК системы медь-вольфрам с неравномерной микроструктурой были также получены авторами в работе [140]. Для этого авторы производили термический отжиг пленок при температуре 750 °С, в объеме которых создавались области пересыщенных твердых растворов с различным соотношением концентраций меди и вольфрама. Таким образом, процесс термической деградации МС с ДТБ представляет собой методику формирования НК с неравномерной микроструктурой, альтернативную приведенной в работе [140]. Более того, в работе [140] исчезновение неравномерной микроструктуры в НК не наблюдалось вплоть до максимальной длительности отжига 25 ч, т.е. данную микроструктуру можно считать термически стабильной в силу невысокой кинетики диффузионных процессов.

При анализе СЭМ-изображений поверхности НК (рисунок 6.9) можно видеть, что на поверхности образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) наблюдается более «рыхлая» микроструктура, т.е. размер пустот значительно больше, чем на поверхности образца МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W). Такое различие полностью объясняется типом бислоев в верхней части объема МС: на поверхности образца МС 10 нм Cu / 3 нм W также наблюдалась более «рыхлая» микроструктура, чем на

поверхности образца МС 3 нм Cu / 3 нм W (рисунок 5.2). В образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) в процессе деградации бислои 3 нм Cu / 3 нм W в нижней части объема МС взаимодействуют с буферным слоем вольфрама (рисунок 6.9б), что приводит к появлению крупных частиц вольфрама. Среди образцов МС с ОТБ изменение геометрии буферного слоя в течение деградации наблюдалось только в 3 нм Cu / 3 нм W, поэтому, судя по всему, этот процесс характерен только для бислоев с очень тонкими слоями меди и вольфрама. В образце МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) (рисунок 6.9а) подобного не наблюдается и изначально сформированный буферный слой вольфрама сохраняется в процессе деградации МС.

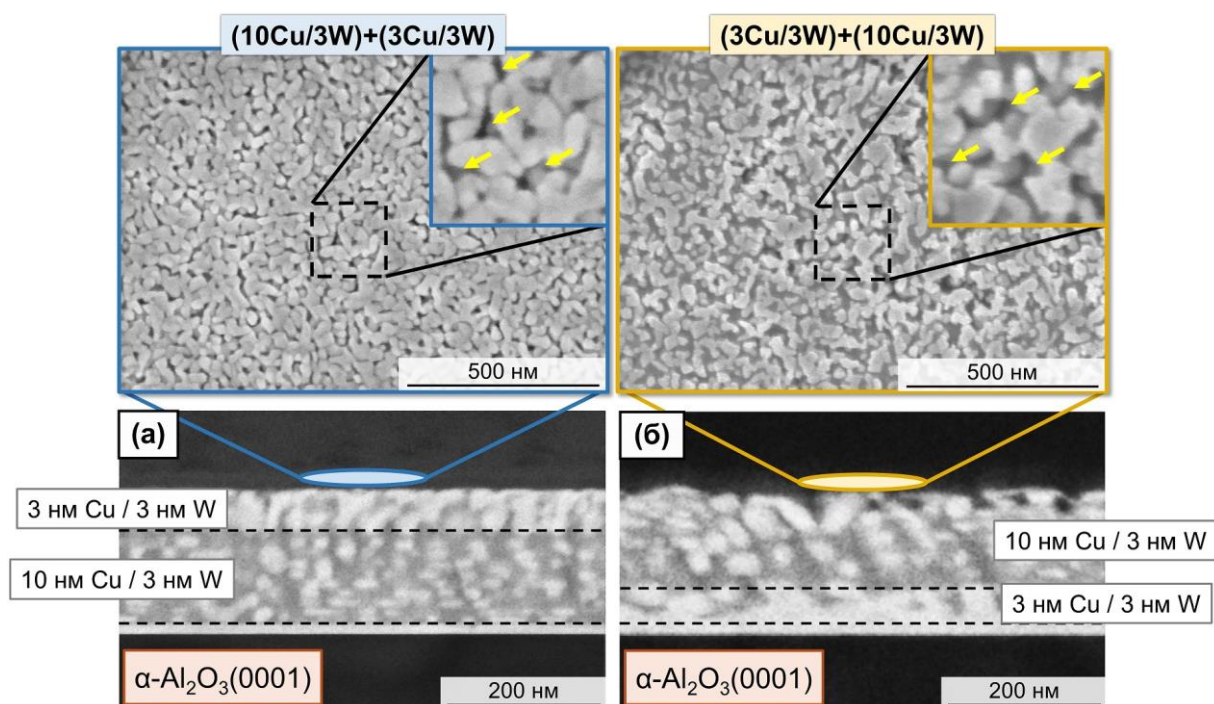


Рисунок 6.9 – СЭМ-изображения поверхности (сигнал вторичных электронов) и сечения объема (сигнал отраженных электронов) образцов НК, полученных термической деградацией образцов МС с ДТБ (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) при температуре 800 °С

На рисунке 6.10 представлены средние значения остаточных механических напряжений в фазах меди и вольфрама в МС с ДТБ при температурах 600–800 °С. Как и при более низких температурах отжига 400–600 °С (рисунок 6.2), после

отжига при температурах 700 и 800 °С средние значения остаточных механических напряжений в слоях образцов МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) практически одинаковы (с точностью до экспериментальной ошибки измерений). После отжига при температуре 600 °С остаточные механические напряжения в слоях меди в обоих МС достигают максимальных средних значений, а с началом деградации, т.е. после отжига при температуре 700 °С, начинают уменьшаться до некоторых ненулевых положительных значений в фазе меди в состоянии НК (800 °С). Средние значения остаточных механических напряжений в фазе вольфрама с ростом температуры постепенно уменьшаются, достигая нулевых значений в состоянии НК. Таким образом, во всем интервале температур отжига зависимости $\sigma_{Cu}(T)$ и $\sigma_W(T)$ в образцах МС с ДТБ практически не отличаются от зависимостей в образцах МС с ОТБ, представленных ранее.

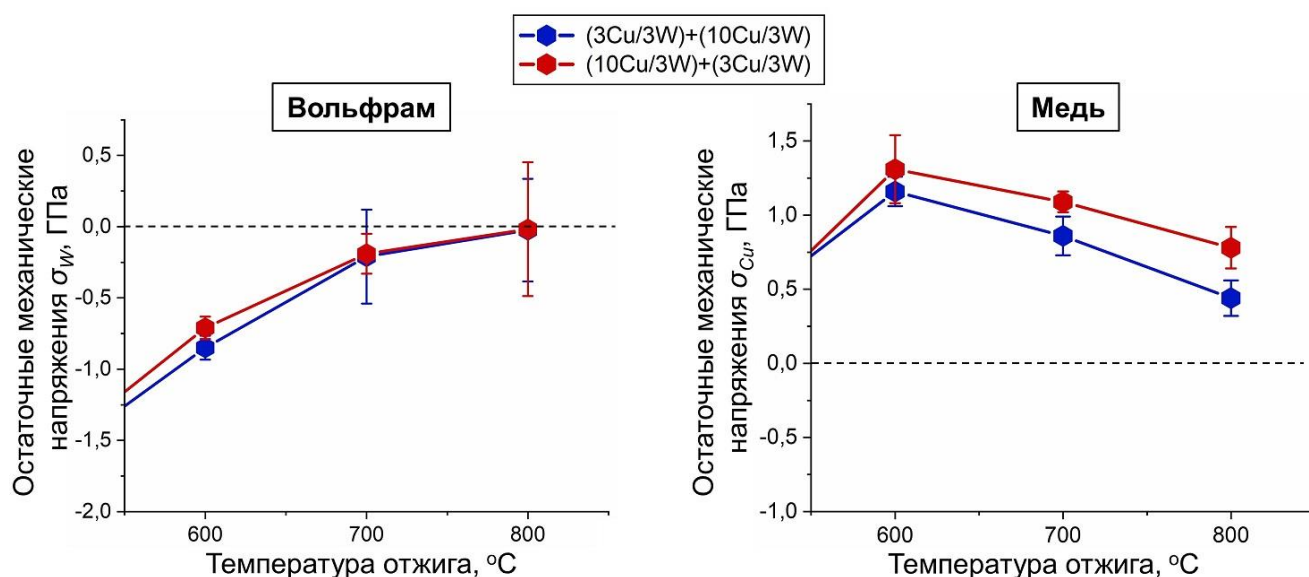


Рисунок 6.10 – Средние значения остаточных механических напряжений в фазах меди и вольфрама в образцах МС с ДТБ (НК) (3Cu/3W)+(10Cu/3W) и (10Cu/3W)+(3Cu/3W) после отжига в интервале температур 600–800 °С

Таким образом, экспериментальный анализ показал, что микроструктурные изменения в МС с ДТБ в течение высокотемпературного отжига (700–800 °С) полностью совпадают с таковыми в МС с ОТБ, т.е. происходит деградация

слоистой микроструктуры МС и формирование НК. Комбинация нескольких типов бислоев в объеме МС позволяет получать НК с неравномерной по объему микроструктурой.

6.4 Выводы по Главе 6

Микроструктура изготовленных образцов МС с ДТБ качественно не отличается от таковой образцов МС с ОТБ (одним типом бислоев): а именно, наблюдаются волнообразная геометрия слоев и кристаллографическая текстура типа $\text{Cu}\{111\}\langle -101\rangle \parallel \text{W}\{110\}\langle -111\rangle$. Показано, что средние значения остаточных механических напряжений в слоях меди и вольфрама во время термической релаксации не зависят от расположения бислоев в объеме МС, а определяются общим количеством слоев меди и вольфрама. После отжига при температурах 500 и 600 °С в образцах МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) наблюдается самое большое количество медных кристаллитов на поверхности среди всех исследованных в данной работе образцов МС. При помощи метода РД в геометрии скользящего падения пучка и разработанной математической модели были экспериментально получены профили распределения упругих деформаций в слоях вольфрама по глубине МС. Обнаружено, что профиль в образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) имеет форму, близкую к линейной функции, тогда как форма профиля в образце МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) более искривленная (параболическая). Слои вольфрама в объеме образца МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) деформированы сильнее, чем в объеме образца МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W). Форма профилей распределения в образцах МС (10Cu/3W)+(3Cu/3W) и 10 нм Cu / 3 нм W почти идентична, но в последнем случае значения деформации больше. После отжига при температуре 600 °С форма профиля в образце МС (3Cu/3W)+(10Cu/3W) изменяется очень незначительно, полностью смещаясь в сторону меньших величин деформации.

Экспериментально обнаружено, что во время термической деградации МС с ДТБ сохраняется первоначальное разделение объемной микроструктуры на две области, согласно типам бислоев, что позволяет получать образцы НК с составной

объемной микроструктурой. Микроструктура каждой из областей исследованных образцов МС с ДТБ подобна микроструктуре образцов МС с ОТБ с аналогичным типом бислоев.

Заключение

1) Экспериментально показано, что величины остаточных механических напряжений в слоях многослойной структуры (МС) системы Cu/W определяются толщинами слоев меди и вольфрама, однако всегда имеют сжимающий характер. Наибольшие величины остаточных механических напряжений наблюдаются в образце МС 3 нм Cu / 3 нм W: $-2,50$ ГПа в слоях меди и $-6,75$ ГПа в слоях вольфрама. Впервые экспериментально получено значение величины силы, создаваемой межфазной границей раздела Cu(111)/W(110): $11,25 \pm 0,56$ Дж/м² (оказывает сжимающее действие на слои). Экспериментально обнаружено, что существует дополнительный источник механических напряжений с величиной $0,84 \pm 0,13$ ГПа, который действует одинаково на все бислои МС и, вероятно, связан с воздействием подложки на МС. Вместе эти источники механических напряжений вносят определяющий вклад в наблюдаемые высокие значения сжимающих остаточных механических напряжений в слоях. С ростом температуры отжига (фиксированная длительность 100 мин) величина механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела, уменьшается и принимает нулевое значение после отжига при температуре ~ 650 °С;

2) Процесс релаксации остаточных механических напряжений сопровождается оттоком атомов меди из объема МС. Экспериментально показано, что в образцах МС с одним типом бислоев количество медных кристаллитов зависит от толщины слоев меди и вольфрама. В образцах МС с двумя типами бислоев интенсивность оттока зависит от характера укладки бислоев в объеме МС: бислои со слоями меди большей толщины у поверхности МС (10 нм Cu / 3 нм W) приводят к более интенсивному оттоку атомов меди. Обнаружено, что с началом деградации кристаллиты исчезают – атомы меди диффундируют обратно в объем МС. Экспериментально обнаружено, что наряду с релаксацией остаточных механических напряжений в слоях посредством оттока атомов меди, происходит диффузия атомов меди вдоль границ зерен вольфрама. Был проведен *in situ* анализ кинетики диффузии методом ОЭС и получена температурная зависимость

коэффициента зернограницной диффузии меди в вольфраме:
 $(8,49 \pm 9,42) \times 10^{-15} \exp(-(0,45 \pm 0,03) \text{ эВ}/kT) \text{ см}^2/\text{сек};$

3) Во всех исследованных образцах МС, кроме 10 нм Cu / 10 нм W, после отжига при температурах 700–800 °С (фиксированная длительность 100 мин) наблюдается деградация слоистой микроструктуры МС и формирование микроструктуры нанокompозита (НК). Деградация МС с двумя типами бислоев приводит к появлению НК с составной объемной микроструктурой, повторяющей расположение бислоев в изначальной МС. Экспериментально показано, что формирование НК сопровождается появлением пустот в его объеме. Развитость структуры пустот определяются соотношением толщин слоев меди и вольфрама в первоначальной МС. Выдвинуто предположение, что «сдвиг» начала деградации в область повышенных температур 700–800 °С может быть связан с постепенным уменьшением величины механических напряжений, создаваемых межфазными границами раздела Cu(111)/W(110), во время отжига;

4) Разработана методика экспериментального анализа распределения упругой деформации в слоях по глубине МС, которая является частным случаем методики, созданной для анализа распределения упругой деформации по глубине в тонких пленках. Экспериментально получены профили распределения деформации в слоях вольфрама в МС с двумя типами бислоев. Анализ формы профилей показал, что характер расположения бислоев того или иного типа в объеме МС изменяет профиль распределения деформации, хотя средние значения механических напряжений в слоях от расположения бислоев не зависят. Выдвинуто предположение, что именно вид распределения упругой деформации (механических напряжений) в бислоях оказывает влияние на интенсивность оттока атомов меди во время высокотемпературного отжига МС.

Публикации по теме диссертации

1. Druzhinin, A.V. The effect of the graded bilayer design on the strain depth profiles and microstructure of Cu/W nano-multilayers / A.V. Druzhinin, G. Lorenzin, D. Ariosa, S. Siol, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Materials & Design*. — 2021. — № 209. — С. 110002.
2. Druzhinin, A.V. The effect of interface stress on the grain boundary grooving in nanomaterials: Application to the thermal degradation of Cu/W nano-multilayers / A.V. Druzhinin, C. Cancellieri, L.P.H. Jeurgens, B.B. Straumal // *Scripta Materialia*. — 2021. — № 199. — С. 113866.
3. Cancellieri, C. Strain depth profiles in thin films extracted from in-plane X-ray diffraction / C. Cancellieri, D. Ariosa, A.V. Druzhinin, Y. Unutulmazsoy, A. Neels, L.P.H. Jeurgens // *J. Appl. Crystallogr.* — 2021. — № 54. — С. 87–98.
4. Страумал, Б.Б. Фазовые превращения в сплавах на основе Nd–Fe–В при кручении под высоким давлением при разных температурах / Б.Б. Страумал, А.А. Мазилкин, С.Г. Протасова, А.Р. Кильмаметов, А.В. Дружинин, Б. Барецки // *Письма в ЖЭТФ*. — 2020. — № 112. — С. 45–53.
5. Druzhinin, A.V. Effect of internal stress on short-circuit diffusion in thin films and nanolaminates: Application to Cu/W nano-multilayers / A. V. Druzhinin, B. Rheingans, S. Siol, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Appl. Surf. Sci.* — 2020. — № 508. — С. 145254.
6. Druzhinin, A.V. Effect of the individual layer thickness on the transformation of Cu/W nano-multilayers into nanocomposites / A.V. Druzhinin, D. Ariosa, S. Siol, N. Ott, B.B. Straumal, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens, C. Cancellieri // *Materialia*. — 2019. — № 7. — С. 100400.
7. Сметюхова, Т.Н. Особенности оже-спектров карбидов Ti₂C, SiC и WC / Т.Н. Сметюхова, А.В. Дружинин, Д.А. Подгорный // *Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2017. — № 4. — С. 32–38.

Список сокращений и условных обозначений

МС – многослойная структура

НК – нанокомпозит

РД – рентгеновская дифракция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

ОЭС – оже-электронная спектроскопия

ОТБ – один тип бислоев

ДТБ – два типа бислоев

Список использованных источников

1. Misra, A. Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites / A. Misra, J.P. Hirth, R.G. Hoagland // *Acta Mater.* — 2005. — № 53. — С. 4817–4824.
2. Zhang, J.Y. Mechanical properties of fcc/fcc Cu/Nb nanostructured multilayers / J.Y. Zhang, P. Zhang, X. Zhang, R.H. Wang, G. Liu, G.J. Zhang, J. Sun // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2012. — № 545. — С. 118–122.
3. Fu, E.G. Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films / E.G. Fu, N. Li, A. Misra, R.G. Hoagland, H. Wang, X. Zhang // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2008. — № 493. — С. 283–287.
4. Zhu, X. Y. Size dependence of creep behavior in nanoscale Cu/Co multilayer thin films / X.Y. Zhu, J.T. Luo, G. Chen, F. Zeng, F. Pan // *J. Alloys Compd.* — 2010. — № 506. — С. 434–440.
5. Wen, S. Evaluating modulus and hardness enhancement in evaporated Cu/W multilayers / S. Wen, R. Zong, F. Zeng, Y. Gao, F. Pan // *Acta Mater.* — 2007. — № 55. — С. 345–351.
6. Zhu, X.Y. Microstructure and mechanical properties of nanoscale Cu/Ni multilayers / X.Y. Zhu, X.J. Liu, R.L. Zong, F. Zeng, F. Pan // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2010. — № 527. — С. 1243–1248.
7. McKeown, J. Microstructures and strength of nanoscale Cu–Ag multilayers / J. McKeown, A. Misra, H. Kung, R.G. Hoagland, M. Nastasi // *Scr. Mater.* — 2002. — № 46. — С. 593–598.
8. Zeng, L.F. High strength and thermal stability of bulk Cu/Ta nanolamellar multilayers fabricated by cross accumulative roll bonding / L.F. Zeng, R. Gao, Q.F. Fang, X.P. Wang, Z.M. Xie, S. Miao, T. Hao, T. Zhang // *Acta Mater.* — 2016. — № 110. — С. 341–351.
9. Wen, S. S. Indentation creep behavior of nano-scale Ag/Co multilayers / Wen, F. Zeng, Y. Gao, F. Pan // *Scr. Mater.* — 2006. — № 55. — С. 187–190.
10. Lu, Y.Y. The microstructure and mechanical behavior of Mg/Ti multilayers as a

- function of individual layer thickness / Y.Y. Lu, R. Kotoka, J.P. Ligda, B.B. Cao, S.N. Yarmolenko, B.E. Schuster, Q. Wei // *Acta Mater.* — 2014. — № 63. — C. 216–231.
11. Hoagland, R.G. Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites / R.G. Hoagland, R.J. Kurtz, C.H. Henager // *Scr. Mater.* — 2004. — № 50. — C. 775–779.
 12. Misra, A. Single-dislocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers / A. Misra, J.P. Hirth, H. Kung // *Philos. Mag. A.* — 2002. — № 82. — C. 2935–2951.
 13. Li, N. Direct Observations of Confined Layer Slip in Cu/Nb Multilayers / N. Li, J. Wang, A. Misra, J.Y. Huang // *Microsc. Microanal.* — 2012. — № 18. — C. 1155–1162.
 14. Hoagland, R.G. On the role of weak interfaces in blocking slip in nanoscale layered composites / R.G. Hoagland, J.P. Hirth, A. Misra // *Philos. Mag.* — 2006. — № 86. — C. 3537–3558.
 15. Wang, J. The influence of interface shear strength on the glide dislocation- interface interactions / J. Wang, R.G. Hoagland, X.Y. Liu, A. Misra // *Acta Mater.* — 2011. — № 59. — C. 3164–3173.
 16. Wang, J. Slip transmission across fcc/bcc interfaces with varying interface shear strengths / J. Wang, A. Misra, R.G. Hoagland, J.P. Hirth // *Acta Mater.* — 2012. — № 60. — C. 1503–1513.
 17. Wang, J. Atomistic simulations of the shear strength and sliding mechanisms of copper-niobium interfaces / J. Wang, R.G. Hoagland, J.P. Hirth, A. Misra // *Acta Mater.* — 2008. — № 56. — C. 3109–3119.
 18. Wang, J. Room-temperature dislocation climb in metallic interfaces / J. Wang, R.G. Hoagland, A. Misra // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — № 94. — C. 1–4.
 19. Yang, W.M.C. Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils / W.M.C. Yang, T. Tsakalakos, J.E. Hilliard // *J. Appl. Phys.* — 1977. — № 48. — C. 876–879.
 20. Fartash, A. A. Evidence for the supermodulus effect and enhanced hardness in

- metallic superlattices / Fartash, E.E. Fullerton, I.K. Schuller, S.E. Bobbin, J.W. Wagner, R.C. Cammarata, S. Kumar, M. Grimsditch // *Phys. Rev. B.* — 1991. — № 44. — C. 13760–13763.
21. Wei, M.Z. The ultra-high enhancement of hardness and elastic modulus in Ag/Nb multilayers / M.Z. Wei, J. Shi, Y.J. Ma, Z.H. Cao, X.K. Meng // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2016. — № 651. — C. 155–159.
 22. Mizubayashi, H. High thermal stability associated with supermodulus effect found in Ag/Pd multilayer films / H. Mizubayashi, S. Iwasaki, T. Yamaguchi, Y. Yoshihara, W. Soe, R. Yamamoto // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1999. — № 198–199. — C. 605–607.
 23. Cammarata, R.C. Effects of surface stress on the elastic moduli of thin films and superlattices / R.C. Cammarata, K. Sieradzki // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — № 62. — C. 2005–2008.
 24. Streitz, F.H. Surface-stress effects on elastic properties. I. Thin metal films / F.H. Streitz, R.C. Cammarata, K. Sieradzki // *Phys. Rev. B.* — 1994. — № 49. — C. 10699–10706.
 25. Streitz, F.H. Surface-stress effects on elastic properties. II. Metallic multilayers / F.H. Streitz, R.C. Cammarata, K. Sieradzki // *Phys. Rev. B.* — 1994. — № 49. — C. 10707–10716.
 26. Windt, D.L. EUV multilayer coatings for solar imaging and spectroscopy / D.L. Windt // *Sol. Phys. Sp. Weather Instrum. VI.* — 2015. — № 9604. — C. 96040P.
 27. Hino, M. Recent development of multilayer neutron mirror at KURRI / M. Hino, H. Sunohara, Y. Yoshimura, R. Maruyama, S. Tasaki, H. Yoshino, Y. Kawabata // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* — 2004. — № 529. — C. 54–58.
 28. Zhong, Z. Design, Fabrication and Measurement of Ni/Ti Multilayer Used for Neutron Monochromator / Z. Zhong, W. Zhan-Shan, Z. Jing-Tao, W. Yong-Rong, M. Bao-Zhong, W. Feng-Li, Q. Shu-Ji, C. Ling-Yan // *Chinese Phys. Lett.* — 2007. — № 24. — C. 3365–3367.
 29. Ebisawa, T. Neutron Reflectivities of Ni-Mn and Ni-Ti Multilayers for

- Monochromators and Supermirrors / T. Ebisawa, N. Achiwa, S. Yamada, T. Akiyoshi, S. Okamoto // *J. Nucl. Sci. Technol.* — 1979. — № 16. — C. 647–659.
30. Zhu, J. Comparison of Mg-based multilayers for solar He II radiation at 304 nm wavelength / J. Zhu, S. Zhou, H. Li, Q. Huang, Z. Wang, K. Le Guen, M.-H. Hu, J.-M. André, P. Jonnard // *Appl. Opt.* — 2010. — № 49. — C. 3922.
 31. Nii, H. Fabrication of Mo/Al multilayer films for a wavelength of 18.5 nm / H. Nii, M. Niibe, H. Kinoshita, Y. Sugie // *J. Synchrotron Radiat.* — 1998. — № 5. — C. 702–704.
 32. Barysheva, M.M. Precision imaging multilayer optics for soft X-rays and extreme ultraviolet bands / M.M. Barysheva, A.E. Pestov, N.N. Salashchenko, M.N. Toropov, N.I. Chkhalo // *Physics-Uspekhi.* — 2012. — № 55. — C. 681–699.
 33. Sae-Lao, B. B. Molybdenum–strontium multilayer mirrors for the 8–12-nm extreme-ultraviolet wavelength region / Sae-Lao, C. Montcalm // *Opt. Lett.* — 2001. — № 26. — C. 468.
 34. Montcalm, C. Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography / C. Montcalm, S. Bajt, P.B. Mirkarimi, E.A. Spiller, F.J. Weber, J.A. Folta // *Emerg. Lithogr. Technol. II.* — 1998. — № 3331 — C. 42.
 35. Montcalm, C. Mo/Y multilayer mirrors for the 8–12-nm wavelength region / C. Montcalm, B.T. Sullivan, J.M. Slaughter, M. Chaker, P.A. Kearney, M. Ranger, C.M. Falco // *Opt. Lett.* — 1994. — № 19. — C. 1173.
 36. Huang, Q. High Reflectance Nanoscale V/Sc Multilayer for Soft X-ray Water Window Region / Q. Huang, Q. Yi, Z. Cao, R. Qi, R.A. Loch, P. Jonnard, M. Wu, A. Giglia, W. Li, E. Louis, F. Bijkerk, Z. Zhang, Z. Wang // *Sci. Rep.* — 2017. — № 7. — C. 12929.
 37. Li, H. Zr/Mg multilayer mirror for extreme ultraviolet application and its thermal stability / H. Li, J. Zhu, S. Zhou, Z. Wang, H. Chen, P. Jonnard, K. Le Guen, J.-M. André // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — № 102. — C. 111103.
 38. Zuppella, P. Iridium/silicon multilayers for extreme ultraviolet applications in the 20–35 nm wavelength range / P. Zuppella, G. Monaco, A.J. Corso, P. Nicolosi, D.L. Windt, V. Bello, G. Mattei, M.G. Pelizzo // *Opt. Lett.* — 2011. — № 36. — C. 1203.

39. Hatano, T. Cr/Sc/Mo multilayer for condenser optics in water window microscopes / T. Hatano, T. Ejima, T. Tsuru // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. — 2017. — № 220. — C. 14–16.
40. Bogachev, S.A. Advanced materials for multilayer mirrors for extreme ultraviolet solar astronomy / S.A. Bogachev, N.I. Chkhalo, S. V. Kuzin, D.E. Pariev, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, S. V. Shestov, S.Y. Zuev // *Appl. Opt.* — 2016. — № 55. — C. 2126.
41. Shaefers, F. At-wavelength metrology on Sc-based multilayers for the UV and water window / F. Schaefer, S.A. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser // *Proc. SPIE*. — 2003. — № 5188. — C. 138.
42. Barbee, T.W. Jr. Multilayers For X-Ray Optics / T.W. Barbee, Jr. // *Opt. Eng.* — 1986. — № 25. — C. 898–915.
43. Maruyama, R. Effect of interfacial roughness correlation on diffuse scattering intensity in a neutron supermirror / R. Maruyama, D. Yamazaki, T. Ebisawa, K. Soyama // *J. Appl. Phys.* — 2009. — № 105. — C. 083527.
44. Corso, A.J. Extreme Ultraviolet Multilayer Nanostructures and Their Application to Solar Plasma Observations: A Review // A.J. Corso, M.G. Pelizzo // *J. Nanosci. Nanotechnol.* — 2018. — № 19. — C. 532–545.
45. Zhu, J. Thermal stability of Mg/Co multilayer with B₄C, Mo or Zr diffusion barrier layers / J. Zhu, S. Zhou, H. Li, Z. Wang, P. Jonnard, K. Le Guen, M.-H. Hu, J.-M. André, H. Zhou, T. Huo // *Opt. Express*. — 2011. — № 19. — C. 21849.
46. Braun, S. Mo/Si Multilayers with Different Barrier Layers for Applications as Extreme Ultraviolet Mirrors / S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz, A. Leson // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2002. — № 41. — C. 4074–4081.
47. Xu, D. Enhancement of soft X-ray reflectivity and interface stability in nitridated Pd/Y multilayer mirrors / D. Xu, Q. Huang, Y. Wang, P. Li, M. Wen, P. Jonnard, A. Giglia, I. V. Kozhevnikov, K. Wang, Z. Zhang, Z. Wang // *Opt. Express*. — 2015. — № 23. — C. 33018.
48. Eriksson, F. Reflectivity and structural evolution of Cr/Sc and nitrogen containing Cr/Sc multilayers during thermal annealing / F. Eriksson, N. Ghafoor, L. Hultman,

- J. Birch // J. Appl. Phys. — 2008. — № 104. — C. 063516.
49. Binasch, G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn // Phys. Rev. B. — 1989. — № 39. — C. 4828–4830.
 50. Baibich, M.N. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // Phys. Rev. Lett. — 1988. — № 61. — C. 2472–2475.
 51. Mosca, D.H. Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers / D.H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P.A. Schroeder, W.P. Pratt, R. Laloe // J. Magn. Magn. Mater. — 1991. — № 94. — C. L1–L5.
 52. Jyoko, Y. Characterization of electrodeposited magnetic nanostructures / Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi, W. Schwarzacher // J. Magn. Magn. Mater. — 1999. — № 198–199. — C. 239–242.
 53. Araki, S. Magnetism and transport properties of evaporated Co/Ag multilayers / S. Araki // J. Appl. Phys. — 1993. — № 73. — C. 3910–3916.
 54. Rizal, C.L.S. Magnetic properties and magnetoresistance effect in Co/Au, Ag nanostructure films produced by pulse electrodeposition / C.L.S. Rizal, A. Yamada, Y. Hori, S. Ishida, M. Matsuda, Y. Ueda // Phys. Status Solidi. — 2004. — № 1. — C. 1756–1759.
 55. Bakonyi, I. Preparation, Structure, Magnetic, and Magnetotransport Properties of Electrodeposited Co(Ru)/Ru Multilayers / I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, A. Cziráki, J. Tóth, L.F. Kiss, C. Ulhaq-Bouillet, V. Pierron-Bohnes, A. Dinia, B. Arnold, K. Wetzig, P. Santiago, M.-J. Yacamán // J. Electrochem. Soc. — 2002. — № 149. — C. C469.
 56. Alper, M. Preparation and Characterisation of Electrodeposited Ni–Cu/Cu Multilayers / M. Alper, M.C. Baykul, L. Péter, J. Tóth, I. Bakony // J. Appl. Electrochem. — 2004. — № 34. — C. 841–848.
 57. Petroff, F. Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe/Cu multilayers / F. Petroff, A. Barthélemy, D.H. Mosca, D.K. Lottis, A. Fert, P.A.

- Schroeder, W.P. Pratt, R. Loloee, S. Lequien // *Phys. Rev. B.* — 1991. — № 44. — C. 5355–5357.
58. Brubaker, M.E. Oscillatory interlayer magnetic coupling of sputtered Fe/Mo superlattices / M.E. Brubaker, J.E. Mattson, C.H. Sowers, S.D. Bader // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — № 58. — C. 2306–2308.
 59. Tsymbal, E.Y. Perspectives of giant magnetoresistance / E.Y. Tsymbal, D.G. Pettifor // *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* — 2001. — № 56. — C. 113–237.
 60. Beyerlein, I.J. Defect-interface interactions / I.J. Beyerlein, M.J. Demkowicz, A. Misra, B.P. Uberuaga // *Prog. Mater. Sci.* — 2015. — № 74. — C. 125–210.
 61. Li, N. The influence of interfaces on the formation of bubbles in He-ion-irradiated Cu/Mo nanolayers / N. Li, J.J. Carter, A. Misra, L. Shao, H. Wang, X. Zhang // *Philos. Mag. Lett.* — 2011. — № 91. — C. 18–28.
 62. Zhang, X. Radiation damage in nanostructured materials / X. Zhang, K. Hattar, Y. Chen, L. Shao, J. Li, C. Sun, K. Yu, N. Li, M.L. Taheri, H. Wang, J. Wang, M. Nastasi // *Prog. Mater. Sci.* — 2018. — № 96. — C. 217–321.
 63. Demkowicz, M.J. The role of interface structure in controlling high helium concentrations / M.J. Demkowicz, A. Misra, A. Caro // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* — 2012. — № 16. — C. 101–108.
 64. Kashinath, A. Stable storage of helium in nanoscale platelets at semicoherent interfaces / A. Kashinath, A. Misra, M.J. Demkowicz // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — № 110. — C. 1–5.
 65. Höchbauer, T. Influence of interfaces on the storage of ion-implanted He in multilayered metallic composites / T. Höchbauer, A. Misra, K. Hattar, R.G. Hoagland // *J. Appl. Phys.* — 2005. — № 98. — C. 123516.
 66. Demkowicz, M.J. The effect of excess atomic volume on He bubble formation at fcc–bcc interfaces / M.J. Demkowicz, D. Bhattacharyya, I. Usov, Y.Q. Wang, M. Nastasi, A. Misra // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — № 97. — C. 161903.
 67. Chen, Y. Unusual size-dependent strengthening mechanisms in helium ion-irradiated immiscible coherent Cu/Co nanolayers / Y. Chen, Y. Liu, E.G. Fu, C. Sun, K.Y. Yu, M. Song, J. Li, Y.Q. Wang, H. Wang, X. Zhang // *Acta Mater.* —

2015. — № 84. — C. 393–404.
68. Fu, E.G. Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers / E.G. Fu, A. Misra, H. Wang, L. Shao, X. Zhang // *J. Nucl. Mater.* — 2010. — № 407. — C. 178–188.
 69. Callisti, M. Bubbles formation in helium ion irradiated Cu/W multilayer nanocomposites: Effects on structure and mechanical properties / M. Callisti, M. Karlik, T. Polcar // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — № 473. — C. 18–27.
 70. Chen, Y. In situ study of heavy ion irradiation response of immiscible Cu/Fe multilayers / Y. Chen, N. Li, D.C. Bufford, J. Li, K. Hattar, H. Wang, X. Zhang // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — № 475. — C. 274–279.
 71. Yu, K.Y. Comparisons of radiation damage in He ion and proton irradiated immiscible Ag/Ni nanolayers / K.Y. Yu, Y. Liu, E.G. Fu, Y.Q. Wang, M.T. Myers, H. Wang, L. Shao, X. Zhang // *J. Nucl. Mater.* — 2013. — № 440. — C. 310–318.
 72. Chen, F. Atomic simulations of Fe/Ni multilayer nanocomposites on the radiation damage resistance / F. Chen, X. Tang, Y. Yang, H. Huang, J. Liu, H. Li, D. Chen // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — № 468. — C. 164–170.
 73. Lewis, A.C. Stability in thin film multilayers and microlaminates: the role of free energy, structure, and orientation at interfaces and grain boundaries / A.C. Lewis, D. Josell, T.P. Weihs // *Scr. Mater.* — 2003. — № 48. — C. 1079–1085.
 74. Josell, D. Surfaces, Interfaces, and Changing Shapes in Multilayered Films / D. Josell, F. Spaepen // *MRS Bull.* — 1999. — № 24. — C. 39–43.
 75. Scheiber, D. Temperature dependence of surface and grain boundary energies from first principles / D. Scheiber, O. Renk, M. Popov, L. Romaner // *Phys. Rev. B.* — 2020. — № 101. — C. 174103.
 76. Misra, A. Thermal stability of self-supported nanolayered Cu/Nb films / A. Misra, R.G. Hoagland, H. Kung // *Philos. Mag.* — 2004. — № 84. — C. 1021–1028.
 77. Bobeth, M. Destratification Mechanisms in Coherent Multilayers / M. Bobeth, A. Ullrich, W. Pompe // *J. Metastable Nanocrystalline Mater.* — 2004. — № 19. — C. 153.
 78. Mullins, W.W. Theory of Thermal Grooving / W.W. Mullins // *J. Appl. Phys.* —

1957. — № 28. — C. 333–339.
79. Srinivasan, D. Thermally stable nanomultilayer films of Cu/Mo / D. Srinivasan, S. Sanyal, R. Corderman, P.R. Subramanian // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2006. — № 37. — C. 995–1003.
 80. Knoedler, H.L. Morphological stability of copper-silver multilayer thin films at elevated temperatures / H.L. Knoedler, G.E. Lucas, C.G. Levi // *Metall. Mater. Trans. A.* — 2003. — № 34. — C. 1043–1054.
 81. Josell, D. Stability of multilayer structures: Capillary effects / D. Josell, W.C. Carter, J.E. Bonevich // *Nanostructured Mater.* — 1999. — № 12. — C. 387–390.
 82. Wang, J. Pinch-off maps for the design of morphologically stable multilayer thin films with immiscible phases / J. Wang, P.M. Anderson // *Acta Mater.* — 2005. — № 53. — C. 5089–5099.
 83. Wan, H. A predictive model for microstructure evolution in metallic multilayers with immiscible constituents / H. Wan, Y. Shen, J. Wang, Z. Shen, X. Jin // *Acta Mater.* — 2012. — № 60. — C. 6869–6881.
 84. Misra, A. Effects of Elevated Temperature Annealing on the Structure and Hardness of Copper/niobium Nanolayered Films / A. Misra, R.G. Hoagland // *J. Mater. Res.* — 2005. — № 20. — C. 2046–2054.
 85. Troche, P. Thermally driven shape instabilities of Nb/Cu multilayer structures: instability of Nb/Cu multilayers / P. Troche, J. Hoffmann, K. Heinemann, F. Hartung, G. Schmitz, H.C. Freyhardt, D. Rudolph, J. Thieme, P. Guttman // *Thin Solid Films.* — 1999. — № 353. — C. 33–39.
 86. Wen, S.P. Thermal stability of microstructure and mechanical properties of Ni/Ru multilayers / S.P. Wen, R.L. Zong, F. Zeng, Y.L. Gu, Y. Gao, F. Pan // *Surf. Coatings Technol.* — 2008. — № 202. — C. 2040–2046.
 87. Ma, Y. J. Enhanced thermal stability by heterogeneous interface and columnar grain in nanoscale Cu/Ru multilayers / Y.J. Ma, Y.P. Cai, G.J. Wang, M.J. Cui, C. Sun, Z.H. Cao, X.K. Meng // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2019. — № 742. — C. 751–759.
 88. Hecker, M. Thermally induced modification of GMR in Co/Cu multilayers: correlation among structural, transport, and magnetic properties / M. Hecker, J.

- Thomas, D. Tietjen, S. Baunack, C.M. Schneider, A. Qiu, N. Cramer, R.E. Camley, Z. Celinski // *J. Phys. D. Appl. Phys.* — 2003. — № 36. — C. 564–572.
89. Luciński T. The influence of annealing on temperature dependencies of the magnetoresistivity and resistivity of Fe/Cr multilayers / T. Luciński, D. Elefant, G. Reiss, L. van Loyen // *Phys. Status Solidi.* — 1997. — № 160. — C. 133–144.
 90. Nechay, A.N. Study of oxidation processes in Mo/Be multilayers / A.N. Nechay, N.I. Chkhalo, M.N. Drozdov, S.A. Garakhin, D.E. Pariev, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, M. V. Svechnikov, Y.A. Vainer, E. Meltchakov, F. Delmotte // *AIP Adv.* — 2018. — № 8. — C. 075202.
 91. Gao, Y. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites / Y. Gao, T. Yang, J. Xue, S. Yan, S. Zhou, Y. Wang, D.T.K. Kwok, P.K. Chu, Y. Zhang // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — № 413. — C. 11–15.
 92. Dong, L. Period-thickness dependent responses of Cu/W multilayered nanofilms to ions irradiation under different ion energies / L. Dong, H. Zhang, H. Amekura, F. Ren, A. Chettah, M. Hong, W. Qin, J. Tang, L. Hu, H. Wang, C. Jiang // *J. Nucl. Mater.* — 2017. — № 497. — C. 117–127.
 93. Moszner, F. Nano-structured Cu/W brazing fillers for advanced joining applications / F. Moszner, C. Cancellieri, C. Becker, M. Chiodi, J. Janczak-Rusch, L. P. H. Jeurgens // *J. Mater. Sci. Eng. B.* — 2016. — № 6. — C. 226–230.
 94. Cancellieri, C. Interface and layer periodicity effects on the thermal conductivity of copper-based nanomultilayers with tungsten, tantalum, and tantalum nitride diffusion barriers / C. Cancellieri, E.A. Scott, J. Braun, S.W. King, R. Oviedo, C. Jezewski, J. Richards, F. La Mattina, L.P.H. Jeurgens, P.E. Hopkins // *J. Appl. Phys.* — 2020. — № 128. — C. 195302.
 95. Moszner, F. Thermal stability of Cu/W nano-multilayers / F. Moszner, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Yoon, D. Ariosa, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens // *Acta Mater.* — 2016. — № 107. — C. 345–353.
 96. Cancellieri, C. The effect of thermal treatment on the stress state and evolving microstructure of Cu/W nano-multilayers / C. Cancellieri, F. Moszner, M. Chiodi, S. Yoon, J. Janczak-Rusch, L.P.H. Jeurgens // *J. Appl. Phys.* — 2016. — № 120.

- C. 195107.
97. Callisti, M. Combined size and texture-dependent deformation and strengthening mechanisms in Zr/Nb nano-multilayers / M. Callisti, T. Polcar // *Acta Mater.* — 2017. — № 124. — C. 247–260.
 98. Jankowski, A.F. Superhardness effect in Au/Ni multilayers / A.F. Jankowski // *J. Magn. Magn. Mater.* — 1993. — № 126. — C. 185–191.
 99. Jaouen, M. Elastic strains and enhanced stress relaxation effects induced by ion irradiation in W(110)/Cu(111) multilayers: Comparative EXAFS and x-ray diffraction studies / M. Jaouen, J. Pacaud, C. Jaouen // *Phys. Rev. B.* — 2001. — № 64. — C. 144106.
 100. Romano-Brandt, L. Nano-scale residual stress depth profiling in Cu/W nano-multilayers as a function of magnetron sputtering pressure / L. Romano-Brandt, E. Salvati, E. Le Bourhis, T. Moxham, I.P. Dolbnya, A.M. Korsunsky // *Surf. Coatings Technol.* — 2020. — № 381. — C. 125142.
 101. Goudeau, P. Determination of the residual stress tensor in Cu/W multilayers by x-ray diffraction / P. Goudeau, K.F. Badawi, A. Naudon, G. Gladyszewski // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — № 62. — C. 246–248.
 102. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин, А.М. Филатов, А.Г. Ульяенков. — Москва: Техносфера, 2009. — 208 с.
 103. Welzel, U. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction / U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen, E.J. Mittemeijer // *J. Appl. Crystallogr.* — 2005. — № 38. — C. 1–29.
 104. Clemens, B.M. Stress determination in textured thin films using X-ray diffraction / B.M. Clemens, J.A. Bain // *MRS Bull.* — 1992. — № 17. — C. 46–51.
 105. Hertzberg, R.W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials / R.W. Hertzberg, F.E. Hauser. — 5-ое издание. — Нью Йорк: Wiley, 2012. — 784 с.
 106. Wang, P.P. The study on the electrical resistivity of Cu/V multilayer films subjected

- to helium (He) ion irradiation / P.P. Wang, C. Xu, E.G. Fu, J.L. Du, Y. Gao, X.J. Wang, Y.H. Qiu // *Appl. Surf. Sci.* — 2018. — № 440. — C. 396–402.
107. Wang, T. Structure and properties of NbN/MoN nano-multilayer coatings deposited by magnetron sputtering / T. Wang, Y. Jin, L. Bai, G. Zhang // *J. Alloys Compd.* — 2017. — № 729. — C. 942–948.
 108. Gao, X. Constructing WS₂/MoS₂ nano-scale multilayer film and understanding its positive response to space environment / X. Gao, Y. Fu, D. Jiang, D. Wang, S. Xu, W. Liu, L. Weng, J. Yang, J. Sun, M. Hu // *Surf. Coatings Technol.* — 2018. — № 353. — C. 8–17.
 109. Monclús, M.A. Microstructure and mechanical properties of physical vapor deposited Cu/W nanoscale multilayers: Influence of layer thickness and temperature / M.A. Monclús, M. Karlik, M. Callisti, E. Frutos, J. LLorca, T. Polcar, J.M. Molina-Aldareguía // *Thin Solid Films.* — 2014. — № 571. — C. 275–282.
 110. Ruud, J.A. Bulk and interface stresses in silver-nickel multilayered thin films / J.A. Ruud, A. Witvrouw, F. Spaepen // *J. Appl. Phys.* — 1993. — № 74. — C. 2517–2523.
 111. Berger, S. The Ag/Cu interface stress / S. Berger, F. Spaepen // *Nanostructured Mater.* — 1995. — № 6. — C. 201–204.
 112. Reshöft, K. Atomistics of the epitaxial growth of Cu on W(110) / K. Reshöft, C. Jensen, U. Köhler // *Surf. Sci.* — 1999. — № 421. — C. 320–336.
 113. Hirth, J.P. Critical layer thickness for misfit dislocation stability in multilayer structures / J.P. Hirth, X. Feng // *J. Appl. Phys.* — 1990. — № 67. — C. 3343–3349.
 114. Cammarata, R.C. Surface and interface stress effects in thin films / R.C. Cammarata // *Prog. Surf. Sci.* — 1994. — № 46. — C. 1–38.
 115. Schweitz, K.O. Interface stress and an apparent negative poisson's ratio in Ag/Ni Multilayers / K.O. Schweitz, H. Geisler, J. Chevallier, J. Böttiger, R. Feidenhans'l // *MRS Proc.* — 1997. — № 505. — C. 559.
 116. Scanlon, M.R. Elastic and hardness properties of Fe–Ag (001) multilayered thin films / M.R. Scanlon, R.C. Cammarata, D.J. Keavney, J.W. Freeland, J.C. Walker,

- C. Hayzelden // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — № 66. — С. 46–48.
117. Cammarata, R.C. Simple model for interface stresses with application to misfit dislocation generation in epitaxial thin films / R.C. Cammarata, K. Sieradzki, F. Spaepen // *J. Appl. Phys.* — 2000. — № 87. — С. 1227–1234.
 118. Bennet, S.J. The thermal expansion of copper between 300 and 700K / S.J. Bennett // *J. Phys. D. Appl. Phys.* — 1978. — № 11. — С. 777–780.
 119. Dutta, B.N. Lattice constants and thermal expansion of palladium and tungsten up to 878°C by X-ray method / B.N. Dutta, B. Dayal // *Phys. Status Solidi.* — 1963. — № 3. — С. 2253–2259.
 120. Yim, W.M. Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon / W.M. Yim, R.J. Paff // *J. Appl. Phys.* — 1974. — № 45. — С. 1456–1457.
 121. Kassner, M.E. *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys* / M.E. Kassner, M.T. Pérez-Prado. — 3-е издание. — Вальтхам: Butterworth-Heinemann, 2015. — 356 с.
 122. Cai, B. Low temperature creep of nanocrystalline pure copper / B. Cai, Q. Kong, L. Lu, K. Lu // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2000. — № 286. — С. 188–192.
 123. Saha, S. Nature of creep deformation in nanocrystalline Tungsten / S. Saha, M. Motalab // *Comput. Mater. Sci.* — 2018. — № 149. — С. 360–372.
 124. Moitra, A. Melting tungsten nanoparticles: a molecular dynamics study / A. Moitra, S. Kim, J. Houze, B. Jelinek, S.-G. Kim, S.-J. Park, R.M. German, M.F. Horstemeyer // *J. Phys. D. Appl. Phys.* — 2008. — № 41. — С. 185406.
 125. Mullins, W.W Nucleation barrier for volume-conserving shape changes of faceted crystals / W.W. Mullins, G.S. Rohrer // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — № 83. — С. 214–16.
 126. Kosinova, A. Whiskers growth in thin passivated Au films / A. Kosinova, D. Wang, P. Schaaf, A. Sharma, L. Klinger, E. Rabkin // *Acta Mater.* — 2018. — № 149. — С. 154–163.
 127. Amram, D. Capillary-driven growth of metallic nanowires / D. Amram, O. Kovalenko, L. Klinger, E. Rabkin // *Scr. Mater.* — 2015. — № 109. — С. 44–47.
 128. Harrison, L.G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with

- particular reference to the alkali halides / L.G. Harrison // *Trans. Faraday Soc.* — 1961. — № 57. — C. 1191.
129. Hwang, J.C.M. Measurement of grain-boundary diffusion at low temperatures by the surface accumulation method. I. Method and analysis / J.C.M. Hwang, R.W. Balluffi // *J. Appl. Phys.* — 1979. — № 50. — C. 1339–1348.
 130. Erdélyi, Z. Determination of grain-boundary diffusion coefficients by Auger electron spectroscopy / Z. Erdélyi, C. Girardeaux, G.A. Langer, L. Daróczi, A. Rolland, D.L. Beke // *Appl. Surf. Sci.* — 2000. — № 162. — C. 213–218.
 131. Powell, C.J. Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database [Электронный ресурс] / C.J. Powell, A. Jablonski // *NIST Standard Reference Database 71.* — 2010. — Режим доступа: <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-71.html>.
 132. Hwang, J.C.M. Measurement of grain-boundary diffusion at low temperature by the surface-accumulation method. II. Results for gold-silver system / J.C.M. Hwang, J.D. Pan, R.W. Balluffi // *J. Appl. Phys.* — 1979. — № 50. — C. 1349–1359.
 133. Schoen, J.M. Grain-boundary diffusion of Ag through Cu films / J.M. Schoen, J.M. Poate, C.J. Doherty, C.M. Melliar-Smith // *J. Appl. Phys.* — 1979. — № 50. — C. 6910–6914.
 134. Bastl, Z. Determination of the diffusion coefficient of aluminum along the grain boundaries of gold films by the surface accumulation method / Z. Bastl, J. Židů, K. Roháček // *Thin Solid Films.* — 1992. — № 213. — C. 103–108.
 135. Balcerowska, G. Grain boundary diffusion of Pd through Ag thin layers evaporated on polycrystalline Pd in high vacuum studied by means of AES, PCA and FA / G. Balcerowska, A. Bukaluk, R. Siuda, J. Seweryn, M. Rozwadowski // *Vacuum.* — 1999. — № 54. — C. 93–97.
 136. Erdélyi, G. Investigation of Ta grain boundary diffusion in copper by means of Auger electron spectroscopy / G. Erdélyi, G. Langer, J. Nyéki, L. Kövér, C. Tomastik, W.S.M. Werner, A. Csik, H. Stoeri, D.L. Beke // *Thin Solid Films.* — 2004. — № 459. — C. 303–307.
 137. Balogh, Z. Silver grain boundary diffusion in Pd / Z. Balogh, Z. Erdélyi, D.L. Beke,

- A. Portavoce, C. Girardeaux, J. Bernardini, A. Rolland // *Appl. Surf. Sci.* — 2009. — № 255. — C. 4844–4847.
138. Jadin, A. Grain boundary interdiffusion in Cd/Te thin film couples / A. Jadin, R. Andrew, M. Wautelet, B. Dumont, L.D. Laude // *Thin Solid Films.* — 1987. — № 148. — C. 163–169.
 139. Bukaluk, A. Determination of the activation energy of Ag diffusion through grain boundaries of thin Au films by using AES in a simplified accumulation method / A. Bukaluk // *Appl. Surf. Sci.* — 1989. — № 35. — C. 317–326.
 140. Vüllers, F.T.N. From solid solutions to fully phase separated interpenetrating networks in sputter deposited “immiscible” W–Cu thin films / F.T.N. Vüllers, R. Spolenak // *Acta Mater.* — 2015. № 99. — C. 213–227.
 141. Griffiths, A.A. VI. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffiths // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character.* — 1921. — № 221. — C. 163–198.
 142. Zhdanov, V.P. On the feasibility of strain-induced formation of hollows during hydriding or oxidation of metal nanoparticles / V.P. Zhdanov, B. Kasemo // *Nano Lett.* — 2009. — № 9. — C. 2172–2176.
 143. Liang, C.P. Interface structure and work function of W–Cu interfaces / C.P. Liang, J.L. Fan, H.R. Gong, X. Liao, X. Zhu, S. Peng // *Appl. Phys. Lett.* — 2013. — № 103. — C. 211604.
 144. Ratanaphan, S. Atomistic simulations of grain boundary energies in tungsten / S. Ratanaphan, T. Boonkird, R. Sarochawikasisit, H. Beladi, K. Barmak, G.S. Rohrer // *Mater. Lett.* — 2017. — № 186. — C. 116–118.
 145. Chen, D. Diffusion of tungsten clusters on tungsten (110) surface / D. Chen, W. Hu, J. Yang, H. Deng, L. Sun, F. Gao // *Eur. Phys. J. B.* — 2009. — № 68. — C. 479–485.
 146. Barbour, J.P. Determination of the surface tension and surface migration constants for tungsten / J.P. Barbour, F.M. Charbonnier, W.W. Dolan, W.P. Dyke, E.E. Martin, J.K. Trolan // *Phys. Rev.* — 1960. — № 117. — C. 1452–1459.

147. Lee, J.S. Grain Boundary Self-Diffusion in Polycrystalline Tungsten at Low Temperatures / J.S. Lee, C. Minkwitz, C. Herzig // *Phys. Status Solidi*. — 1997. — № 202. — С. 931–940.
148. Arndt, U.W. International Tables for Crystallography / U.W. Arndt, D.C. Creagh, R.D. Deslattes, J.H. Hubbell, P. Indelicato, E.G. Kessler, E. Lindroth. — 3-е изд., Volume C — Честер : Wiley, 2004. — 1032 с.