

В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Г.С. Корнющенко

Прояв селективних процесів в умовах нерівноважної стаціонарної конденсації Cu та Al

*Сумський державний університет, фізико-технічний факультет
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, E-mail: kpe@sumdu.edu.ua*

Теоретично передбачена і експериментально реалізована просторово розподілена селективність при формуванні шарів Al і Cu з використанням стаціонарної нерівноважної конденсації. Показано, що „архітектура” шарів визначається положенням критичної енергії по відношенню до ефективних енергій зв'язку сконденсованих атомів на моносохонках різних кристалографічних площин, причому швидкість нерівноважної стаціонарної конденсації можна суттєво підвищити, впливаючи на ростову поверхню потоком іонів с приблизно однаковою енергією.

Ключові слова: надпоруватий шар, нерівноважна конденсація, просторово розподілена селективність, критичний зародок, адатом, ефективна енергія зв'язку, критична енергія, планарний магнетрон на постійному струмі, зворотня дифузія.

Стаття поступила до редакції 11.10.2004; прийнята до друку 10.05.2005.

Вступ

Найбільш виражений прояв селективних процесів в умовах стаціонарної нерівноважної конденсації полягає в формуванні надпоруватих структур, інтерес до технологій отримання яких значно зріс. Це пов'язано з можливістю реалізації на їх основі чутливих елементів сенсорної техніки, ультратонких фільтрів, каталізаторів, різноманітних наноструктур і т.д. Надпоруваті структури, як правило, формують у декілька етапів, наприклад, опроміненням поверхні кристалів високоенергетичними частинками і наступним хімічним травленням. Як показали результати попередніх досліджень [1-3], надпоруватий шар можна отримати за один технологічний цикл при відсутності вторинного зародкоутворення у вигляді багатоатомних критичних зародків у будь-якій точці ростової поверхні і на будь-якому етапі формування конденсату. Такі умови можна реалізувати через нерівноважну стаціонарну конденсацію, що характеризується вибірконим осадженням тільки тих адатомів, які встановили з ростовою поверхнею хімічні зв'язки з енергією, більшою ніж деяке критичне значення E_c . Разом з тим, утворення надпоруватих структур визначається нерівністю $E_c > E_1$ (E_1 – максимальна енергія зв'язку адатома безпосередньо з бездефективною поверхнею підкладки), що виконується при високотемпературному осадженні надслабких парових потоків у високочистому інертному

середовищі [1-3]. Суттєвим недоліком цього методу є наднизька швидкість нарощування шарів. У зв'язку з цим, мета роботи полягає у визначенні та реалізації необхідних умов прояву просторово розподіленої селективності зародження та росту конденсатів при відносно високих швидкостях нарощування (R).

I. Передумови формування надпоруватих структур

Згідно з [4,5], зародження конденсату при наднизьких пересиченнях можливо через реалізацію збільшених за розмірами критичних зародків. Разом з тим, зниження пересичення до деякого критичного значення призводить до неефективності дифузійного поля адатомів, що виключає збільшення критичних зародків. Так, при відсутності механізму конденсації Франка-Ван дер Мерве [6], для термічно випаруваних атомів існує гранично низьке пересичення, нижче якого некогерентне зародження конденсату не відбувається. З іншого боку, осадження іоннорозпиленних атомів може спостерігатися при як завгодно малих пересиченнях [7]. Очевидно, такий процес стає можливим завдяки наявності в енергетичному спектрі розпиленних атомів відносно високоенергетичної складової [7], що дозволяє реалізувати осаджуваним атомам підвищену енергію зв'язку з підкладкою, через їх сабімплантацію в приповерхневий шар, або через закріплення на утворених поверхневих дефектах. Отже, при

осадженні достатньо слабких потоків іонно розпиленних атомів, зародження конденсату відбувається за допомогою реалізації достатньо високих енергій зв'язку атомів із ростовою поверхнею, що визначає гранично малі критичні зародки. У зв'язку з цим, для пояснення фізики нерівноважної конденсації доцільно використовувати атомістичну модель малих зародків Уолтона та Родіна [8-11], виходячи з якої, швидкість зародкоутворення визначається наступним співвідношенням:

$$J = Ra_0yN_0 \left(\frac{R}{v_1N_0} \right)^i \exp \left[\frac{(i+1)E_a + E_i - E_d}{kT_k} \right] \quad (1)$$

де y – довжина кола, що обмежує поверхню зародка; v_1 – частота десорбції адсорбованого атому; i – число атомів у критичному зародку; E_a – енергія зв'язку з ростовою поверхнею; E_i – енергія дисоціації критичного зародка; E_d – енергія активації дифузії адатомів; a_0 – довжина дифузійного перескоку адатома; N_0 – густина місць, на яких можуть сконденсуватись атоми.

Для визначення умов формування надпоруватих структур, слід виділити такі базові енергії зв'язків із спектра максимально можливих, як максимальна енергія зв'язку адатом-бездефектна поверхня підкладки (E_1), максимальна й мінімальна енергії зв'язку атомів на моносходенках різних кристалографічних площин (E_4 і E_2), енергія зв'язку атома, закріпленого на поверхневих дефектах підкладки або сабімплантованого в її приповерхневий шар (E_3), і енергія зв'язку атома на границі зростання кристалів (E_5). Достатньо допустимим є припущення про те, що виконується нерівність $E_5 > E_4 > E_3 > E_2 > E_1$. На основі теорії малих зародків Уолтона та Родіна [8-11] і, використовуючи (1), побудовані якісні залежності $\ln J = f(1/T)$ (див. рис. 1). При цьому положення точок перегину графіків,

визначають перехід від одноатомних критичних зародків (верхня частина графіків) до двоатомних. Слід підкреслити, що положення графіків по відношенню один до одного визначається не тільки енергією зв'язку, а також густиною локальних місць ростової поверхні її можливої реалізації (N_0). Так, представлена на рис. 1 система графіків відповідає їх взаємному розташуванню, при якому в конденсаті вже сформовані в достатній кількості границі зрощення кристалів. Із системи графіків впливає важливий висновок про те, що формування надпоруватих структур відбувається при температурі конденсації, що перевищує T_1 , та при реалізації одноатомних критичних зародків з достатньо високими енергіями зв'язку. При цьому повинна виконуватися нерівність $J_1 < J_2 < J_3 < J_4$ (J_i – швидкість одноатомного зародкоутворення в відповідній точці перегину графіків). Впливаючи на ростову поверхню потоками іонів з підвищеною енергією, можна підсилити перехід адатомів у газову фазу. У цьому випадку, для будь-якої локальної ділянки ростової поверхні зручно ввести ефективну знижену енергію

зв'язку у вигляді $E_c = E_a - (E_s \pm \Delta E)$ (E_s – середня енергія, що передається адатомам іонами), що, за умови незмінності усіх інших технологічних параметрів, зміщує всі графіки рис. 1 в область більш низьких температур. Підвищуючи за цих умов R , можна повернути систему графіків у вихідне положення, тобто також отримати надпоруваті структури з підвищеними швидкостями нарощування. Разом з тим, слід зазначити, що при підвищенні ΔE розмиття графіків, наведених на рис. 1, призведе до зниження селективних процесів.

Згідно до закону Вульфа, при рівноймовірному потраплянню сконденсованих атомів на різні грані нарощуваних кристалів, що характерно для підвищених тисків робочого газу (~15 Па), анізотропія росту кристалів в різних кристалографічних напрямках визначається співвідношенням $\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_i/h_i$ (σ_i – питома вільна поверхнева енергія і – тої кристалографічної площини кристала; h_i – відстань від цієї площини до центру кристала), що також може сприяти утворенню надпоруватих структур.

Таким чином, стаціонарність конденсації у найширшому розумінні цього процесу, визначається постійністю положення E_c у спектрі ефективних енергій зв'язку атомів на ростовій поверхні. У зв'язку з цим необхідно підкреслити, що незмінність відносного положення E_c може спостерігатись навіть у випадку синхронної зміни в деякому інтервалі таких основних технологічних параметрів, як T_k , R , а також енергії й потоку частинок, що опромінюють ростову поверхню. Надалі системи розпилення, в яких подібні синхронні зміни відбуваються автоматично, стабілізуючи до деякої міри положення E_c , будемо називати самоузгодженими. На основі викладеного вище, можна виділити наступні необхідні умови формування надпоруватих структур при підвищених R : 1. Процес формування повинен

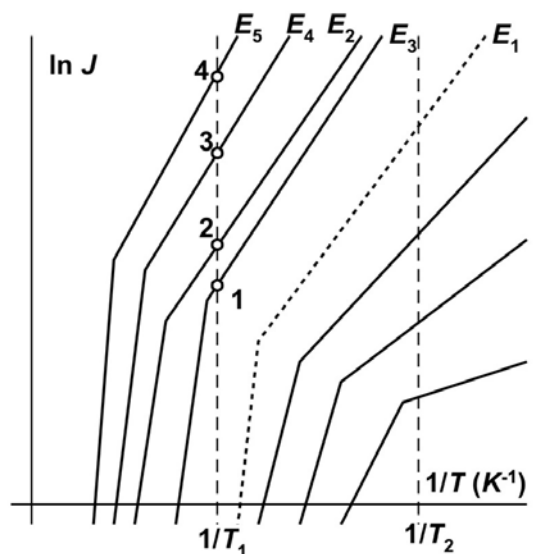


Рис. 1. Якісні залежності швидкості зародкоутворення від температури ростової поверхні для різних базових енергій зв'язку сконденсованих атомів.

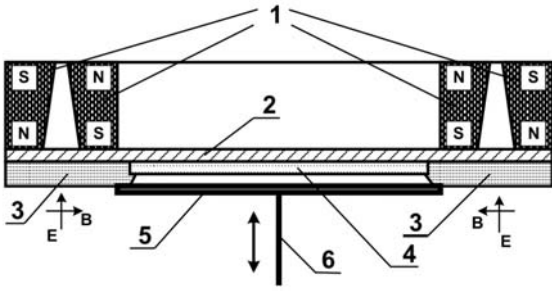


Рис. 2. Самоузгоджена система розпилення.

бути достатньо стаціонарним. 2. Критична енергія зв'язку повинна знаходитися в області спектра ефективних енергій зв'язку атомів на моносоходках нарощуваних кристалів, що підсилить анізотропію швидкості росту кристалів у різних кристалографічних напрямках. 3. Інтервал енергій атомів, що конденсуються та взаємодіють з ростовою поверхнею, повинен бути мінімальним. 4. Надходження парів на різні грані нарощуваних кристалів повинно бути в достатній мірі рівномірним.

II. Методика проведення експерименту

Відносно високошвидкісне формування пористих структур було досягнуто за допомогою системи розпилення, створеної на базі планарного магнетрона на постійному струмі (рис. 2). Розпилення мішені 3 відбувалось в області схрещених електричних і магнітних полів (див. рис. 2), що створюються постійними магнітами 1. Після глибокої очистки робочого газу (Ar) по спеціальній методиці [12] штанга 6 переміщувалась униз і відкривалась заслінка 5. Надалі розпилена речовина, за допомогою зворотної дифузії, осаджувалась на підкладку 4, яка кріпилась безпосередньо на тримачі підкладки 2, що охолоджувався водою. Як впливає з принципу роботи системи розпилення, реалізувати всі перераховані умови формування пористих структур можна при достатньо високих тисках робочого газу (~15 Па), тобто в умовах необхідної зворотної дифузії, а також усереднення енергії атомів та приблизно рівномірній направленості їх руху біля ростової поверхні. Самоузгодженість системи розпилення досягалась тим, що при зміні в певних межах потужності розряду, одночасно змінюється і потік, який осаджується і плазмовий потік, який діє на ростову поверхню, що в тій чи іншій мірі забезпечує сталість положення E_c . При цьому, нерівноважність процесу досягалась бомбардуванням ростової поверхні іонами аргону й металу, що осаджується, а також розігрівом ростової поверхні під дією цього бомбардування. Важливо підкреслити, що повторно випарувані або розпилені атоми найбільш ймовірно знову іонізувались й осаджувались, причому подібний кільцевий механізм

масопереносу для кожного атома міг повторюватись до тих пір, поки не реалізується енергія зв'язку, що перевищує E_c . По своїй суті кожне кільце подібного масопереносу є свого роду "будівником" пористої структури. У зв'язку з цим, викладене поатомне закріплення на ростовій поверхні за умови $E_a > E_c$, у значній мірі, можна віднести до нанотехнології, а акумуляція речовини біля ростової поверхні за допомогою кільцевого масопереносу додатково підвищує R.

III. Результати експерименту та їх обговорення

При тиску робочого газу 10 Па та потужності розряду 150 Вт шари формуються у вигляді щільно прилягаючих один до одного кристалів з округленими виступаючими гранями (див. рис. 3 а, б), що свідчить про значне повторне розпилення конденсату.

Перехід до тиску 15 Па суттєво знижує повторне іонне розпилення, що при достатньо тривалій конденсації (~10 год), визначає формування надпоруваних структур Al у вигляді нагромадження довільно орієнтованих кристалів (див. рис. 4 а). Так як кристали мають об'ємну близьку до рівноважної форму, таке структуроутворення визначається тільки умовами виконання закону Вульфа та зародженням нових кристалів на границях зрощення попередніх. Структура конденсатів Cu, отриманих за цих же умов, характеризується утворенням достатньо надпоруватої структури з відсутністю огранювання кристалів. Так як коефіцієнт розпилення Cu приблизно втричі перевищує коефіцієнт розпилення Al, таке структуроутворення, з одного боку, визначається порівняно великим значенням R, а з іншого – значним повторним розпиленням.

Зниження потужності розряду до 40 Вт, а також відключення системи охолодження підкладкотримача при незмінності тиску робочого газу ($P_{Ar}=15$ Па) дозволили знизити R, в порівнянні з попереднім експериментом, приблизно в три рази і залишити T_k на рівні 300-360°C. За цих умов зародження конденсатів Al відбувалося у вигляді кристалів з однаковою орієнтацією площин переважаючого пошарового нарощування (див. рис. 5 а), що, очевидно, визначається однаковою орієнтацією кристалічних зародків. Завершальний етап достатньо тривалої конденсації характеризується добре вираженою анізотропією росту кристалів Al в різних кристалографічних напрямках, що призводить до закономірного утворення надпоруватої структури (див. рис. 5 б).

Отримані за цих же технологічних умов конденсати Cu також мають пористу структуру, яка представляє собою слабко зв'язані один з одним кристали рівноважної форми (див. рис. 5 в), що визначається положенням E_c нижче області спектра енергій зв'язку атомів на моносоходках нарощуваних кристалів.

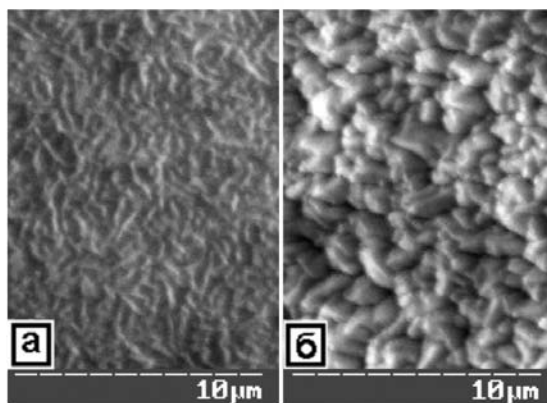


Рис. 3. Структура конденсатів Al (а) і Cu (б) при осадженні 6 годин.

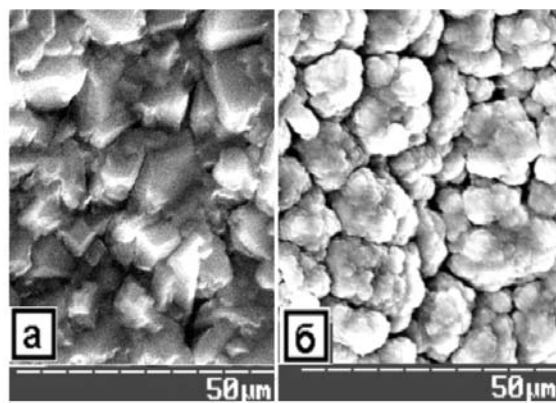


Рис. 4. Надпоруваті шари Al (а) і Cu (б).

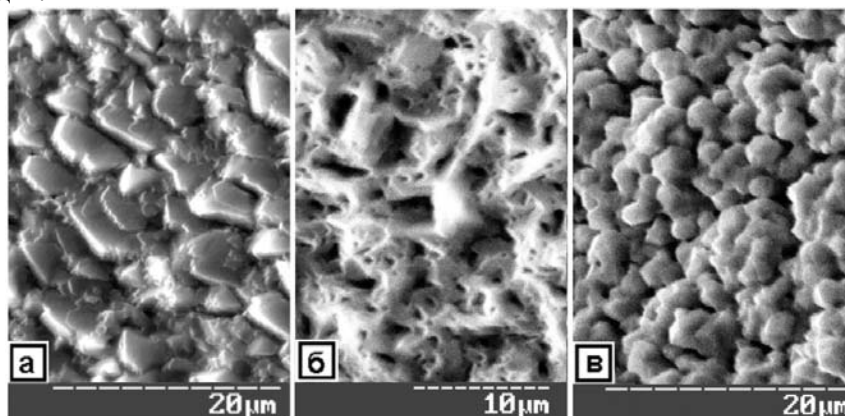


Рис. 5. Структура високопористих шарів Al (а – час осадження 2 години; б – 10 годин) та Cu (в – час осадження 10 годин).

Висновки

1. Опромінення ростової поверхні приблизно моноенергетичними потоками іонів дозволяє на порядок підвищити швидкість формування надпоруватих структур, що є наслідком відповідного переміщення E_c в інтервал енергій зв'язку атомів на моносходенках нарощуваних кристалів.

2. Відмінності у структуроутворенні шарів Al і Cu

при однакових технологічних умовах переважно визначаються більш високими коефіцієнтом розпилення та атомною масою міді.

Перекрестов В.І. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної електроніки;

Космінська Ю.О. – аспірант кафедри фізичної електроніки;

Корнющенко Г.С. – студент кафедри фізичної електроніки.

- [1] В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов. Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе // *ФММ*, **88**(5), сс. 72-77 (1999).
- [2] В.И. Перекрестов, А.В. Коропов, С.Н. Кравченко. Образование островковых структур при осаждении слабонересыщенных паров алюминия // *ФТТ*, **44**(6), сс. 1131-1136 (2002).
- [3] В.И. Перекрестов, Ю.А. Косминская, С.Н. Кравченко. Закономерности структурообразования конденсатов слабонересыщенных паров Cu, Ti, Al и Cr // *Металлофизика и новейшие технологии*, **25**(6), сс. 725-735.(2003).
- [4] Дж.П. Хирс, С.Дж. Хруска, Г.М. Паунд Теория образования зародышей при осаждении на подложках // *Монокристаллические пленки*. Мир, М. сс. 15-44 (1966).
- [5] К.А. Нейгебауэр. Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок // *Технология тонких пленок*. Т.2 / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Сов. радио, М. сс. 9-56 (1977).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Процессы конденсации тонких пленок // *УФН*. **168**(10), сс. 1083-1116 (1998).
- [7] Б.С. Данилин. *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*. Энергоатомиздат, М. 328 с (1989).
- [8] D. Walton. Nucleation of vapor deposits // *The Journal of Chemical Physics*. **37**(10), pp. 2182-2188 (1962).
- [9] D. Walton. The orientation of vapor deposits // *Philosophical magazine*. **7**(82), pp. 1671-1679 (1962).

- [10] Т. Родин, Д. Уолтон. Образование зародышей в ориентированных пленках// *Монокристаллические пленки*. Мир, М., сс. 44-57 (1966).
- [11] D. Walton, T. Rhodin, R. Rollings. Nucleation of silver on sodium chloride // *The Journal of Chemical Physics*. **38**(11), pp. 2698-2705 (1963).
- [12] V.I. Perekrestov, S.N. Kravchenko. Change in the Composition of Residual Gases in a Vacuum Chamber during Ti Film Deposition // *Instruments and Experimental Techniques*. **45**(3), pp. 404-407 (2002).

V.I. Perekrestov, Y.O. Kosminska, A.S. Korniyushchenko

The Development of Spatially Distributed Selectivity Under Conditions of Stationary Nonequilibrium Condensation of Cu and Al

Sumy State University, Physical Technical Faculty
2, Rymkogo-Korsakova Str., Sumy 40007, Ukraine; e-mail: kpe@sumdu.edu.ua

The spatially distributed selectivity of the formation of Cu and Al layers at stationary nonequilibrium condensation was theoretically predicted and experimentally carried out. It was shown that the architecture of the layers is determined by position of critical energy with respect to effective binding energies of condensing atoms on the monostairs of different crystallographic planes of growing crystals. The rate of stationary nonequilibrium condensation can be significantly increased by affecting the growth surface by stream of particles that have about the same energies.