

05;12

Применение тонких металлических пленок для измерения плотности потока атомарного водорода

© В.А. Кагадей, Е.В. Нефёдцев, Д.И. Проскуровский,
С.В. Романенко

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
E-mail: vak@lve.hcei.tsc.ru

Поступило в Редакцию 15 мая 2003 г.

Показано, что с помощью однослойных или двухслойных металлических пленок переходных металлов можно измерять плотность потока атомарного водорода (АВ) в условиях пониженного давления газа (10^{-1} – 10^{-3} Па). Принцип измерения основан на снятии зависимости приращения сопротивления пленки, обусловленного избирательным растворением АВ в ней, от времени ее экспозиции в смешанном атомарно-молекулярном потоке и определении характеристического времени τ , равного времени достижения концентрации водорода в пленке, соответствующей 63% от предельно достижимой концентрации. Расчет плотности потока производится на основе простой математической модели процесса насыщения пленки водородом, описываемого релаксационным законом. Метод характеризуется высокой избирательной чувствительностью к АВ и позволяет измерять плотность потока атомов в смешанном атомарно-молекулярном потоке диапазоном от $5 \cdot 10^{13}$ до 10^{16} at.cm² · s⁻¹.

В технологии микро- и нанoeлектроники все большее развитие получают методы обработки полупроводниковых структур потоками нейтральных химически активных частиц, в частности потоками атомарного водорода (АВ) [1,2]. Для диагностики потоков АВ используют химические датчики, а также калориметрию, масс-спектроскопию, оптическую и лазерную спектроскопию [3–8]. Применяемые сегодня приборы и методы пока еще далеки от совершенства. В связи с этим разработка датчиков АВ, основанных на других физических принципах, представляет большой интерес.

Известно, что растворение водорода в переходных металлах увеличивает их сопротивление [9–11]. На этом принципе разработаны и созданы датчики молекулярного водорода на основе Pd, которые

работают в условиях атмосферного давления газов [12,13]. Учитывая то, что атомы водорода проникают в переходные металлы с существенно большей вероятностью, чем молекулы водорода [11], можно предположить, что аналогичный принцип может использоваться и для измерения плотности потока АВ при пониженном давлении газа ($10^{-1} - 10^{-3}$ Па). В настоящей работе впервые исследована возможность использования тонких пленок переходных металлов для измерения плотности потока АВ.

В экспериментах использовались образцы размером 2.5×30 mm, которые изготовлялись из полированных керамических пластин. На концах образцов с помощью последовательного нанесения пленок Cr и Ni формировались контактные площадки, к которым присоединялись проволочные выводы. Тонкая пленка V наносилась на всю поверхность образца методом термического напыления, а затем в едином вакуумном цикле производилась обработка тонкопленочных образцов в смешанном потоке, состоящем из атомов и молекул водорода (гидрогенизация). Давление остаточной атмосферы в вакуумной камере составляло $(1-4) \cdot 10^{-4}$ Па. Поток нейтральных частиц формировался источником АВ на основе дугового газового разряда низкого давления [14]. Ток разряда, напряжение горения и расход газа составляли 2 А, 180 В и 10 сссм соответственно. В ходе эксперимента производилось измерение приращения сопротивления ванадиевой пленки $\Delta R = R - R_0$ в зависимости от времени гидрогенизации t .

Установлено, что экспозиция напыленной пленки V в потоке молекулярного водорода (10 сссм, давление водорода 10^{-2} Па, 30 min) не приводит к изменению ее сопротивления. Другая ситуация реализовалась при экспозиции тонкопленочного образца в смешанном атомарно-молекулярном потоке при том же расходе газа. На рис. 1 (кривая 1) приведена типичная зависимость $\Delta R/R_0(t)$, полученная для такого случая. Гидрогенизация пленки приводит к росту ее сопротивления на $\cong 60\%$. На том же рисунке дана соответствующая временная зависимость скорости изменения относительного сопротивления $d[\Delta R/R_0(t)]/dt$, на которой при времени $t_1 = 3$ min отчетливо проявляется минимум скорости роста сопротивления. Как показали эксперименты, начальное значение скорости роста сопротивления и положение минимума на временной шкале определяются плотностью потока АВ. Величина $d[\Delta R/R_0(t)]/dt$ при $t \rightarrow 0$ растет с увеличением плотности потока АВ, а время достижения минимума t_1 уменьшается. Таким образом, при

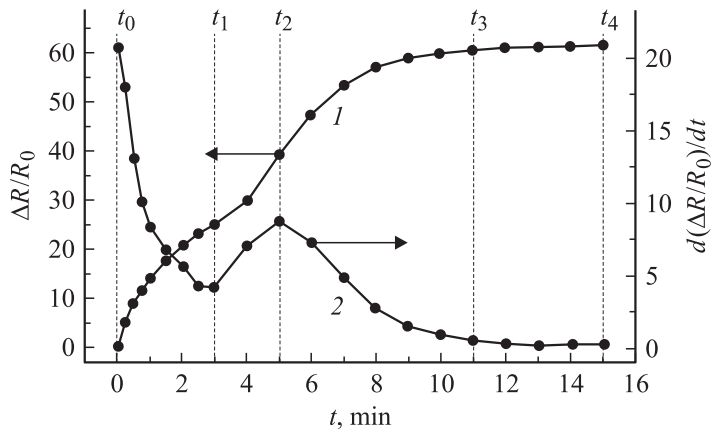


Рис. 1. Зависимости изменения относительного сопротивления ванадиевой пленки (1) и скорости изменения относительного сопротивления (2) от времени гидрогенизации.

обработке ванадиевых пленок в смешанном атомарно-молекулярном потоке водорода наблюдается избирательное растворение атомарного водорода в пленке, при этом время достижения минимума t_1 зависит от плотности потока падающих атомов.

Существование такого рода закономерностей позволяет рассчитать плотность потока АВ, падающего на поверхность пленки. Для этого необходимо знать закон, описывающий изменение концентрации водорода в пленке при ее гидрогенизации, а также величину концентрации водорода в металле, соответствующую любой точке зависимости $\Delta R/R_0(t)$.

Из литературных данных [10] известно, что минимум на зависимости удельного сопротивления пленки от времени гидрогенизации соответствует моменту достижения фазового состава $\beta\text{-VN}_{0.5}$ в пленке. Можно предположить, что и минимум на зависимости $d[\Delta R/R_0(t)]/dt = f(t)$ соответствует моменту окончания формирования β -фазы гидрида ванадия в пленке. Тогда в точке t_1 в пленке существует только кристаллическая моноклинная β -фаза $\text{VN}_{0.5}$ с содержанием водорода 33 at.% [9]. Наши предварительные эксперименты по измерению концентрации водорода в пленке ванадия подтвердили это предположение [15].

Рассмотрим кинетику насыщения водородом тонкой пленки. Из простых соображений ясно, что с течением времени гидрогенизации скорость растворения водорода в металлической пленке должна уменьшаться по мере приближения его концентрации в пленке к некоторому предельному значению N_S . Если предположить, что: 1) каждый падающий на поверхность ванадиевой пленки атом водорода проникает в нее, занимая междоузельные положения; 2) градиент концентрации H водорода по толщине пленки h практически отсутствует и водород в пленке распределен равномерно; 3) в пленке отсутствуют внутренние стоки и ловушки для АВ; 4) граница раздела металлическая пленка–подложка непроницаема для атомов водорода и не является для них стоком, — то кинетику растворения водорода можно описать в следующем виде:

$$dH/dt = J/(hN_p) \cdot (N_p - H) - \varphi \cdot (J/hN_p) \cdot H - \gamma \cdot H^2, \quad (1)$$

где J — плотность потока АВ, падающего на поверхность пленки; N_p — концентрация междоузлий в решетке металла, которые могут быть заняты атомами водорода при данных термодинамических условиях; φ , γ — коэффициенты, характеризующие скорости процессов. Первый член, стоящий в правой части уравнения, учитывает приращение концентрации водорода H в единицу времени, которое пропорционально J и количеству еще незанятых атомами водорода междоузлий. Вторым и третьим членами учитывают уход водорода из пленки за счет рекомбинации в молекулы атомов, находящихся на поверхности, с атомами потока (механизм Ридила–Или, второй член) и с другими атомами, выходящими на поверхность из объема пленки (механизм Ленгмюра–Хиншеллвуда, третий член).

Выдержка металлических образцов в вакууме после окончания гидрогенизации показала, что обратный выход водорода из пленки в вакуум по механизму Ленгмюра–Хиншеллвуда по сравнению с потоком проникающих атомов незначителен и им можно пренебречь. Тогда решение уравнения (1) при начальном условии $H(0) = 0$ имеет вид

$$H(t) = N_S [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (2)$$

где введены обозначения $N_S = N_p/(1 + \varphi)$, а $1/\tau = [(1 + \varphi)/(hN_p)]J$. Характеристическое время τ численно равно длительности гидрогенизации, необходимой для достижения концентрации водорода в пленке, соответствующей 63% от предельно достижимой концентрации.

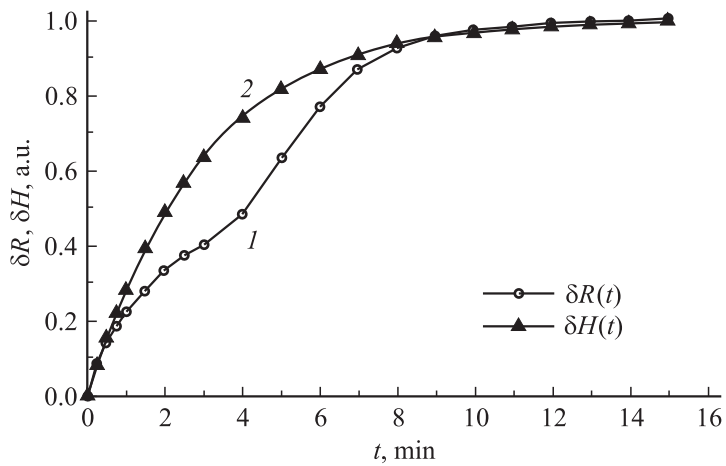


Рис. 2. Зависимости нормированного сопротивления (1) и нормированной концентрации (2) от времени гидрогенизации.

На рис. 2 представлены экспериментальная зависимость $\delta R(t)$ (кривая 1) и теоретическая зависимость $\delta H(t)$ (кривая 2), где $\delta R(t) = \Delta R(t)/(R_S - R_0)$ — нормированное приращение сопротивления, R_S — максимальная величина сопротивления, $\delta H(t) = H(t)/N_S \cong \cong 1 - \exp(-t/\tau)$ — нормированная концентрация. Видно, что ход экспериментальной зависимости совпадает с ходом теоретической зависимости на начальном и конечном участках кривых, т. е. в области практически чистых α - и β -фаз, когда прирост сопротивления обусловлен увеличением рассеяния электронов проводимости на атомах водорода. Тогда как в центральной области ход кривых не совпадает, что связано с образованием гидрида ванадия $VH_{0.5}$ в пленке, которое приводит к немонотонному изменению ее сопротивления.

Если принять, что к моменту времени $t_1 = 3 \text{ min}$ (рис. 1) концентрация водорода в пленке достигает 33 at.% (состав $VH_{0.5}$), то легко подсчитать, что предельная концентрация водорода, достигаемая в эксперименте, $N_S \cong 42 \text{ at.}\%$ (состав $VH_{0.74}$). Для комнатной температуры этот состав отвечает границе перехода от моноклинной β -фазы к тетрагональной β' -фазе [9]. Заметим, что такой же предел достигался и в опытах, выполненных в работе [16]. Это позволяет предположить, что

для данных экспериментальных условий предельная концентрация N_S связана с полным насыщением междоузлий, а не определяется балансом проникающего и испаряющегося потоков водорода. Из этого следует, что в нашем случае $\varphi \ll 1$; $N_S = N_P$, а рабочее выражение для определения плотности потока АВ принимает вид

$$J = N_P h / \tau. \quad (3)$$

В выражении (3) все величины, за исключением характеристического времени τ , известны ($N_P = 5.28 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Величина τ , согласно (2), выражается через концентрацию водорода в пленке как

$$\tau = -t \ln(1 - H/N_S). \quad (4)$$

Из анализа выражений (2), (4) следует, что τ может быть определено экспериментально при помощи измерения характеристики $\Delta R(t)$ одним из следующих методов:

$$1) \tau = 0.902t_1, \quad 2) \tau = 1.6R_0 / (dR/dt|_{t \rightarrow 0}), \quad 3) \tau = -t / \ln[1 - \delta H(\delta R(t))],$$

где $dR/dt|_{t \rightarrow 0}$ — начальная крутизна зависимости $\Delta R(t)$, t — произвольный момент времени, $\delta H(\delta R)$ — зависимость нормированной концентрации водорода от нормированного приращения сопротивления пленки, построенная на основе экспериментальных данных для каждого момента времени. Первый метод предназначен для измерения потоков с плотностью $5 \cdot 10^{14} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ и более. В этом случае для технологически удобных толщин пленки V время гидрогенизации, необходимое для измерения величины t_1 , составляет не более 10 min. Для измерения потоков с меньшей плотностью предпочтителен второй метод, так как длительность измерения по первому методу становится неприемлемо большой. Третий метод предназначен для измерения потоков любой плотности в случае, когда измерения выполняются с использованием партии тонкопленочных датчиков, имеющих одинаковые параметры. Для одного датчика из партии измеряется калибровочная зависимость $\delta H(\delta R)$, которая в дальнейшем используется для всех датчиков из партии. При этом длительность измерения t может быть любой, соответствующей диапазону нормированного приращения сопротивления $\delta R < 0.9$ (вблизи насыщения имеют место большие ошибки метода).

Использование первой методики позволило определить, что образец, результаты измерения которого приведены на рис. 1, был экспонирован в потоке АВ с плотностью $J = 3.3 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Главным недостатком рассмотренного метода измерения плотности потока АВ является необходимость совмещения процессов напыления чувствительной пленки и проведения измерения плотности потока в едином вакуумном цикле. Совмещение этих двух процессов в едином цикле необходимо для обеспечения 100%-ной вероятности проникновения АВ в металл, которая реализуется только для неокисленной поверхности V пленки. Дополнительные исследования, проведенные нами, показали, что многослойные композиции на основе пленок переходных металлов, у которых внешний слой выполнен из Pd, могут длительное время храниться на воздухе, не теряя своей чувствительности. При этом в случае, если толщина пленки Pd существенно меньше толщины пленки V, то такая двухслойная система имеет свойства однослойной пленки V и для нее легко обнаруживается точка t_1 на зависимости $d[\Delta R/R_0(t)]/dt = f(t)$.

Таким образом, показано, что существует возможность измерения плотности потока АВ с помощью резистивных тонкопленочных датчиков. Проведенные эксперименты показали, что датчик такого типа характеризуется достаточной точностью, высокой селективностью и позволяет измерять плотность потока АВ в диапазоне от $5 \cdot 10^{13}$ до 10^{16} at.cm⁻² · s⁻¹.

Список литературы

- [1] Leone S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V 34. P. 2073–2082.
- [2] Goodman R.S., Materer N., Leone S.R. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1997. 15(4). P. 971–982.
- [3] Bruno G., Losurdo M., Capezzuto P. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66(26). P. 3573–3575.
- [4] Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Горбачев А.Ф. и др. // А.с. СССР № 1603257. 1998.
- [5] Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях твердых тел. Киев, 1973. С. 203.
- [6] Sutoh A., Okada Y., Ohta S. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P. L 1379–L 1382.
- [7] Gordiets B.F., Pinheiro M.J., Tatarova E. et al. // Proc. of XXIV Int. Conf. On Phenomena in Ionized Gases. V. 2. P. 133. July 11–16, 1999. Warsaw, Poland.
- [8] Bruneteau A.M., Hollos G., Bacal M. et al. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67(12). P. 7254–7264.
- [9] Hydrogen in Metals 2/Ed. by Alefeld G. Völk-Springer-Verlag, 1978. 430 p.

- [10] *Fromm E., Gebhardt E.* // Gases and Carbon in Metals. Springer-Verlag, 1976. 711 p.
- [11] *Взаимодействие водорода с металлами* / Под ред. А.П. Захарова М.: Наука, 1987. 295 с.
- [12] *Hoffheins B.S., Maxey L.C., Holmes W. Jr.* et al. // Proc. Of the U.S. DOE Hydrogen Program Review. P. 320–328.
- [13] *Cheng Y.-T., Hills R., Li Y., Lisi J.* et al. // US Patent. No. 6.670.115. Sep. 23, 1997.
- [14] *Kagadei V.A., Proskurovsky D.I.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16(4). P. 2556–2561.
- [15] *Кагадей В.А., Нефедцев Е.В., Проскуровский Д.И.* и др. // Изв. вузов. Физика. 2003 (в печати).
- [16] *Westlake D.G., Ockers S.T., Gray W.R.* // Metallurgical Transactions. 1970. V. 1. P. 1361–1364.