

Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия

© В.И. Перекрестов, А.В. Коропов*, С.Н. Кравченко

Сумский государственный университет,
40007 Сумы, Украина

* Сумский государственный аграрный университет,
40021 Сумы, Украина

E-mail: kre@ssu.sumy.ua

(Поступила в Редакцию 18 мая 2001 г.

В окончательной редакции 1 ноября 2001 г.)

Методом просвечивающей и растровой электронной микроскопии, а также микродифракции электронов изучено образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров Al. Получение слоев производилось методом магнетронного распыления на постоянном токе в среде высокоочищенного Ag. Установлены условия образования статистически однородных слоев нанокристаллов в зависимости от температуры осаждения, парциальных давлений Ag и химически активных газов. Получены соотношения, на основании которых проведены расчеты краевого контактного угла островков с подложкой в зависимости от температуры конденсации.

Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки Украины (проект № 84.02.04.00-02).

В силу необычных электрофизических свойств островковых структур интерес к ним не ослабевает. При этом для получения слоев нанокристаллов используют различные технологии. Так, хорошо известно [1–3], что при осаждении паров металлов начальный этап появления конденсата сопровождается формированием островковых пленок в виде слоя сверхкритических зародышей. При дальнейшей конденсации пара происходит коалесценция островков, образование структуры каналов и затем сплошной пленки. Исходя из этого, можно выделить три варианта получения островковых структур. Первый заключается в приостановке технологического процесса до момента образования структуры каналов.

Второй вариант основан на подавлении процессов коалесценции и срастания островков при осаждении металлов в среде активных газов (O_2 , N_2 , CO_2 и т.д.) [4]. Однако при этом формируются сплошные геттерные пленки, которые представляют собой кристаллы металлов, соединенные между собой прослойками окислов, нитридов и т.д. Такие структуры называются гранулированными пленками [2].

Как показано теоретически [5,6], третий вариант образования беспримесных макроскопических островковых структур возможен при осаждении паров с предельно низким пересыщением. Рост островковых структур в этом случае объясняется „рассасыванием“ докритических зародышей диффузионными процессами, которые способствуют образованию отдельных относительно крупных островков в силу более высокой равновесности последних. В этой связи качественным критерием слабого пересыщения паров можно считать факт образования крупномасштабных островковых структур при их конденсации.

Учитывая изложенное выше, в настоящей работе поставлена цель изучить структурообразование слоев нанокристаллов при осаждении паров Al с низким пересыщением. Выбор Al в качестве модельного материала для получения островковых структур определился его относительно низкой температурой плавления, что позволяет реализовать механизмы конденсации пар \rightarrow жидкая фаза \rightarrow кристалл ($P \rightarrow J \rightarrow K$) [1] и пар \rightarrow кристалл ($P \rightarrow K$). Это в свою очередь расширяет спектр технологических возможностей получения островковых структур.

1. Методика проведения эксперимента

Экспериментально реализовать вариант роста островковых структур при существенном вкладе диффузии адатомов достаточно сложно, так как малые скорости формирования слоев способствуют взаимодействию конденсата с остаточными химически активными газами. В этой связи получение постоянного во времени парового потока Al производилось при помощи магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ag, который подвергался глубокой очистке. Так, парциальное давление химически активных остаточных газов во время выращивания островковых структур при необходимости не превышало $8-10^{-8}$ Pa.

Фазовый состав и структура конденсатов изучались при помощи дифракции электронов, а также растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ). При исследовании структуры в ПЭМ использовались слои, осажденные на сколы KCl. Кроме этого, островковые структуры были получены также на ситалле и стекле.

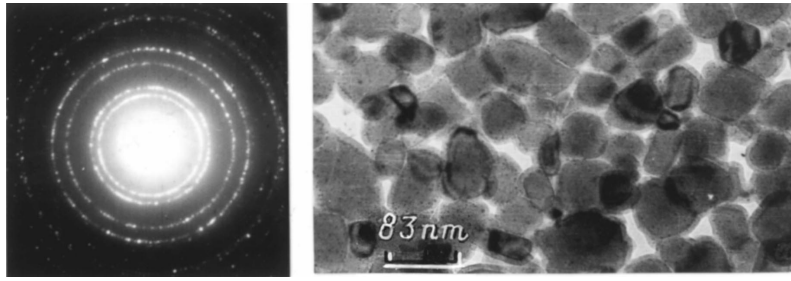


Рис. 1. Структура слоя Al, полученного при $T_c \sim 500^\circ\text{C}$, $P_g \sim 8 \cdot 10^{-8}$ и $P_{\text{Ar}} = 9$ Pa.

Механизмы зарождения и формирования слоев в основном определяются такими технологическими параметрами, как давление рабочего газа (P_{Ar}), парциальное давление химически активных газов (P_g), температура конденсации (T_c) и скорость наращивания слоя (R_c). В свою очередь T_c и R_c определяют степень пересыщенности паров, а снижение P_{Ar} увеличивает энергию атомов в момент их осаждения [7,8]. В отличие от термического испарения при ионном распылении зарождение конденсата происходит при сколь угодно малых пересыщениях осаждаемых паров [7]. Другими словами, ионное распыление позволяет реализовать предельно малые R_c и тем самым стимулировать диффузионные процессы на поверхности осаждения. Исходя из классической капиллярной теории [9], скорость зародышеобразования определим следующим соотношением:

$$I = CP \exp[(\Delta G_{\text{des}} - \Delta G_{\text{sd}} - \Delta G_0)/kT],$$

где ΔG_0 — свободная энергия критического зародыша; ΔG_{sd} — свободная энергия активации поверхностной диффузии адатомов; ΔG_{des} — свободная энергия активации десорбции; P — давление паров над поверхностью осаждения с температурой T ; $C \approx 10^{22} \text{ N}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Следовательно при возрастании энергии связи адатом-подложка, снижении интенсивности диффузионных процессов и температуры осаждения концентрация критических зародышей возрастает. Безусловно, в этом случае уже на раннем этапе роста возможен вариант образования сплошной пленки. С целью уменьшения энергии связи адатомов с подложкой в случае ионного распыления необходимо снизить энергию атомов в момент их конденсации. По этой причине в экспериментах использовались предельно низкие напряжения разряда ($\sim 60\text{--}35$ В) и при необходимости достаточно высокие P_{Ar} (~ 9 Pa). С целью стабилизации R в диапазоне $0.03\text{--}0.05$ nm/s вне зависимости от P_{Ar} подводимая к распылителю мощность во всех случаях устанавливалась на уровне 3 W.

2. Результаты исследований и их обсуждение

При $T_c \sim 500^\circ\text{C}$, $P_g \sim 8 \cdot 10^{-8}$ и $P_{\text{Ar}} = 9$ Pa был получен слой со структурой, представленной на рис. 1. В силу того что $T_c > (2/3)T_m$ (T_m — температура плавления

Al), зарождение конденсата происходило по механизму $\text{П} \rightarrow \text{Ж} \rightarrow \text{К}$ [1]. Это подтверждается объемной формой кристаллов и отсутствием какого-либо ориентирующего воздействия со стороны (001) KCl (см. электронограмму на рис. 1). Такой вариант роста возможен при условии слабой взаимосвязи островков с подложкой, т.е. когда контактный краевой угол (θ) существенно больше $\pi/2$.

Срыв механизма конденсации $\text{П} \rightarrow \text{Ж} \rightarrow \text{К}$ возможен по нескольким причинам. Первая представляется наиболее естественной и происходит при снижении T_c до $400\text{--}420^\circ\text{C}$, а также сохранении всех прочих технологических параметров предшествующего эксперимента. При этом переход к механизму зарождения $\text{П} \rightarrow \text{К}$ [1] сопровождается следующими характерными изменениями в формировании структуры конденсата.

1) Рост островков на начальном этапе преимущественно происходит в плоскости подложки, причем скорость этого роста пропорциональна примыкающей к островкам площади диффузионного захвата. Именно по этим причинам к моменту предшествующего срастания островков зазоры между ними в отличие от структуры, представленной на рис. 1, имеют примерно одинаковые размеры (рис. 2, a).

2) Переход к механизму зарождения $\text{П} \rightarrow \text{К}$ снижает θ по крайней мере до $\pi/2$, что в свою очередь приводит к проявлению ориентирующего воздействия (001) KCl и возникновению соответствующей текстуры (см. электронограмму на рис. 2, a).

3) По мере роста островков до их взаимного контакта образуется слой, который при отделении от подложки не распадается на части. Время образования такого слоя называется временем зарастания (t_0) [6]. Примечательно, что при снижении T_c от 500 до 400°C и соответствующей смене механизма формирования слоя t_0 возрастает от 20 до 110 min, а четырехчасовая продолжительность технологического процесса при $T_c = 400^\circ\text{C}$ так и не приводит к образованию сплошного кристаллического слоя (рис. 2, b). В этом случае, как показывают РЭМ-исследования, существенно возрастает объемность островков (рис. 2, c).

4) По мере дальнейшего снижения T_c время зарастания постепенно убывает, а тенденция к образованию почти сплошного кристаллического слоя усиливается. Так, при относительно низких T_c ($\sim 120^\circ\text{C}$) усиление роста кристаллов в плоскости подложки приводит к образованию сплошного кристаллического слоя уже

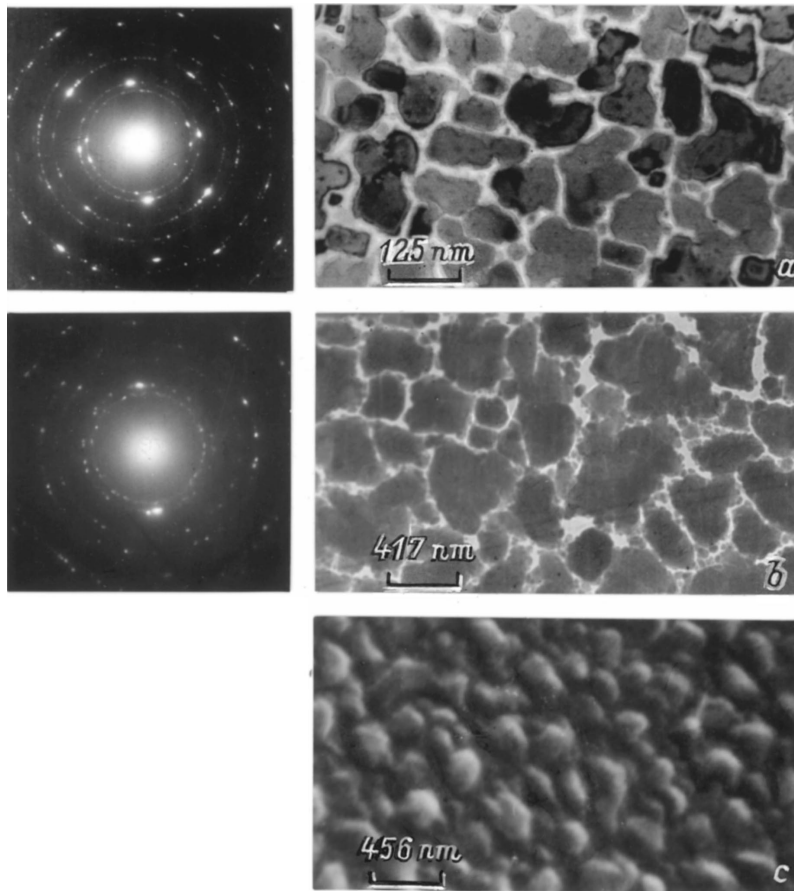


Рис. 2. Структура слоев Al, образованных при конденсации по механизму зарождения пар \rightarrow кристалл: $T_c \sim 400\text{--}420^\circ\text{C}$, $P_g \sim 8 \cdot 10^{-8}$ и $P_{\text{Ar}} = 9 \text{ Pa}$ (a); $T_c = 400^\circ\text{C}$, $P_g \sim 8 \cdot 10^{-8}$ и $P_{\text{Ar}} = 9 \text{ Pa}$ (b); продолжительность технологического процесса 4 h; c — поверхность островковой пленки Al (РЭМ-исследования).

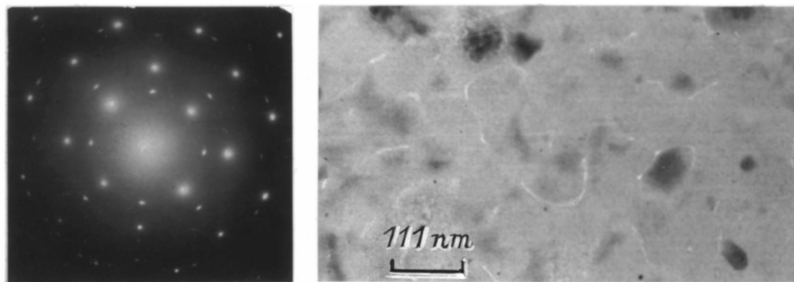


Рис. 3. Структура пленки Al, полученной при $T_c \sim 120^\circ\text{C}$ (время непрерывного осаждения равно 6–8 min).

через 6–8 min непрерывного осаждения (рис. 3). Наряду с этим усиливается также и ориентирующее воздействие (001) KCl, которое приводит к образованию текстуры с соотношением $(001)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\text{KCl}}$, причем часть островков азимутально развернута по отношению к основному направлению роста на $\pi/4$ (см. электронограмму рис. 3). Переход от механизма конденсации Фольмера–Вебера к механизму Странского–Крастанова при снижении T_c нами не обнаружен.

Для приведенной выше серии экспериментов произведем оценку t_0 , пренебрегая испарением адатомов с подложки ($\tau_s \rightarrow \infty$) и атомов с поверхности островка

(τ_s — время жизни адатома до испарения). При этом воспользуемся понятием области влияния островка, радиус которой обозначим R_0 [5]. В случае незначительного реиспарения ($\tau_s \rightarrow \infty$) R_0 определяется тем, что все атомы, вносимые внешним источником в область влияния данного островка, им же и поглощаются. Тогда полный поток атомов на данный островок I (s^{-1}) будет определяться соотношением

$$I = \pi R_0^2 K, \quad (1)$$

где K ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) — поток конденсируемых на подложке атомов; $R_0 = R_0(R)$, R — радиус основания островка.

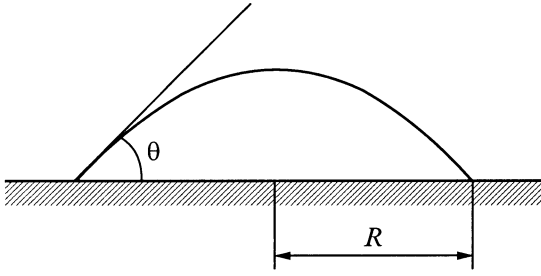


Рис. 4. Островок в форме шарового сегмента с краевым углом $\theta < \pi/2$.

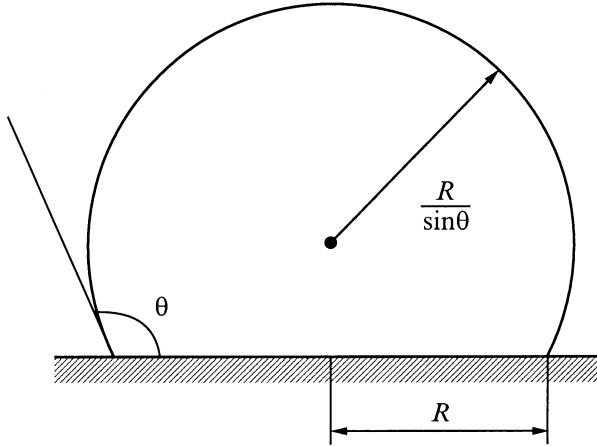


Рис. 5. Островок в форме шарового сегмента с краевым углом $\theta > \pi/2$.

Скорость изменения объема островка V равна

$$\frac{dV}{dt} = I\omega, \quad (2)$$

где ω — объем, занимаемый атомом в островке. Для островков в форме шарового сегмента (рис. 4, 5)

$$V = \kappa R^3; \quad \kappa = \frac{\pi}{3} \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{\sin^3 \theta},$$

а величина dV/dt выражается через скорость изменения радиуса основания островка R посредством соотношения

$$\frac{dV}{dt} = 3\kappa R^2 \frac{dR}{dt}. \quad (3)$$

Из соотношений (1)–(3) следует уравнение

$$3\kappa R^2 \frac{dR}{dt} = \pi R_0^2 K \omega,$$

в котором разделяем переменные R и t

$$dt = \frac{3\kappa R^2 dR}{\pi R_0^2 K \omega}. \quad (4)$$

Для получения оценки t_0 при $\theta \leq \pi/2$ интегрируем уравнение (4) по времени t от 0 до t_0 , а по радиусу R

от \bar{R} — среднего радиуса основания островка в момент времени $t = 0$ до $R_0(\bar{R})$. При интегрировании учтем, что R_0^2 слабо (логарифмически) зависит от R и приближенно может рассматриваться как константа [5]. Тогда

$$\int_0^{t_0} dt = \frac{3\kappa}{\pi R_0^2 K \omega} \int_{\bar{R}}^{R_0(\bar{R})} R^2 dR, \quad (5)$$

откуда следует

$$t_0 = \frac{\kappa}{\pi R_0^2 K \omega} (R_0^3(\bar{R}) - \bar{R}^3).$$

Учитывая, что [5] $R_0(\bar{R}) = \frac{1}{\sqrt{\pi N_i}}$ (N_i — плотность островков) и предполагая $R_0^3(\bar{R}) \gg \bar{R}^3$, окончательно получим

$$t_0 = \frac{\kappa R_0(\bar{R})}{\pi K \omega} = \frac{\kappa}{\pi \sqrt{\pi N_i} K \omega}. \quad (6)$$

При $\theta = \pi/2$

$$t_0 = \frac{2}{3\sqrt{\pi N_i} K \omega}.$$

Если $\theta > \pi/2$ (рис. 5), соотношение (5) следует заменить на

$$\int_0^{t_0} dt = \frac{3\kappa}{\pi R_0^2 K \omega} \int_{\bar{R}}^{R_0(\bar{R}) \cdot \sin \theta} R^2 dR,$$

поскольку в этом случае условие стыковки островков (зарадания подложки островками) таково: $\frac{R(t_0)}{\sin \theta} = R_0(\bar{R})$. Тогда

$$t_0 = \frac{\kappa}{\pi R_0^2 K \omega} (R_0^3(\bar{R}) \sin^3 \theta - \bar{R}^3).$$

Предполагая $R_0^3(\bar{R}) \sin^3 \theta \gg \bar{R}^3$, получим

$$t_0 = \frac{\kappa R_0(\bar{R}) \sin^3 \theta}{\pi K \omega} = \frac{\kappa \sin^3 \theta}{\pi \sqrt{\pi N_i} K \omega}, \quad (7)$$

где множитель $\kappa \sin^3 \theta \equiv \kappa_1$ равен

$$\kappa_1 = \frac{\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta).$$

Если вычислить K на основании скорости наращивания пленки ($K \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), то, исходя из экспериментальных значений t_0 и N_i , а также при помощи уравнений (6) или (7), графическим методом можно легко определить θ . На рис. 6 представлен график зависимости $\theta(T_c)$, который подтверждает изложенные выше закономерности образования островковых структур.

Срыв механизма зарождения конденсата $\Pi \rightarrow \text{Ж} \rightarrow \text{К}$ возможен также при снижении $P_{\text{Аг}}$ до 3–0.8 Па ($T_c = 500^\circ\text{C}$, а $P_g = 8 \cdot 10^{-8}$ Па). Такое понижение $P_{\text{Аг}}$

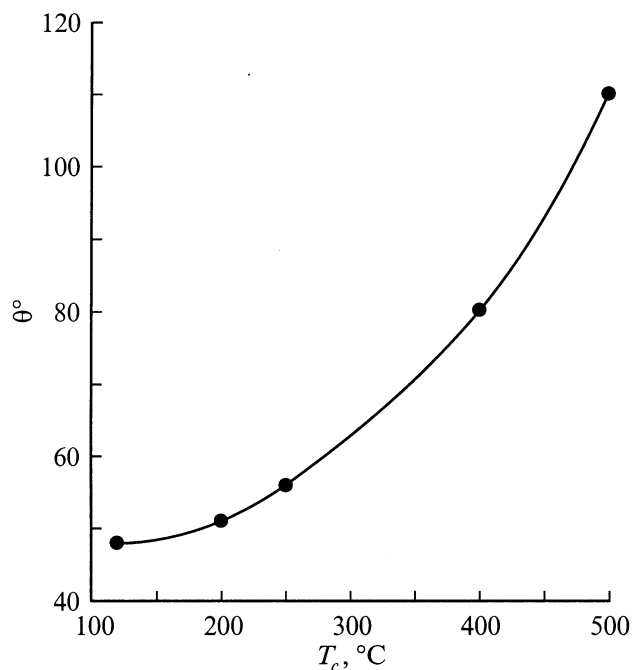


Рис. 6. График зависимости $\theta(T_c)$.

способствует образованию на этапе зарождения конденсата аморфной фазы (АФ). Механизм зарождения АФ рассматривается в работах [8,10] и в основном определяется повышенными энергиями атомов в момент их осаждения, а также адсорбированными на поверхности подложки примесями. По мере увеличения толщины сплошной аморфной пленки (примерно до 3–5 nm) усиливается ее неравновесность, что приводит к появлению на ее поверхности кристаллических включений (рис. 7, *a*), причем рост этих кристаллов происходит только в процессе осаждения Al. Механизм конденсации пар \rightarrow АФ \rightarrow кристалл (П \rightarrow АФ \rightarrow К) оказывает существенное влияние на форму и размеры островков, а также на текстуру их роста. Так, в отличие от механизма П \rightarrow Ж \rightarrow К на АФ даже при $T = 500^\circ\text{C}$ растут достаточно тонкие кристаллы (толщиной до 10 nm), что обуславливает образование сплошного кристаллического слоя уже по истечении 7–10 min непрерывного осаждения. При этом до появления сплошного кристаллического слоя межкристаллическая область по-прежнему заполнена связующей АФ. Действительно, анализ светлопольных (рис. 7, *b*) и темнопольных (рис. 7, *c*) изображений указывает на формирование контраста в межкристаллических областях на основании диффузного рассеяния электронов. Именно по этой причине межкристаллическое пространство на темнопольных изображениях всегда затемнено. Вместе с тем темнопольные исследования совместно с микродифракционными исследованиями указывают на присутствие одинаковой текстуры только на локальных областях слоя, что, по-видимому, объясняется разориентирующим воздействием аморфной прослойки.

С повышением P_g до 10^{-6} Pa ($P_{\text{Ar}} \sim 7-9$ Pa, $T_c = 500^\circ\text{C}$) и по истечении времени осаждения в 30 min происходит образование гранулированных пленок (рис. 8, *a*). При этом на электронограммах присутствуют дополнительные дифракционные максимумы от примесной фазы, а также существенно изменяются соотношения интенсивностей линий. Следовательно, можно предположить, что на приведенной микроструктуре (рис. 8, *a*) темные включения округлой формы состоят из Al, а между включениями располагается связующая примесная фаза. В определенной степени вывод об образовании гранулированных пленок подтверждается также РЭМ-исследованиями (рис. 8, *b*). Действительно, в этом случае контраст формируется вследствие фазовой неоднородности конденсата. Так, образование более светлых пятен происходит за счет отражения электронов от более плотных включений Al, а окружающий включения темный фон формируется за счет ослабленных отражений от примесной фазы.

Для объяснения механизмов структурообразования островковых пленок удобно использовать энергии связи адатом–поверхность подложки (E_s), адатом–АФ (E_a), атом–кристалл (E_{cr}). По-видимому, в случае осаждения на подложки из стекла, ситалла и КСl выполняется неравенство $E_s < E_a < E_{cr}$. Естественно, термическая аккомодация осаждаемых на поверхность атомов проходит более эффективно при повышенных энергиях

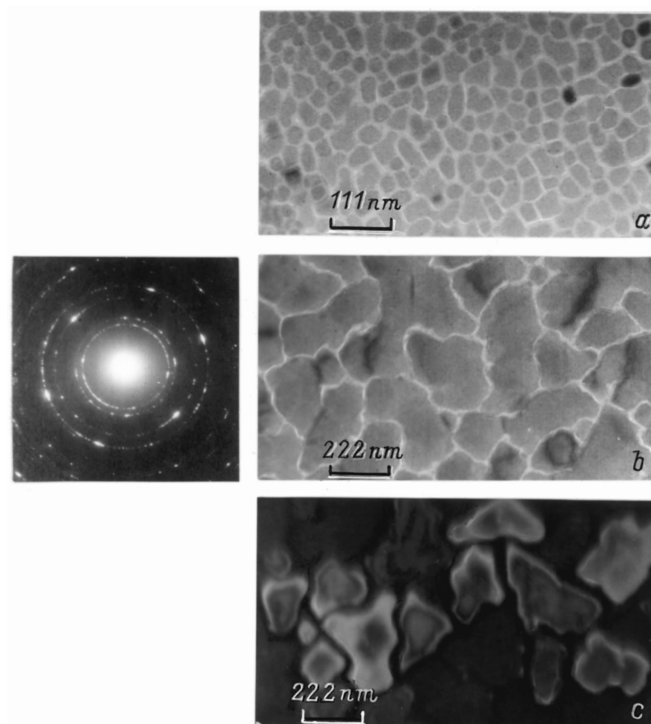


Рис. 7. Структура слоев Al, полученных при $T_c = 500^\circ\text{C}$, $P_g = 8 \cdot 10^{-8}$ и $P_{\text{Ar}} = 3-0.8$ Pa: *a* — начальный этап зарождения кристаллов на поверхности АФ; *b* — светлопольное изображение структуры; *c* — темнопольное изображение структуры.

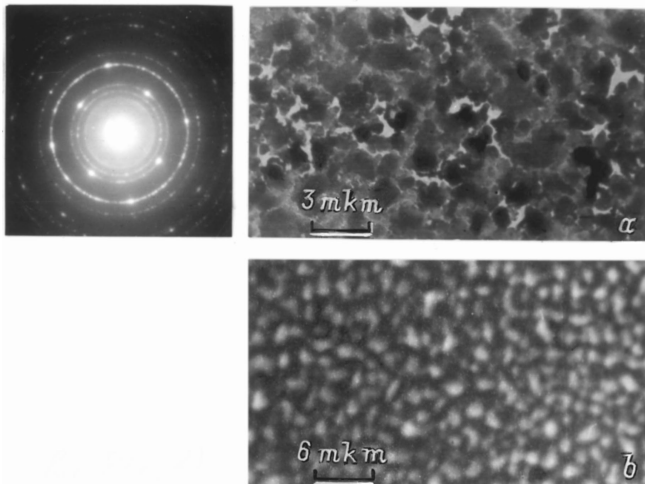


Рис. 8. Гранулированная пленка Al: $T_c = 500^\circ\text{C}$, $P_g = 10^{-6}$ и $P_{Ar} \sim 7-9\text{ Pa}$ (a); время осаждения 30 min; b — РЭМ-изображение гранулированной пленки.

связи. С другой стороны, малые энергии связи адатомов с поверхностью осаждения усиливают их реиспарение и миграционные возможности. Неравенство $E_s < E_a$, по-видимому, также объясняет переход от объемного к плоскому росту кристаллов при образовании АФ (рис. 1 и 7, b). Наиболее эффективно подавляются процессы диффузионной коалесценции и срастания островков, если диффузионный поток адатомов в направлении из межкристаллического пространства на кристалл, а также поток реиспарившихся из межкристаллического пространства атомов в сумме равны потоку атомов, который осаждается на это же межкристаллическое пространство. Однако и в этом случае при $T_c < 420^\circ\text{C}$ кристаллы должны расти в плоскости подложки, что неизбежно приведет к образованию сплошного кристаллического слоя. Тенденцию к образованию такого слоя можно существенно снизить, если энергия связи атомов с боковой гранью кристалла будет уступать энергии связи атомов на поверхности кристалла, ориентированной примерно параллельно фронту осаждаемого потока. Такой вариант соотношений энергий связи возможен, поскольку, как показывают эксперименты, обычно боковые грани кристаллов более обогащены примесями [4] и, по-видимому, в связи с этим не происходит образования сплошного кристаллического слоя, а наблюдается увеличение объемности островков даже после осаждения Al в течение 4 часов (рис. 2, c).

Поскольку при магнетронном распылении поверхность конденсации облучается потоком вторичных электронов [11], повышая тем самым T_c , важную роль в образовании островковых структур, очевидно, играет также теплопроводность материала подложки. Видимо, в силу более низкой теплопроводности стекла по сравнению с ситаллом и KCl рост на нем статистически однородных островковых структур происходит более

выраженно. Так, было установлено, что по мере наращивания островковых структур на стекле происходит изменение окраски слоев от синего до розового и затем до белого цвета. Такая закономерность изменения окраски объясняется соответствующим увеличением размеров периодичности статистически однородной островковой структуры, на которой происходит дифракция оптических лучей. При этом переход к белому цвету происходит при нарушении этой периодичности вследствие срастания некоторых островков. Наряду с этим яркость цвета и его изменение при конденсации на KCl и ситалл выражены в меньшей степени.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1) В случае осаждения слабонересыщенных паров Al отсутствует классический вариант образования структуры каналов при срастании островков и последующее ускоренное зарастание этих каналов с появлением перемычек [7].

2) Расчеты краевого угла островков θ на основании изложенных теоретических представлений хорошо согласуются с физикой процессов формирования островковых структур.

3) Используя конденсацию слабонересыщенных паров и варьируя P_g , P_{Ar} и T_c , можно эффективно управлять технологическим процессом с целью получения различных по структуре слоев нанокристаллов.

Список литературы

- [1] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. Механизм образования и структура конденсированных пленок. Наука, М. (1972). 318 с.
- [2] Ю.Ф. Комник. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат, М. (1979). 264 с.
- [3] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).
- [4] В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. Структура металлических пленок, легированных газами: Обзор. ЦНИИатоминформ, М. (1987). Ч. 2.
- [5] А.В. Коропов, П.Н. Остапчук, В.В. Слезов. ФТТ **33**, 10, 2835 (1991).
- [6] А.В. Коропов, В.В. Сагалович. Поверхность **2**, 17 (1990); **5**, 55 (1989); **6**, 50 (1987).
- [7] Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майселла, Р. Гленга. Советское радио, М. (1977). Т. 2. 663 с.
- [8] В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко. Вопросы атомной науки и техники **4**, 80 (2001).
- [9] Дж.П. Хирс, С.Дж. Хруска, Г.М. Паунд. В сб.: Монокристаллические пленки. Мир, М. (1966). С. 15.
- [10] В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов. ФММ **88**, 5, 72 (1999).
- [11] Б.С. Данилин. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. Энергоатомиздат, М. (1989). 328 с.