

К. ф.-м. н. Е. Л. ЖАВЖАРОВ, д. ф.-м. н. В. М. МАТЮШИН

Украина, Запорожский национальный технический университет

E-mail: jin@zntu.edu.ua

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПЛЕНОК Cu, Ag, Au ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТОМОВ ВОДОРОДА

*Приведены результаты экспериментального исследования процесса получения металлических нанопленок Ag, Cu, Au в среде атомарного водорода. Предложено два метода, позволяющих контролируемо получать пленки металлов толщиной 1–20 нм при вакууме в камере порядка 20 Па. В основе этих методов лежит процесс распыления атомов поверхности твердого тела, возникающий под действием энергии рекомбинации атомарного водорода в молекулярный.*

*Ключевые слова:* нанопленки Ag, Cu, Au, атомарный водород, рекомбинация, распыление.

Электрофизические свойства и широкий спектр эффектов, свойственных только тонким металлическим пленкам, обуславливают их применение во многих устройствах современной микро- и нанoeлектроники, оптоэлектроники, техники СВЧ, а также позволяют получать ценную информацию для решения фундаментальных проблем физики поверхности и твердого тела.

При выборе метода получения тонких пленок обращают особое внимание на такие его характеристики, как воспроизводимость параметров, степень воздействия твердого тела на поверхность подложки, чистоту, стабильность, экономичность.

Большинство современных методов получения нанопленок требуют применения довольно сложного оборудования, что связано с необходимостью получения высокого вакуума или проведением многостадийных процессов [1]. Альтернативой им может служить процесс с участием атомарного водорода. При воздействии атомарного водорода на поверхность твердого тела протекает экзотермическая реакция рекомбинации атомов в молекулы (примерно 4,5 эВ/акт рекомбинации) [2], а высвобождающаяся энергия может не только возбуждать электронную подсистему твердого тела [2], но и стимулировать ряд физических процессов — локальный разогрев, распыление [3], перенос и диффузию поверхностных атомов [4]. Кроме того, атомарный водород является активным восстановителем, что предотвращает образование оксида металла в процессе обработки пленки в реакционной камере, увеличивает чистоту обработки, что способствует воспроизводимости параметров пленок и увеличивает их адгезию.

Целью данной работы было выявить закономерности образования нанопленок металлов Cu, Ag, Au при воздействии атомарного водорода.

Данные металлы относятся к первой группе периодической системы и имеют одинаковый тип кристаллической решетки (ГЦК), они широко применяются в микроэлектронике при создании проводящих слоев современных чипов.

Атомарный водород получали диссоциацией молекулярного водорода в плазме ВЧ-разряда, молекулярный водород — электролизом из 20%-ного раствора КОН в дистиллированной воде. Далее водород пропускать через форбаллон для улавливания капель КОН, осушительную колонку, заполненную силикагелем, после чего поступал в реакционную камеру. Концентрация водорода в рабочем объеме измерялась колориметрическим методом [2] и достигала примерно  $5 \cdot 10^{-14}$  см<sup>-3</sup> при давлении в рабочей камере 15–25 Па.

Толщина пленок контролировалась на рентгеновском микроанализаторе MAP-2, Оже-спектрометре LAS-2000, спектрофотометре СФ-16, а также путем измерения поверхностного сопротивления образцов ( $\rho_s$ ).

Образцы закреплялись на держателе, отделенном на 25 см от области разряда, что позволяло исключить попадание на образец радикалов гидроксила и других ионов, образующихся в водородной плазме. Температура образцов измерялась хромель-копелевой термопарой, закрепленной на их поверхности. При обработке в водороде образцы нагревались только за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации. В качестве материала подложки использовался монокристаллический германий типа p-Ge(111) (0,2 Ом·см) и ситалловые подложки СТ-51.

Был исследован процесс распыления металлических пленок Cu, Ag, Au толщиной 100 нм, полученных термическим испарением в вакууме. При получении всех пленок были выдержаны следующие режимы: температура подложки 50°C, остаточный вакуум

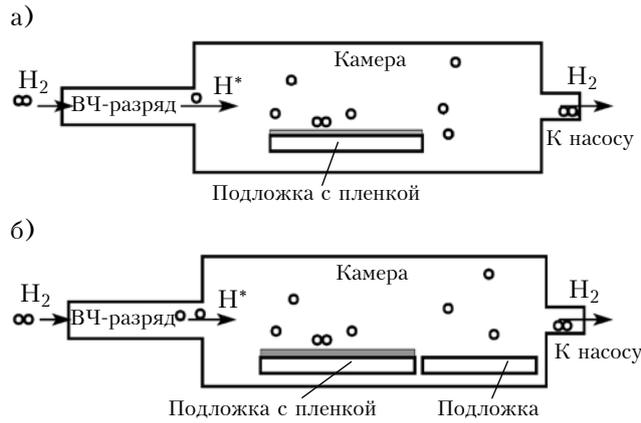


Рис. 1. Схема проведения исследования процессов распыления (а) и переноса (б)

в камере не хуже  $10^{-3}$  Па, скорость осаждения 15–20 нм/мин.

Обработка тонкопленочных образцов проводилась при максимально возможной в условиях эксперимента концентрации Н ( $C_H \approx 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ) в течение различного времени (от 1 до 60 мин).

Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

В процессе обработки атомарным водородом происходит его адсорбция на поверхности и последующая рекомбинация. Под действием энергии рекомбинации происходит поверхностный локальный разогрев и распыление атомов с поверхности образцов, вследствие чего уменьшается толщина пленки.

Экспериментально установлено, что в процессе обработки металлических пленок в атомарном водороде происходит уменьшение их толщины вплоть до полного исчезновения, сопровождающееся увеличением поверхностного сопротивления  $\rho_s$  до сопротивления подложки  $\rho_s$  подложки (рис. 2).

Исходя из кинетики изменения поверхностного сопротивления (рис. 2), был выбран начальный этап измерения толщины пленки (когда она еще сплошная) и рассчитана скорость рас-

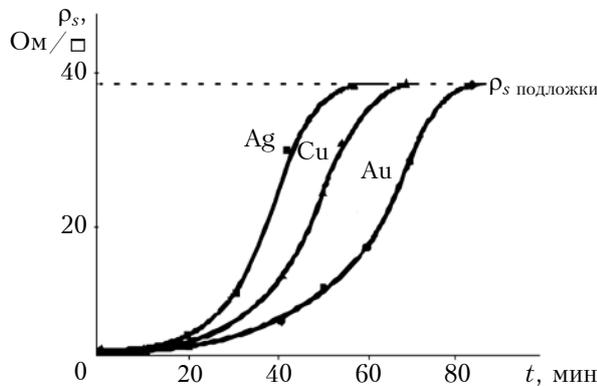


Рис. 2. Зависимости усредненных значений  $\rho_s$  пленок от времени их обработки  $t$  атомарным водородом ( $C_H \approx 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ )

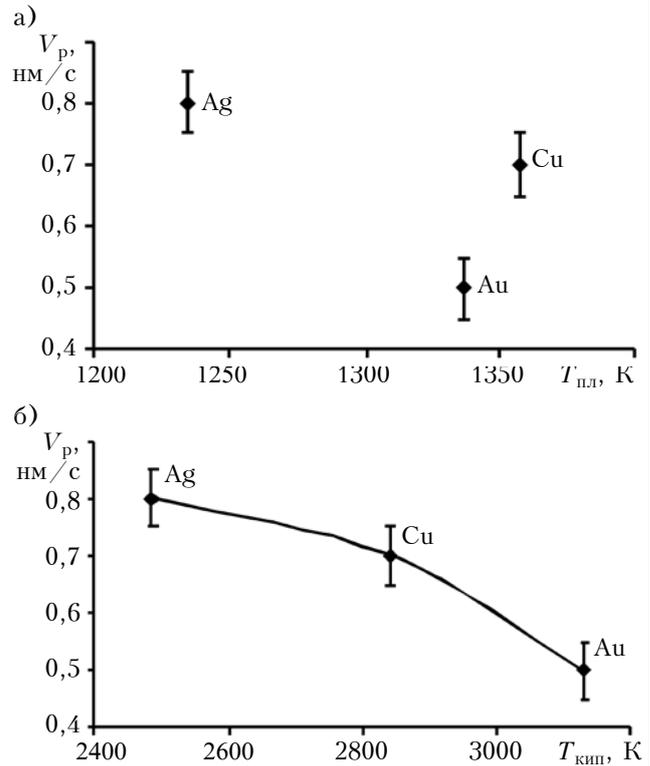


Рис. 3. Взаимосвязь скорости распыления металлических пленок под воздействием атомарного водорода ( $C_H \approx 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ) с температурой их плавления  $T_{пл}$  (а) и температурой кипения  $T_{кип}$  (б)

пыления пленок  $V_p$  (см. таблицу). В процессе исследований была замечена корреляция между  $V_p$  и температурой плавления/кипения распыляемого металла (рис. 3).

Наибольшая скорость распыления пленки наблюдается у серебра, которое имеет более низкую, чем Cu и Au, температуру плавления и, как следствие, меньшую энергию связи атомов в кристаллической решетке. Для золота скорость распыления наименьшая, поскольку его атомная масса наибольшая, а значит, для отрыва атома Au от пленки требуется больший импульс. Таким образом, вероятность распыления поверхностного атома золота под воздействием энергии, выделяемой в результате рекомбинации атомарного водорода, наименьшая.

Поскольку медь, серебро и золото не имеют летучих соединений с водородом, механизм распыления представляется чисто физическим — за

Параметры металлов и скорость их распыления под воздействием Н при  $C_H \approx 5 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$

Материал пленки	Атомный радиус, нм	Масса атома, а. е.	$T_{пл}$ , К	$T_{кип}$ , К	$V_p$ , нм/с
Cu	0,127	63,5	1356,6	2840,2	0,7
Ag	0,144	107,9	1235	2485	0,8
Au	0,144	196,9	1337	3129	0,5

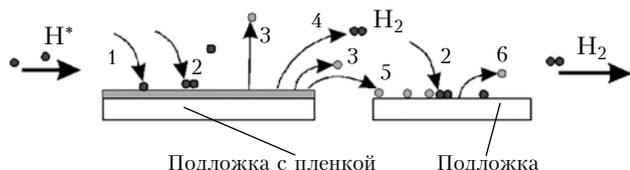


Рис. 4. Процессы, сопровождающие взаимодействие атомарного водорода с поверхностью тонкой пленки: 1 – адсорбция атомарного водорода; 2 – рекомбинация атомарного водорода в молекулярный; 3 – распыление атомов пленки; 4 – десорбция молекулярного водорода; 5 – осаждение атома на чистую подложку; 6 – реиспарение атома металла

счет передачи поверхностному атому энергии, достаточной для его отрыва от пленки, и импульса, направленного от поверхности образца в газовую фазу.

Время выделения энергии химического взаимодействия атомов водорода (время обменного взаимодействия)  $\tau \approx 10^{-10}$  с [2], поэтому механизм выделения и диссипации энергии укладывается в представление о  $\Theta$ -вспышке [5]. Поскольку температура в области  $\Theta$ -вспышки достаточно велика (порядка температуры плавления материала), механизм распыления атомов можно представить как процесс испускания поверхностного атома при кипении жидкости. Данное представление хорошо подтверждают приведенные на рис. 3, б взаимозависимости скорости распыления металлов и температуры их кипения.

Также был исследован процесс массопереноса через газовую фазу. В этом случае в камере на некотором расстоянии от подложки с пленкой металла располагали чистую ситалловую подложку (см. рис. 1, б). В процессе обработки водородом атомы металла образца с пленкой распылялись, переходили в газовую фазу и мигрировали к чистой подложке (рис. 4). Сталкиваясь с поверхностью твердого тела, атомы металла переходили в локализованное состояние, в результате чего происходила конденсация и рост пленки металла на подложке.

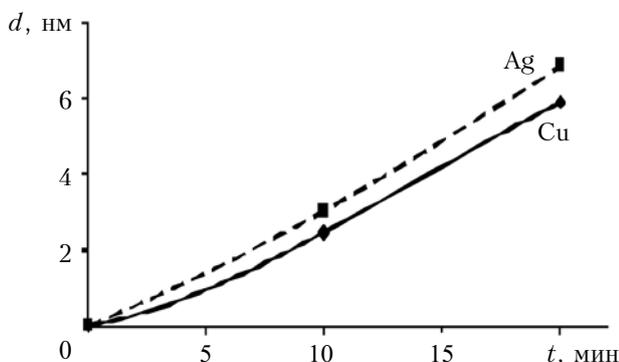


Рис. 5. Зависимости усредненных значений толщины осажденных пленок Ag и Cu от времени обработки тонкопленочных структур атомарным водородом

Исследования спектров пропускания ситалловых подложек с осажденными в процессе обработки атомарным водородом пленками позволили получить зависимости толщины  $d$  осажденных пленок от времени их обработки  $t$  (рис. 5).

Оценка скорости роста пленки показала для пленок Ag  $V_p=0,0058$  нм/с и для пленок Cu  $V_p=0,0049$  нм/с. Следует отметить, что для данного механизма нанесения пленки скорость ее образования значительно меньше скорости распыления вследствие реиспарения атомов с уже осажденной пленки (процесс 6 на рис. 4).

**Заключение**

Проведенные исследования показали, что при использовании атомарного водорода возможны два метода получения нанопленок: путем распыления и путем газофазного переноса.

В первом случае пленка образуется в результате уменьшения толщины за счет контролируемого распыления более толстой пленки, полученной стандартным способом. При этом скорость распыления зависит от концентрации атомарного водорода в газовой фазе, структуры пленок, давления в рабочей камере и условий теплоотвода от подложки в условиях эксперимента (она составляла 0,5–0,8 нм/с). Данный метод позволяет получать нанопленки толщиной вплоть до монослоя.

Во втором случае пленка образуется в результате осаждения атомов металлов из газовой фазы при распылении источника металла атомарным водородом. При этом можно получать пленки толщиной от монослоя до 10 нм (скорость осаждения порядка 0,005 нм/с).

Таким образом, рассмотренные методы использования обработки структур «металл – полупроводник» или «металл – диэлектрик» атомарным водородом при давлении в рабочей камере порядка 20 Па позволяют создавать контролируемые по параметрам и толщине, технологически чистые, с хорошей адгезией металлические нанопленки.

**ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ**

1. Борисенко В. Е., Воробьева А. И., Уткина Е. А. Наноэлектроника. – Москва: Бинум, 2009.
2. Лавренко В. А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1973.
3. Жавжаров Є. Л. Модифікація тонких металевих плівок Ag, Cu, Ni під дією атомарного водню // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 1001–1014.
4. Матюшин В. М., Жавжаров Є. Л. Радикалорекомбінаційна обробка мікроструктур. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2011.
5. Могилевский В. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводника. – Москва: Наука, 1972.

Дата поступления рукописи в редакцию 09.07 2015 г.

## ФОРМУВАННЯ НАНОПЛІВОК Cu, Ag, Au ПІД ДІЄЮ АТОМІВ ВОДНЮ

Наведено результати експериментального дослідження процесу отримання металевих наноплівки Ag, Cu, Au в середовищі атомарного водню. Запропоновано два методи обробки, що дозволяють контролювати отримувати плівки металів товщиною 1–20 нм при вакуумі в камері близько 20 Па. В основі цих методів лежить процес розпилення атомів поверхні твердого тіла, що виникає під дією енергії рекомбінації атомарного водню в молекулярний.

Ключові слова: наноплівки Ag, Cu, Au, атомарний водень, рекомбінація, розпилення.

DOI: 10.15222/ТКЕА2015.5-6.41  
UDC 539.23

V. M. MATYUSHIN, E. L. ZHAVZHAROV

Ukraine, Zaporozhye National Technical University

E-mail: jin@zntu.edu.ua

## FORMATION OF Cu, Ag AND Au NANOFILMS UNDER THE INFLUENCE OF HYDROGEN ATOMS

Due to their electrical properties, thin metallic films are widely used in modern micro- and nanoelectronics. These properties allow solving fundamental problems of surface and solid state physics. Up-to-date methods of producing thin films involve high vacuum or multi-stage processes, which calls for complicated equipment.

The authors propose an alternative method of producing thin metallic films using atomic hydrogen. Exothermal reaction of atoms recombination in a molecule (about 4.5 eV / recombination act) initiated on the solid surface by atomic hydrogen may stimulate local heating, spraying and surface atoms transfer.

We investigated the process of atomic hydrogen treatment of Cu, Ag and Au metal films, obtained by thermal vacuum evaporation. There are two methods of obtaining nanofilms using atomic hydrogen treatment: sputtering and vapor-phase epitaxy. In the first method, a film is formed by reducing the thickness of the starting film. This method allows obtaining a film as thick as the monolayer. In the second method, a nanofilm is formed by deposition of metal atoms from the vapor phase. This method allows obtaining a film thickness from monolayer to ~10 nm. These methods allow creating nanofilms with controlled parameters and metal thickness. Such films would be technologically pure and have good adhesion.

Keywords: nanofilms, Ag, Cu, Au, atomic hydrogen, recombination, sputtering.

## REFERENCES

1. Borisenko V.E., Vorob'eva A.I., Utkina E.A. *Nanoelektronika* [Nanoelectronics]. Moscow, Binom, 2009, 223 p. (Rus)
2. Lavrenko V.A. *Rekombinatsiya atomov vodoroda na poverkhnosti tverdykh tel* [The recombination of hydrogen atoms on the solids surface]. Kiev, Naukova dumka, 1973, 204 p. (Rus)
3. Zhavzharov Ye.L. [Modification of thin metal films Ag, Cu, Ni under atomic hydrogen]. *Nanosistemi, nanoma-*

*teriali, nanotekhnologiyi*, 2010, vol. 8, no. 3, pp. 1001-1014. (Ukr)

4. Matyushin V.M., Zhavzharov Ye.L. *Radikalo-rekombinatsiina obrobka mikrostruktur* [Radical recombination processing microstructures]. Zaporizhzhya, ZNTU, 2011, 196 p. (Ukr)

5. Mogilevskii V. M., Chudnovskii A.F. *Teploprovodnost' poluprovodnika* [The thermal conductivity of the semiconductor]. Moscow, Nauka, 1972, 536 pp. (Rus).