

МЕХАНИЗМ НАЧАЛЬНОГО ЭТАПА РОСТА ПЛЕНОК Сг, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПОМОЩИ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

В.И.Перекрестов, С.Н.Кравченко
Сумский государственный университет, г.Сумы

Методом микродифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии был исследован механизм образования пленок Сг, осажденных на сколы NaCl при помощи магнетронного распыления на постоянном токе. При повышении энергии конденсируемых атомов, а также при снижении скорости наращивания пленки и повышении температуры осаждения усиливается тенденция к зарождению сверхтонких пленок в виде метастабильной аморфной фазы (АФ). Переход из аморфного в кристаллическое состояние происходит в процессе наращивания пленки и при весомом вкладе диффузионных потоков в направлении АФ→кристалл.

ВВЕДЕНИЕ

Классические теории зарождения тонких пленок в рамках капиллярной или атомарной моделей [1], а также более современная теория на основании модели Кана-Хильярда [2] однозначно указывают на возрастание структурного совершенства конденсатов при снижении интенсивности осаждаемого парового потока и росте температуры конденсации (T_k). При этом экспериментальные исследования начального этапа роста пленок, полученных при термическом испарении металлов в вакууме, полностью подтвердили эти выводы [1,3]. Однако результаты исследования пленок, полученных при помощи ионного распыления, указывают на противоположную тенденцию в структурообразовании. Так при ионном распылении высокие T_k и низкие скорости наращивания пленок (R) могут привести к зарождению конденсатов в виде метастабильной АФ [4,5], механизм образования которой окончательно не установлен. В этой связи в работе поставлена цель исследовать процесс аморфизации пленок Сг в зависимости от давления Аг (P_{Ag}), R и T_k . Причем, в отличие от работы [5] основное направление исследований связано с изучением влияния на аморфизацию энергии атомов в момент их конденсации.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что пленки Сг достаточно часто используются для усиления адгезии в виде прослойки между износостойким покрытием и подложкой, а различные механизмы роста пленок определяют их соответствующие механические свойства.

1.МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

С целью минимизации взаимодействия конденсата с химически активными остаточными газами (в основном O_2 , H_2 и N_2) ионное распыление проводилось в атмосфере предварительно очищенного Аг (парциальное давление химически активных остаточных газов было, по крайней мере, меньше 10^{-7} Па) на свежие и прогретые в вакууме при $T \sim 420^\circ C$ в течение шести часов сколы NaCl. Для исключения преждевременной конденсации пленки при работе

распылителя в режиме обезгаживания сколы NaCl размещались в экранированном со всех сторон подложкодержателе.

2.РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия экспериментов была выполнена при $P_{Ag}=0.6 \dots 7$ Па, $R=0.02$ нм/с и $T_k=380 \dots 420^\circ C$. Целью этой серии является выявление зависимости степени аморфизации от P_{Ag} при постоянстве R .

Пленки, осажденные при $P_{Ag} \sim 7$ Па и напряжении разряда 40 В уже на начальном этапе роста имеют кристаллическую структуру в виде ОЦК-решетки Сг с хорошо выраженной текстурой роста (рис.1). При этом микроструктура пленок соответствует завершающему этапу срастания относительно крупных кристаллических островков.

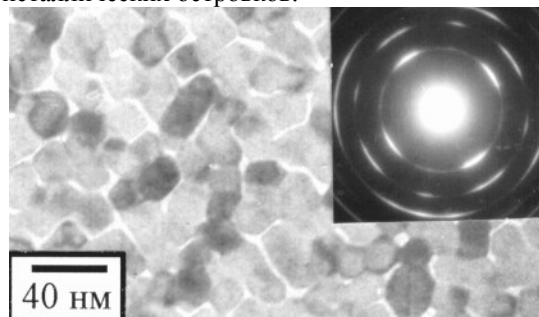


Рис.1.Время осаждения 30 мин

Поскольку более тонкие конденсаты подобного типа отделить от подложки в целом виде не удалось, можно утверждать, что и на более ранних этапах роста непрерывный аморфный слой не образуется. Следует также отметить, что в этой серии экспериментов сравнительно большие значения P_{Ag} способствовали рассеянию распыленных атомов на молекулах Аг. Следовательно, повышая P_{Ag} , можно опосредованно уменьшать энергию атомов Сг к моменту их осаждения. Понижению этой энергии также способствуют минимальные напряжения разряда. Так как пороговая энергия распыления Сг составляет 22 эВ [1], можно предположить, что возможная максимальная энергия распыленных атомов достигает $10 \dots 20$ эВ.

При понижении P_{Ar} до 0.6...1.2 Па ток разряда существенно убывает. В этой связи, для выполнения условия постоянства R напряжение разряда было увеличено до 70 В. При таких технологических параметрах начальный этап роста пленок происходил в виде АФ. На ростовой поверхности при достижении критической толщины пленки ~2...4 нм зарождаются кристаллические включения, имеющие ОЦК-решетку Cr (рис.2). По мере прорастания кристаллических включений к поверхности подложки усиливается текстура пленок (рис.3).

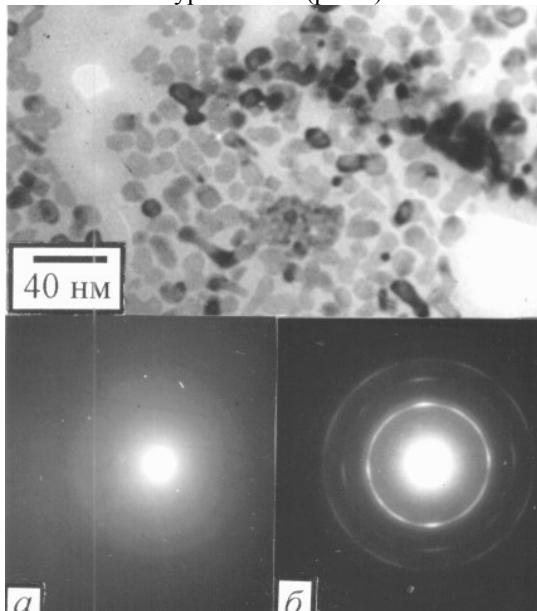


Рис.2. Время осаждения 40 минут: а - электронограмма от АФ, б - начальный этап перехода АФ→кристалл

Обращают на себя внимание флуктуации толщины пленки. Так, на приведенной микроструктуре (см. рис.2) можно выделить, по крайней мере, три области. Первая из них представляет АФ, вторая область состоит из кристаллических включений, окруженных АФ, и третья область имеет повышенную толщину и состоит из ажурного сплетения кристаллических включений. Такие неоднородности толщины и структуры определяются тем, что при малых пересыщениях конденсируемых паров (R равна всего лишь 0.02 нм/с, а T_k достигает 420°C) вероятность зарождения пленки зависит от локального структурного состояния поверхности (001) NaCl. По этим причинам на локальных участках пленки могут возникнуть утолщенные участки АФ, на которых, в силу их критической толщины, с опережением появятся кристаллические включения, разрастание которых определит локальный переход АФ→кристалл [5]. При этом ажурность кристаллической структуры (см. рис.3), по-видимому, определяется тем, что при малых пересыщениях паров в различных кристаллографических направлениях скорость роста кристаллических зерен существенно различна. В дальнейшем, по причине большей равновесности кристаллических участков скорость роста их толщины становится преобладающей. Следовательно, три выделенные области можно рассматривать как три последовательные этапа роста пленок. Необходимо

также отметить, что понижение P_{Ar} до 0.6 Па и рост напряжения разряда до 70 В позволяет сделать предположения о росте энергии осаждаемых атомов по отношению к предшествующему эксперименту примерно в 2-3 раза.

Дальнейшее повышение энергии конденсируемых атомов было достигнуто посредством уменьшения индукции магнитного поля в области эрозии мишени, повышением напряжения разряда до 380 В (при его незначительном токе), а также тем, что P_{Ar} оставалось минимальным (~0.6 Па). Снижение магнитной индукции в области эрозии позволило стабилизировать R на уровне 0.02 нм/с при относительно больших напряжениях разряда. Полученные при этих технологических параметрах пленки вплоть до толщины ~2...4 нм также обладали АФ. С последующим ростом толщины происходил переход АФ→кристалл (рис.4) по изложенному выше механизму. При этом отличительной особенностью перехода в кристаллическое состояние является повышенная концентрация кристаллических зародышей и уменьшенные их размеры (см. рис.2 и 4).

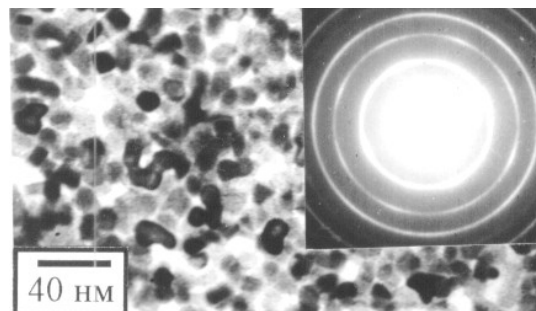


Рис.3. Время осаждения 60 мин

Вторая серия экспериментов была выполнена при $P_{Ar}=0.6$ Па, $T_k=380...420^\circ\text{C}$ и $R=0.02...2$ нм/с. При выполнении этих экспериментов было изучено влияние на процесс образования АФ скорости нарастания пленки. Прежде всего необходимо отметить, что увеличение R происходило за счет возрастания мощности распылителя при повышении магнитной индукции в области эрозии. Это позволило при постоянном напряжении разряда в 380 В повысить ток разряда и соответственно R до 2 нм/с. Следовательно, в этой серии экспериментов средняя энергия осаждаемых атомов не претерпевала существенных изменений по сравнению с предшествующим экспериментом. Исследования структуры полученных в этих условиях пленок позволили установить тенденцию к снижению их разнотолщинности и процесса аморфизации при увеличении R . Так, присутствие АФ наблюдалось только до $R\approx 0.08-0.15$ нм/с.

При этом, если в области низких скоростей осаждения (см. рис.1) наблюдается набор из двух текстур с кристаллографическими соотношениями $(001)_{Cr} || (001)_{NaCl}$ и $(011)_{Cr} || (001)_{NaCl}$, которые азимутально развернуты по отношению друг к другу на 10 или 90°, то в области скоростей осаждения 2 нм/с кроме текстуры с соотношением $(001)_{Cr} || (001)_{NaCl}$, наблюдаются два дополнительных варианта: $(021)_{Cr} ||$

$(001)_{\text{NaCl}}$ (рис.5,а) и $(113)_{\text{Cr}}$ \parallel $(001)_{\text{NaCl}}$ (см. рис.5б).

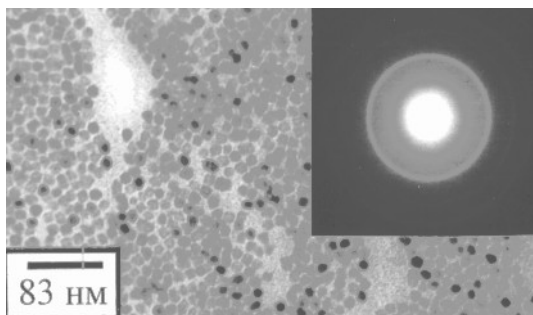


Рис.4.Время осаждения 40 мин

В задачу третьей серии экспериментов входило выяснение процесса структурообразования в зависимости от T_k . При этом остальные параметры имели следующие значения: $P_{\text{Ar}} \approx 0.6$ Па, $R = 0.02 \dots 0.025$ нм/с и напряжение разряда составляло 380 В. Прежде всего необходимо отметить, что снижение T_k от 420 до 60°C приводило к росту R на 20-25%, что, по-видимому, является следствием повторного распыления и реиспарения высокотемпературных конденсатов [6]. При этом к числу наиболее неожиданных результатов следует отнести тенденцию к повышению структурного совершенства при снижении T_k в указанных выше пределах. Так, при $T_k = 60^\circ\text{C}$ были получены пленки, механизм образования которых примерно соответствовал эпитаксиальному (рис.6).

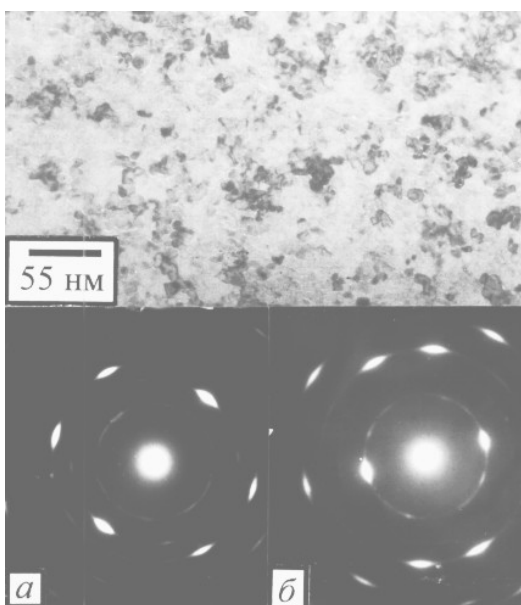


Рис.5.Время осаждения 8 с

На основании первой серии экспериментов можно утверждать, что присутствующее при конденсации количество остаточных химически активных газов заметно не усиливает аморфизацию. Действительно, на основании первой серии экспериментов было установлено, что повышение P_{Ar} в 10 раз (примерно во столько же раз должно повышаться и давление химически активных газов) приводит не к усилению, а к исчезновению процесса аморфизации.

Использованный в работе жесткий режим обезгаживания свежих сколов NaCl непосредственно

перед осаждением пленок позволяет только минимизировать количество адсорбированных примесей. Так, экспериментально доказано [7], что при таких режимах обезгаживания незначительное количество адсорбированных молекул H_2O остается на поверхности NaCl. Наряду с этим прорастание кристаллов к поверхности подложки усиливает текстуру и не приводит к образованию примесных фаз. Следует также отметить, что получение пленок Cr при термическом испарении и малых R приводит к образованию на сколах NaCl примесных фаз при полном отсутствии АФ [8].

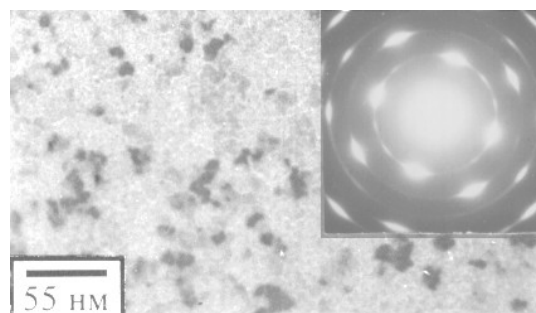


Рис.6.Время осаждения 30 мин

Таким образом, образование АФ является следствием технологических особенностей ионного распыления и, как следует из первой серии экспериментов, важнейшим фактором, определяющим рост АФ, является энергия атомов в момент их конденсации. Обращает на себя внимание достаточно высокая стабильность АФ. В этой связи причина такой стабильности может быть объяснена двумя факторами: малые толщины пленок и наличие в пленках примесей с концентрацией, которая ниже концентрации, необходимой для образования примесной фазы.

Особо важную роль в образовании АФ играет начальный этап осаждения пленки непосредственно на $(001)_{\text{NaCl}}$. Необходимым условием образования кристаллической фазы является наличие центров зародышеобразования и слабо связанных с подложкой, т.е. способных диффундировать по поверхности, адсорбционных атомов. Именно эти условия приводят к росту устойчивых к реиспарению кристаллических сверхкритических зародышей. Однако слабо связанные с поверхностью подложки адсорбционные атомы при высоких T_k и малых R реиспаряются, а высокоэнергетичные атомы, внедряясь в поверхность подложки, создают разупорядоченный переходной слой. В дальнейшем этот переходной слой служит основой для «псевдоморфного» роста АФ. При этом по-прежнему высокоэнергетичные атомы, внедряясь в поверхность роста, способствуют структурному разупорядочению. Такое случайное заполнение поверхности напоминает статистическое осаждение при сверхнизких температурах [9]. По мере наращивания АФ усиливаются поверхностная и объемная самодиффузии. По-видимому, такому усилению способствует также разогрев поверхности роста потоком вторичных электронов, который усиливается по мере возникновения стока заряда по образованной пленке [6]. Все эти факторы усиливают неравновесность АФ и создают предпосылки для образования на поверхности роста кристаллических вклю-

чений. При дальнейшем осаждении диффузионные потоки приобретают направленность АФ→кристалл по причине более высокой равновесности кристаллических включений. Направленность диффузионных потоков является главной причиной образования разнотолщинности пленки, которая наблюдается при соизмеримости диффузионных и осаждаемых потоков, т. е. при малых R и больших T_к. При этом направленность диффузионных потоков способствует уменьшению толщины аморфной матрицы, что также делает ее более стабильной [5].

Таким образом, осаждение малых потоков высокоэнергетичных атомов при повышенных T_к создают условия формирования метастабильной АФ хрома, стабилизаторами которой могут выступать незначительные количества захваченных примесей, а также докритические толщинности АФ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Л. Майссел, Р. Гленг. *Технология тонких пленок*: Справочник. Т.1. М.: "Советское радио", 1977.
- 2.А.В. Осипов, Модель Кана-Хильярда в теории зарождения тонких пленок // *Поверхность. Физика, химия и механика*. 1991, №8, с.34-42.
- 3.Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. М.: "Наука", 1972.
- 4.В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов Структура и термоэлектронная эмиссия пленок системы Ti-C // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники."* 1999, вып.2(10), с.82-84.
- 5.В.И. Перекрестов, С.Н. Кравченко, А.В. Павлов .Механизмы роста и структура пленок Ti, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе // *ФММ*. 1999, т.88, №5, с.72-77.
- 6.Б.С.Данилин. *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*. М.: "Энергоатомиздат", 1989.
7. З.З. Зыман. Исследование адсорбированных слоев воды на поверхности ЦГК с помощью конденсатов титана // *Поверхность. Физика, химия и механика*. 1991, №10, с.60-66.
- 8.Н.Т. Гладкий, И.Е. Проценко, Н.А. Жукова, М.А. Чекарев. Структура тонких пленок ванадия и хрома // *ФММ*. 1973, т.36, вып.1 с.84-90.
- 9.В.С. Коган, В.М. Шулаев. Исследования в НИЦ ХФТИ по металлофизике вакуумных конденсатов, получаемых из разреженных парогазовых смесей // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники."*, 1998, вып.2(3), 3(4), с.111-119.

