

# МЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ: ТЕХНОЛОГИИ И ПРОЦЕССЫ

## МОДУЛЬ 3. Тонкие пленки и покрытия

### Лекция 15

Механизмы роста пленок и покрытий. Влияние параметров осаждения на структуру и функциональные свойства тонких пленок. Напряжения в тонких пленках.

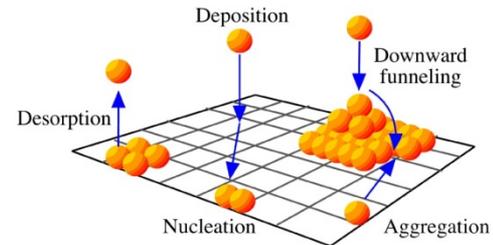
## Теория зародышеобразования

Во всех теориях зародышеобразования первым этапом считается столкновение атомов или молекул пара с подложкой.

При столкновении с подложкой атом теряет избыточную тепловую энергию и переходит в адсорбированное состояние.

При этом частицы пара

- могут адсорбироваться и прочно закрепиться на подложке,
- могут через конечный промежуток времени после адсорбции снова испариться,
- могут и мгновенно упруго отразиться от подложки.



В зависимости от температуры двух механизмов конденсации:

пар → кристалл (ПК)

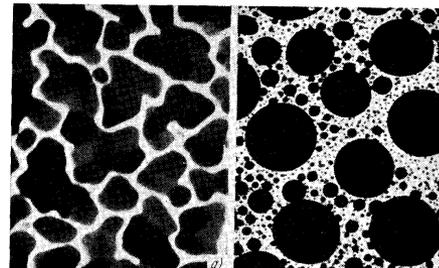
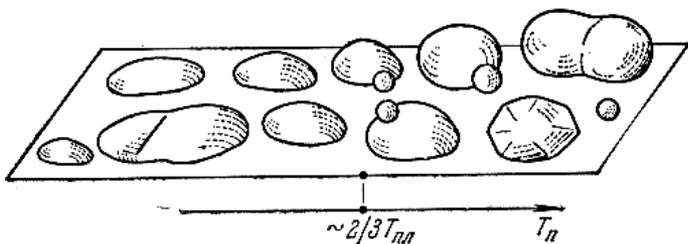
и

пар → жидкость (→ кристалл) (ПЖ).

**ПК-механизм** предполагает, что первые частицы конденсированной фазы обладают кристаллическим строением, и в процессе дальнейшего роста конденсата наблюдается только кристаллическое строение.

**ПЖ-механизм** состоит в том, что образование конденсированной фазы на подложке начинается с появления жидких капель, которые остаются жидкими довольно длительный промежуток времени, после чего кристаллизуются.

При температурах  $T_n \leq \frac{2}{3}T_{пл}$  конденсация осуществляется по ПК-механизму, тогда как при температурах  $T_n > \frac{2}{3}T_{пл}$  действует ПЖ-механизм.



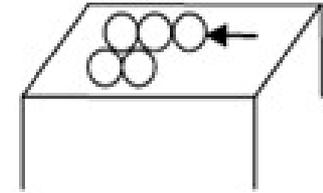
Формы роста частиц конденсатов олова на пленочной углеродной подложке ( $\times 70\ 000$ ).

a) По ПК-механизму  $T_n = 50^\circ\text{C}$  ( $< \frac{2}{3}T_{пл}$ );

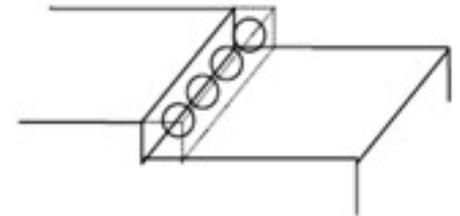
б) по ПЖ-механизму,  $T_n = 130^\circ\text{C}$  ( $> \frac{2}{3}T_{пл}$ )

В общем случае возможны два основных механизма образования зародышей.

**Первый классический механизм** гомогенного зародышеобразования заключается в образовании зародышей вследствие **флуктуаций плотности адсорбированных атомов**. При этом образование устойчивых частиц (островков новой фазы) на поверхности, как и в объемной теории, происходит в результате случайного взаимодействия атомов между собой, приводящего к возникновению достаточно больших по размеру и устойчивых при данных условиях атомных кластеров.



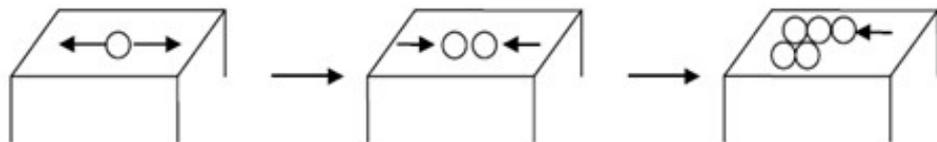
**Второй основной механизм** заключается в зародышеобразовании на **дефектах** - участках поверхности с более высоким потенциалом взаимодействия. Закрепленные на поверхностном дефекте атомы последовательно присоединяют к себе диффундирующие частицы, и в результате формируется система стабильных кластеров, плотность которых и их поверхностное распределение коррелирует с параметрами поверхностной дефектности.



## Теория зародышеобразования

Считается, что зародышеобразование вследствие **флуктуации плотности** адсорбированных атомов наиболее вероятно при осаждении на поверхность, имеющую низкую температуру.

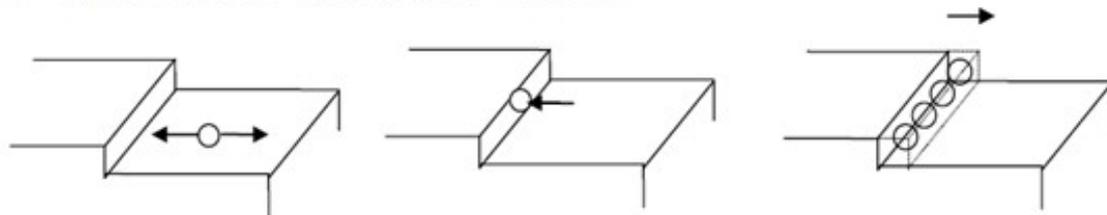
1. Layer-by-layer: diffusion  $\rightarrow$  nucleation  $\rightarrow$  growth.



Condition: low temperature, high flux, low step density

При высокой температуре поверхности и относительно низкой плотности потока поступающих на поверхность атомов зародышеобразование проявляется преимущественно на **дефектах**.

2. Step-flow: diffusion  $\rightarrow$  sticking to step  $\rightarrow$  step flow



Condition: high temperature, low flux, high step density.

При определенных условиях и режимах процесса осаждения первый и второй механизмы могут протекать одновременно.

Зародышеобразование по флуктуационному механизму происходит тогда, когда на поверхности подложки образуется адсорбционная фаза с плотностью, превышающей критическую:  $n_a \geq n_{кр}$ .

При этом флуктуация плотности:  $\Delta n_a \sim \sqrt{n_a}$ , а критическая плотность адсорбированных атомов  $n_{кр}$  зависит от природы материала подложки и ее температуры, и связана с кинетикой адсорбции потока пара, падающего на подложку.

При больших временах осаждения, когда на поверхности образуется равновесная плотность адсорбированных атомов, условие зародышеобразования имеет вид:

$$n_a = j\tau_a \geq n_{кр},$$

где  $j$  - плотность потока атомов, ат./( $m^2c$ ),

$\tau_a = \tau_0 \exp(E_a/kT)$  – время жизни в адсорбированном состоянии,  $\tau_0 = 10^{-13} \dots 10^{-12}c$ ;

$E_a$  – энергия связи с поверхностью;  $k$  – постоянная Больцмана.

Тогда плотность потока, при которой протекает процесс зародышеобразования, может быть получена из условия:  $J \geq n_{кр} \tau_0^{-1} e^{(-E_a/kT)}$ .

Анализ этих соотношений по отношению к плотности потока падающих частиц при заданной температуре показывает, что:

- 1) существуют некоторые пороговые значения плотности потока падающих частиц  $j_k$ , ниже которых зарождение конденсированной фазы не происходит;
- 2) пороговое значение  $j_k$  зависит от температуры: при понижении температуры поверхности подложки пороговое значение  $j_k$  уменьшается.

Аналогичные выводы можно сделать по отношению к температуре при заданной плотности потока. Максимальное значение температуры  $T_k$ , при которой происходит конденсация, получило название критической температуры или температуры Кнудсена.

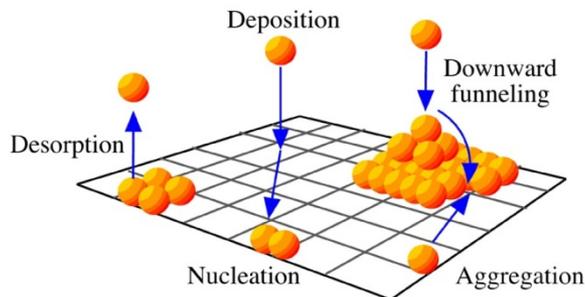
В процессе дальнейшего осаждения атомов происходит рост образовавшихся зародышей.

Присоединение атомов к зародышам осуществляется двумя способами:

**1) Непосредственный захват атомов из газовой фазы.** Данный перенос не является определяющим на начальных стадиях осаждения, когда размер зародыша мал. Он доминирует на поздних стадиях роста островковой пленки.

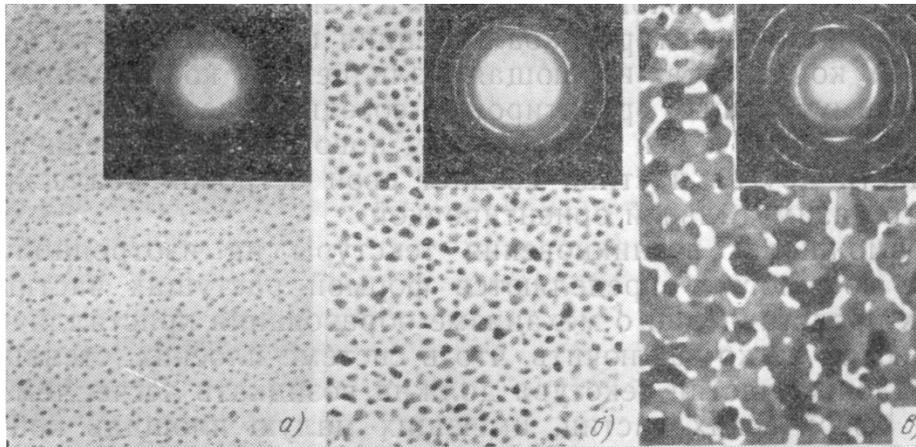
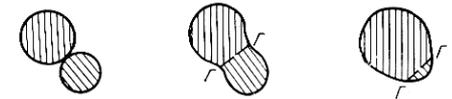
Доля атомов, присоединяемых к зародышу таким путем, равна:  $\alpha = (N_3 S_r)^{-1}$ , где  $S_r \sim \pi R_3^2$  – средняя площадь отдельного зародыша;  $R_3$  – радиус зародыша;  $N$  – плотность зародышей. Осажденные на поверхности атомы в условиях проявления сильной связи их с поверхностью формируют купол частицы, определяют ее внешнюю форму (сферическую, эллипсоидную, пирамидальную или какую-то другую).

**2) Захват зародышем диффундирующих по поверхности подложки адсорбированных атомов.** Зародыши являются стоком диффундирующих атомов. Вокруг зародыша образуется зона с градиентом плотности адсорбированных атомов, который и определяет направление и плотность потока диффузии. Ширина градиентной зоны соизмерима с длиной диффузионного пробега адатомов.



Процесс роста первых монослоев сплошной пленки (**Субмонослойный** режим роста) включает в себя 4 стадии:

1. **Стадия зарождения.** На этом этапе плотность мономеров (одиночных адатомов) намного больше плотности островков, однако плотность островков растёт значительно быстрее.
2. **Промежуточная стадия.** На этом этапе уже плотность островков становится намного больше плотности мономеров. При этом плотность мономеров убывает, а плотность островков продолжает расти.
3. **Стадия агрегации.** Размеры и плотность островков становятся настолько большими, чтобы каждый адатом приземлялся на вершину островка или вблизи него. Поэтому плотность островков остаётся, по существу, постоянной, а плотность мономеров резко уменьшается.
4. **Стадия коалесценции.** Под коалесценцией понимается такое явление, при котором две или несколько изолированных частиц конденсированной фазы сливаются в один сплошной островок, что сопровождается уменьшением отношения свободной поверхности к объёму.



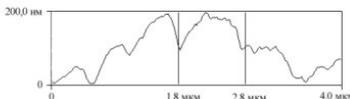
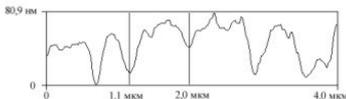
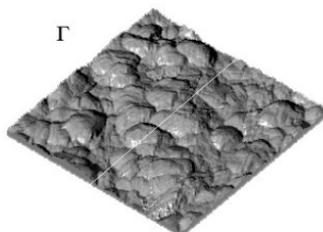
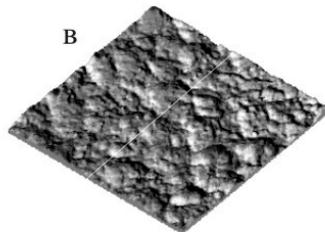
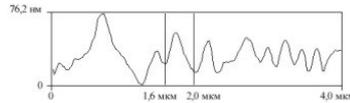
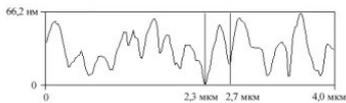
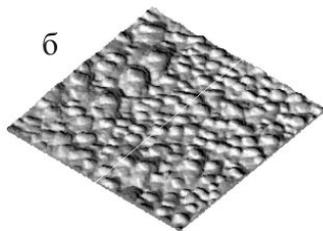
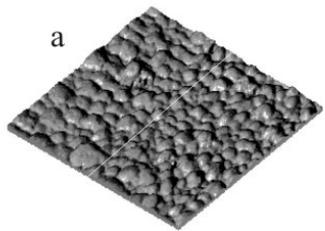
Изменение структуры конденсата висмута в ходе процесса конденсации (через 5 (а), 20 (б) и 40 (в) сек) на углеродной подложке при 75 °С ( $\times 60\ 000$ ).

# Основные параметры осаждения тонких пленок, оказывающие влияние на рост и структуру тонких пленок

**1. Температура источника.** От температуры источника зависит состояние и кинетическая энергия частиц осаждаемого вещества, а также соотношение между долями одноатомных и многоатомных молекул. Состояние и энергия частиц могут оказать некоторое влияние на образование кристаллической и аморфной структуры пленки на начальной и последующих стадиях конденсации.

Температура источника, температура подложки, время осаждения, толщина, латеральные размеры и высота зерен на поверхности пленок Cu

№ образца	$T_{ист}$ °C	$T_{п}$ °C	t, мин	s, нм	L, нм	l, нм
1	50	180	35	200	240	70
2	60	180	35	200	250	35
3	50	190	35	200	320	60
4	50	200	60	400	500	100

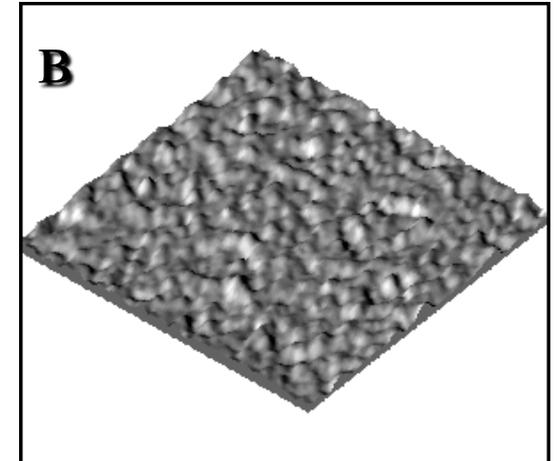
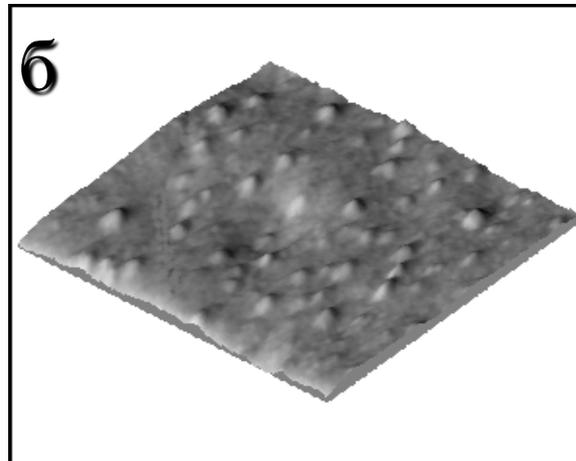
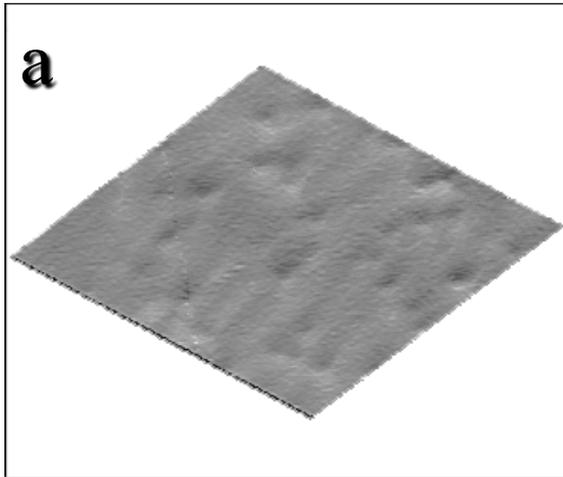


СТМ-изображения и профилограммы образцов №№ 1(а), 2(б), 3(в), 4(г).

2. **Температура подложки.** Температура подложки представляет собой один из важнейших параметров, определяющих механизм конденсации, форму роста и степени фазовой, структурной или субструктурной неравновесности тонких пленок.

При столкновении с подложкой атом теряет избыточную тепловую энергию и переходит в адсорбированное состояние. Атомы, попадающие на подложку с **низкой температурой**, не способны перемещаться по ее поверхности. Они “вмерзают” на месте падения, прежде чем установится равновесие. Появление большого числа частиц-зародышей в начальный момент времени является внезапным и почти одновременным. Поскольку атомы не перемещаются по поверхности, то не происходит кристаллизации растущей пленки.

При увеличении температуры подложки подвижность адсорбированных атомов значительно увеличивается. В результате столкновений адатомы образуют стабильные комплексы по всей поверхности, благодаря чему уменьшается вероятность их реиспарения.



АСМ-изображения пленок  $\text{SiO}_2$ , нанесенных на подложку GaAs при температуре 20 (а), 200 (б) и 300 °С (в). Размер изображений 4.0 x 4.0 мкм<sup>2</sup>

## Основные параметры осаждения тонких пленок, оказывающие влияние на рост и структуру тонких пленок

3. **Скорость конденсации.** Данный параметр, зависящий от плотности потока падающих атомов, оказывает значительное влияние на степень неравновесности пленки и заметно смещает границы температурных областей конденсации по различным механизмам. Высокие скорости роста повышают вероятность образования зародышей и поэтому способствуют возникновению более шероховатых поверхностей. У образцов, выращенных с большей скоростью, значительно уменьшаются размеры зёрен, но намного возрастает их плотность.

С другой стороны, при эпитаксиальном выращивании пленок увеличение скорости роста пленки приводит к уменьшению времени пребывания адатома на поверхности подложки. Это позволяет уменьшить его длину свободного пробега и тем самым предотвратить образование трехмерных островков на поверхности пленки.

4. **Угол падения молекулярного пучка на подложку.** Этот угол оказывает влияние на структуру и анизотропию физических свойств, в частности, на направление осей текстуры роста и магнитной анизотропии, на внутренние напряжения в пленках и т. п.

## Основные параметры осаждения тонких пленок, оказывающие влияние на рост и структуру тонких пленок

5. **Степень вакуума.** Давление и состав остаточных газов играют очень важную роль при конденсации материалов, легко окисляющихся или вообще химически активных по отношению к агрессивным остаточным газам. Остаточные газы, в частности, кислород, в значительной мере влияют на границы между блоками, размеры областей когерентного рассеяния электронов, на микронапряжения, а также на стабильность структуры пленки при хранении и нагревании. При фоновом давлении  $10^{-6}$  Торр оксидный слой на поверхности подложки растет примерно со скоростью 1 монослой (ML) в секунду. При низкой температуре осаждения примеси встраиваются в растущую пленку. Они облегчают распространение механических напряжений через границы зерен и связывание вакансий. Даже примеси, растворенные при высокой температуре, серьезно влияют на напряжения в пленках и их удельное сопротивление. Таким образом, фоновое давление и чистота прекурсоров оказывают определяющее влияние на форму роста пленки (эпитаксиальная, поликристаллическая или аморфная) и концентрацию растворенных в ней примесей.

# Зависимость структуры пленок от температуры подложки и уровня вакуума



В *Зоне I* нанесенный слой либо является аморфным, либо содержит слабо разориентированные кристаллиты диаметром 5-20 нм.

В *Зоне T* пленка состоит из зерен различного размера, причем диапазон размеров увеличивается с ростом температуры. Рост зерен происходит в направлении перпендикулярно подложке посредством внутризеренной эпитаксии.

В *Зоне II* зерна являются столбчатыми, причем диаметр зерна увеличивается с ростом толщины пленки.

В *Зоне III* более высокая подвижность границ зерен приводит к латеральному росту зерен. Отношение латерального размера зерен к их высоте  $>1$ .

## Основные параметры осаждения тонких пленок, оказывающие влияние на рост и структуру тонких пленок

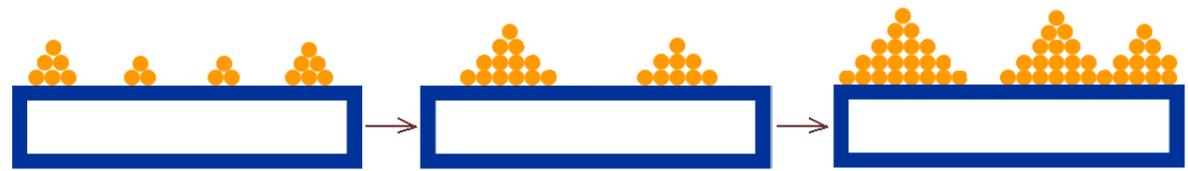
6. **Физические и физико-химические характеристики подложки.** Эти параметры охватывают структурное (аморфное, моно- или поликристаллическое) и субструктурное состояния, качество поверхности в химическом и физическом отношении. Контролируя энергию границы раздела можно реализовать либо послойный эпитаксиальный, либо островковый неэпитаксиальный рост. Это определяется материалом подложки и чистотой его поверхности, т.е. уровнем вакуума в рабочей камере. Зародышеобразование в тонкой пленке в значительной степени зависит от качества поверхности подложки, так как дефекты поверхности становятся ячейками зародышеобразования. Чем больше дефектов на поверхности подложки, тем большее количество зародышей возникает на подложке в процессе роста и тем более шероховатой получается плёнка. Важную роль играет связывание адатома с поверхностью, которое зависит от ориентации подложки. Аморфные подложки или подложки с уже напыленной сверху пленкой обеспечивают слабые связи с адатомами, и преимущественным способом роста пленок на них является образование островков. Необходимыми условиями получения эпитаксиальных пленок являются отсутствие реконструкции поверхности подложки и наличие на ней свободных связей. Химически адсорбированные слои (главным образом адатомы кислорода) покрывают поверхность и насыщают свободные связи. В случае загрязненной подложки процесс осаждения обычно не зависит от ее материала, т.е. кристаллическая ориентация формирующегося слоя не будет соответствовать ориентации подложки. Это в значительной мере оказывает влияние на текстуру пленки.

Если температура подложки достаточно высока, чтобы обеспечить диффузионную подвижность адатомов на подложке, то формирование пленок происходит по одному из трех основных механизма роста

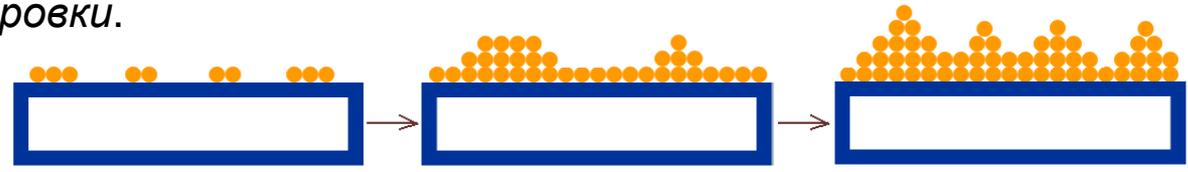
Если выполняется условие  $\sigma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$ , то реализуется *послойный рост* или режим **Ван-дер-Мерве** (*Van der Merwe growth mode*), то есть второй слой не начнет расти до тех пор, пока не закончит расти первый слой



Если выполняется условие  $\sigma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$ , то реализуется *островковый рост* или режим **Фольмера-Вебера** (*Volmer-Weber growth mode*)

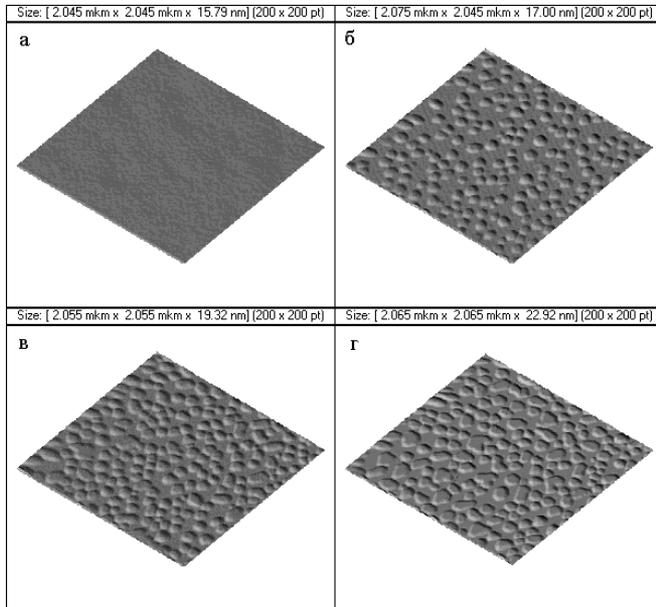


Если первоначально выполняется условие  $\sigma_{\text{substrate}} \geq \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$  а затем  $\sigma_{\text{substrate}} < \gamma_{\text{interface}} + \sigma_{\text{film}}$ , то реализуется режим **Странски-Кростанова** (*Stranski-Krastanov growth mode*), при котором пленка сначала растет *послойно*, а затем формируются трехмерные *островки*.

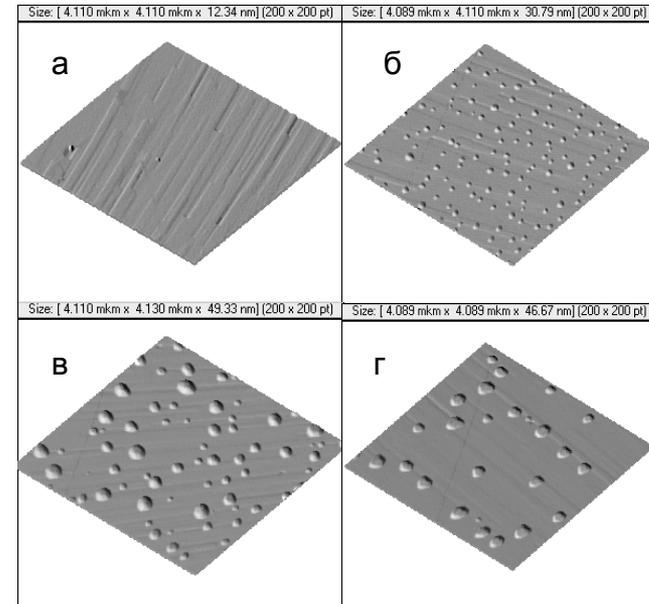


$\sigma_{\text{film}}$  - поверхностная энергия пленки,  $\sigma_{\text{substrate}}$  - поверхностная энергия подложки,  
 $\gamma_{\text{interface}}$  - энергия границы раздела пленка-подложка

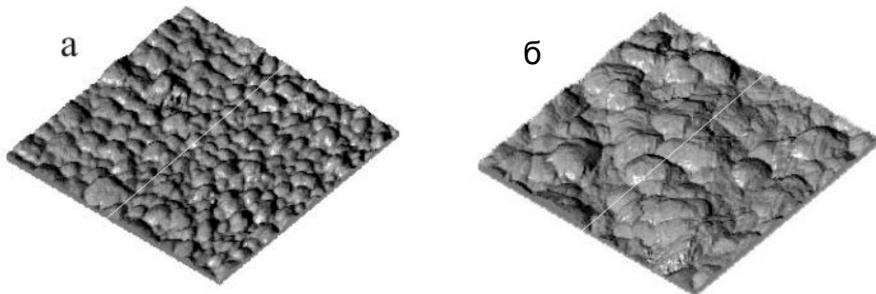
Механизм роста **поликристаллических** пленок **подобен** механизму роста **эпитаксиальных** пленок, за исключением того, что срастающиеся островки в этом случае имеют произвольную относительную ориентацию, подчиняющуюся случайному закону распределения.



АСМ-изображения участков поверхности подложки Si(111) размером  $2 \times 2 \text{ мкм}^2$  при осаждении 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 10 монослоев Ge (г)



АСМ-изображения участков поверхности подложки Si(211) размером  $4 \times 4 \text{ мкм}^2$  при осаждении 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 10 монослоев Ge (г)



АСМ-изображения участков поверхности подложки Si размером  $4 \times 4 \text{ мкм}^2$  при осаждении пленки Cu в течение 35 (а) и 60 минут (б)

## Основные параметры осаждения тонких пленок, оказывающие влияние на рост и структуру тонких пленок

7. **Физическая природа испаряемого материала.** Существенное значение для воспроизводимости требуемого состава конденсата имеет упругость паров компонентов и взаимодействие между ними. Влияние этого параметра можно ослабить путем резкого повышения температуры испарения, что улучшает однородность состава пленки по толщине и уравнивает конденсат по составу с исходным материалом.

8. **Поверхностно-активные вещества (ПАВ).** В последние годы большое внимание уделяется проблеме использования при выращивании тонких пленок поверхностно-активных веществ, позволяющих влиять на способ роста и, следовательно, на морфологию гетеросистем с различными постоянными решёток. Действие ПАВ заключается в реализации двумерного послойного роста вместо трехмерного островкового, что объясняется снижением поверхностной энергии растущего слоя и избирательным изменением в кинетике роста. Диффузия подвижных атомов осажденных веществ уменьшается слоем ПАВ. Как только адатом проникает ниже слоя ПАВ, он, благодаря лишним связям, сразу улавливается подложкой и больше не является подвижным, предотвращая образование трёхмерных островков.

## Напряжения в тонких пленках

Напряжения в тонких пленках можно разделить на две большие категории.

1. *Внутренние напряжения (intrinsic stresses)*, называемые также *напряжениями роста (growth stresses)*, развивающиеся в процессе нанесения пленки на подложку.

### Причины возникновения внутренних напряжений:

- Несоответствие решеток пленки и подложки при эпитаксии
- Поверхностное натяжение
- Коалесценция островков
- Рекристаллизация и рост зерен
- Образование и аннигиляция точечных дефектов
- Внедрение примесей
- Фазовые превращения

2. *Внешние напряжения (extrinsic stresses или induced stresses)*, которые обычно возникают уже после нанесения пленки на подложку.

### Причины возникновения внешних напряжений:

- Различие КТР пленки и подложки
- Изменение структуры и химического состава пленок в результате внешних воздействий
- Воздействие электромагнитного поля
- Механическое воздействие
- Электромиграция в проводящих пленках

## **Напряжения в тонких пленках**

Основными причинами возникновения внутренних напряжений в поликристаллических тонких пленках являются:

- неравновесные условия осаждения
- уплотнение их структуры

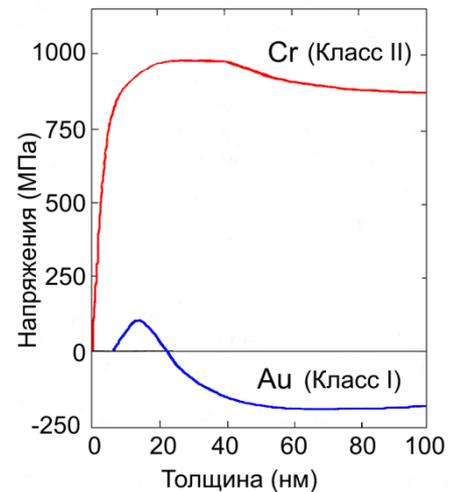
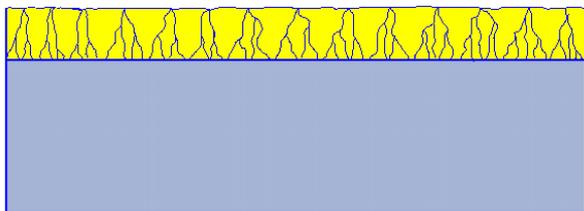
### **Неравновесность осаждения**

При низких температурах и высокой скорости осаждения развивается ситуация, когда новый слой пленки осаждается прежде, чем атомы нижележащего слоя успеют занять свои равновесные положения. В результате в пленке возникают внутренние механические напряжения. Так, увеличение скорости напыления тонких пленок Pt приводит к росту в них растягивающих напряжений.

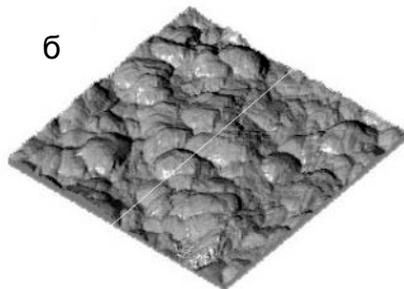
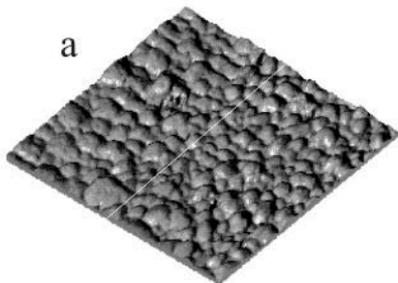
Кроме того, причинами возникновения внутренних напряжений являются аннигиляция вакансий, внедрение примесей, рост зерен, сжатие внутренних полостей на границах зерен. Химические и структурные изменения также могут вносить вклад в формирование механических напряжений.

## Уплотнение структуры тонких пленок

Рост зерен приводит к уменьшению объема и, следовательно, к развитию растягивающих напряжений в тонких пленках в процессе их роста

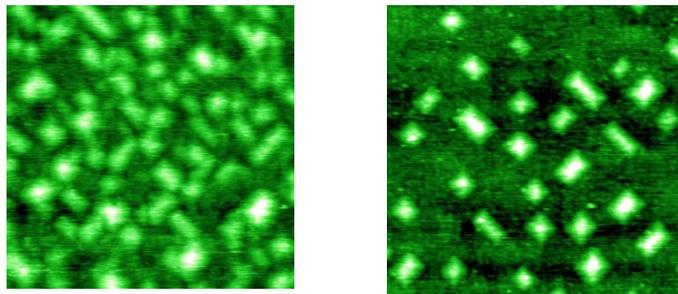


зависимость  
напряжений в тонких  
пленках Cr и Au от их  
толщины.



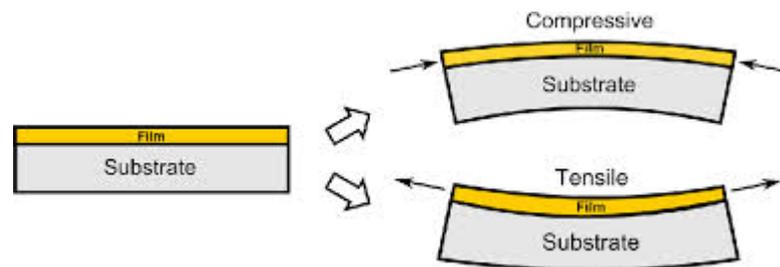
АСМ-изображения участков поверхности подложки Si размером  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup> при осаждении пленки Si в течение 35 (а) и 60 минут (б)

Возникновение внешних напряжений в тонких пленках может быть обусловлено целым рядом причин. В случае эпитаксиальных пленок, появление напряжений может быть вызвано несоответствием постоянных кристаллических решеток пленки и подложки. *Напряжения несоответствия* приводят к деформации кристаллической решетки нанесенного слоя.



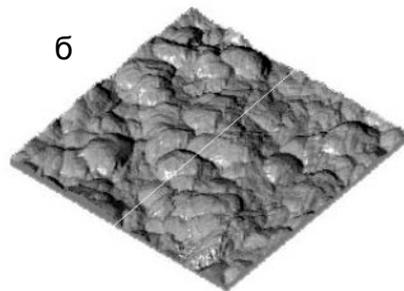
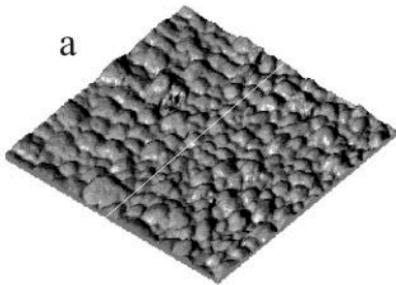
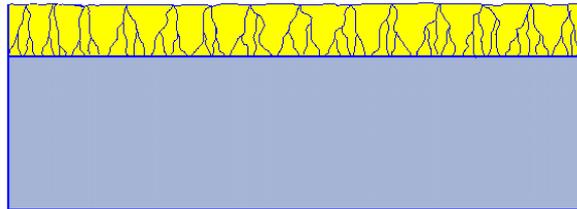
Другая важная причина возникновения внутренних напряжений – различие коэффициентов термического расширения (КТР) подложки и пленки. При охлаждении системы плёнка-подложка от температуры синтеза до комнатной в ней вследствие различия КТР контактирующих материалов возникают термические напряжения. Эти напряжения могут вызывать деформацию плёночной структуры. Так как толщина подложки, как правило, на несколько порядков больше, чем толщина пленки, то последняя должна изменять свои размеры, чтобы соответствовать изменению размеров подложки во время нагревания или охлаждения.

В связи с этим материалы с КТР большим, чем у подложки, будут испытывать сжимающие напряжения во время нагревания и растягивающие во время охлаждения. Противоположный эффект будет наблюдаться у материалов с КТР меньшим, чем у подложки.



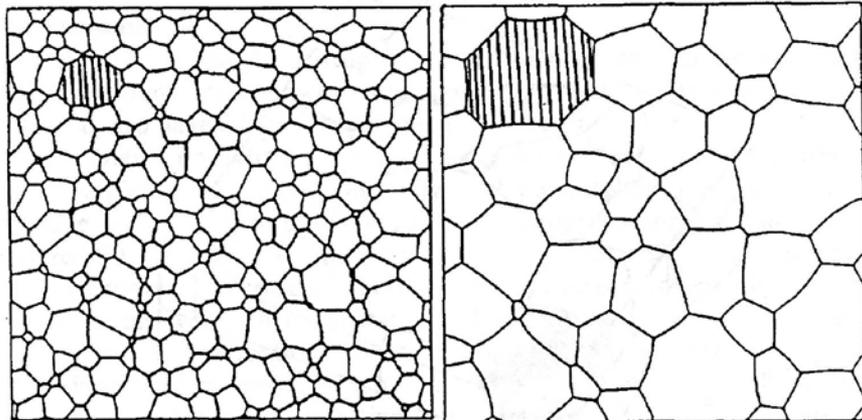
## Средний размер зерна в плоскости пленки уменьшается с ростом скорости зародышеобразования!

В зависимости от материала подложки и пленки кристаллиты с различной ориентацией будут расти с разной скоростью.



АСМ-изображения участков поверхности подложки Si размером  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup> при осаждении пленки Cu в течение 35 (а) и 60 минут (б)

## Нормальный рост зерен



Схема, иллюстрирующая нормальный рост зерен в тонкой пленке. Более крупные зерна растут быстрее, а маленькие уменьшаются и исчезают со временем. В результате увеличивается средний размер зерна.

Рост зерен в объемных материалах происходит по механизму, известному как **нормальный рост зерен (*normal grain growth*)**. Нормальным ростом зерен считается процесс, при котором средний размер зерна  $d$  изменяется со временем  $t$  в соответствии с выражением

$$d^2 - d_0^2 = ct,$$

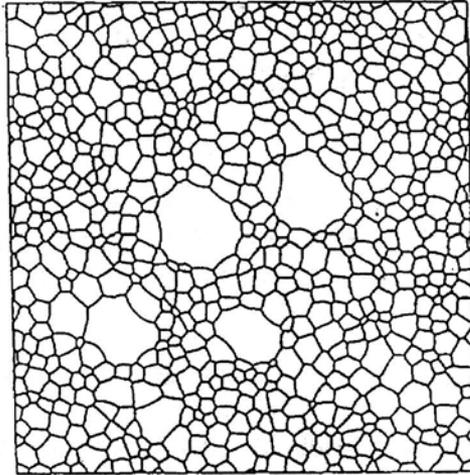
где  $d_0$  – средний размер зерна в момент времени  $t = 0$

$c = c_0 \exp(-Q/kt)$  – коэффициент, который не зависит от времени, но сильно зависит от температуры.

В данном режиме одни зерна растут, а другие исчезают.

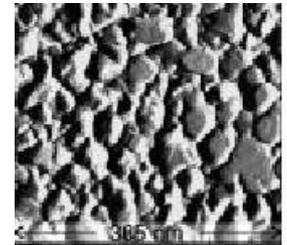
Рост среднего размера зерна ведет к соответствующему **уменьшению** полной **площади границ зерен**. Это обуславливает **уменьшение энергии системы** вследствие снижения избыточной свободной энергии, связанной с наличием границ зерен.

## Аномальный рост зерен



В случае реальных тонкопленочных структур нормальный рост зерен редко имеет место!

1. В пленках часто стадия стабильного роста зерен прекращается вследствие торможения движения границ зерен. Обычно источником для торможения границ зерен является образование канавок в тех местах, где границы зерен выходят на поверхность пленки.



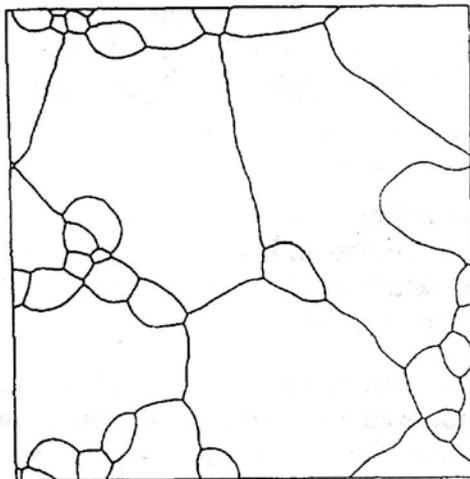
2. Тонкие пленки не являются двумерными и поэтому имеют верхнюю и нижнюю поверхности, которые обладают избыточной поверхностной энергией на единицу площади.



Например, для ГЦК металлов на аморфных подложках (например, на окисленном Si) можно ожидать, что величина избыточной энергии поверхности и границы раздела минимальны для зерен с ориентацией (111).

В обоих случаях имеет место **аномальный рост зерен** (*abnormal grain growth*).

## Вторичный рост зерен



Если поверхностные энергии граничащих зерен существенно отличаются, то на этой границе рост зерна из-за образования канавок не прекращается.

В этом случае зерна с низкими значениями величина избыточной энергии поверхности и границы раздела могут расти за счет матрицы зерен с другими ориентациями, чей рост прекратился.

Этот режим роста называется *вторичным ростом зерен (secondary grain growth)*.

Прекращение роста зерен матрицы может быть обусловлено либо образованием канавок, либо присутствием преципитата. Вторичный рост зерен может приводить к поразительным примерам бимодального распределения зерен по размерам, когда зерна преимущественной ориентации достигают размеров, во много раз превышающих толщину пленки.