

Федеральное агентство по образованию
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

а

К.И.Смирнова

Тонкие пленки в микроэлектронике

Учебное пособие для студентов специальности
210104 «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Томск 2007

Федеральное агентство по образованию
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

К.И.Смирнова

Тонкие пленки в микроэлектронике

Учебное пособие для студентов специальности
210104 «Микроэлектроника и твердотельная электроника»

Томск 2007

Рецензент:
к.т.н., профессор кафедры физической электроники Данилина Т.И.

Смирнова К.И.
Тонкие пленки в микроэлектронике: Учебное пособие. – Томск: Томский
государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
2007. –с.

© Смирнова К.И., 2007
© Томский государственный университет систем
управления и радиоэлектроники, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	2
2. Зарождение и рост тонких пленок	2
2.1. Формирование молекулярного потока	3
2.2. Конденсация атомов	7
2.2.1. Адсорбция газов на подложке	7
2.2.2. Механизм конденсации пар – кристалл (П – К)	8
2.2.3. Механизм конденсации пар – жидкость – кристалл (П–Ж–К)	13
2.2.4. Влияние температуры подложки на механизм конденсации	14
2.3. Распределение сконденсированных атомов на подложке	17
2.4. Зародышеобразование в тонких пленках	18
2.4.1. Термодинамическая теория зародышеобразования	18
2.4.2. Статистическая теория зародышеобразования	27
2.5. Рост зародышей и формирование сплошных пленок	31
2.6. Влияние условий на подложке на процесс зародышеобразования и роста пленок	38
2.6.1. Влияние температуры подложки и плотности потока пара	38
2.6.2. Роль несовершенств подложки	39
2.6.3. Роль кинетической энергии конденсированных атомов	43
2.6.4. Влияние примесей на подложке	44
3. Проводящие пленки	46
3.1. Электропроводность сплошных пленок	46
3.1.1. Свойства сплошных проводящих пленок	46
3.1.2. Влияние толщины пленок на удельное сопротивление	48
3.2. Электропроводность островковых металлических пленок	57
3.2.1. Структура островковых пленок	57
3.2.2. Туннельный эффект островковых пленок	58
3.2.3. Влияние подложки на электропроводность островковых пленок	65
3.2.4. Термоэлектронная эмиссия островковых пленок	67
4. Резистивные пленки	71
4.1. Основные параметры резистивных пленок	71
4.2. Резистивные пленки металлов, сплавов и соединений	72
4.3. Композиции на основе металлов и диэлектриков	80
4.4. Композиции на основе пленок металлов и полупроводников	82
4.5. Механизм проводимости резистивных пленок	85
Литература	91

1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки металлов, диэлектриков и полупроводников находят широкое применение во многих областях техники и, прежде всего в микро- и нанозлектронике.

Физические процессы в тонких пленках протекает иначе, чем в массивных материалах. В результате пленочные элементы имеют характеристики, отличные от характеристик массивных образцов и позволяют наблюдать эффекты, не свойственные массивным образцам. Удельное сопротивление резистивных пленок значительно выше, а температурный коэффициент сопротивления может отличаться не только по величине, но и по знаку. В пленках нанометрового диапазона проявляются размерные и квантовые эффекты. Эти отличительные свойства определяются структурой пленки, которая формируется на этапах зарождения и роста пленок.

Второй раздел настоящего пособия посвящен рассмотрению процессов зарождения и роста пленок и влиянию условий на подложке на эти процессы. В остальных разделах пособия рассматриваются свойства пленок различного состава, которые отличают их от свойств массивных материалов.

Данное учебное пособие написано в соответствии с требованиями курса «Тонкие пленки в микроэлектронике», предусмотренного учебным планом специальности «Микроэлектроника и твердотельная электроника». Оно может быть также полезно студентам других специальностей связанным с использованием тонких пленок различных материалов.

2. ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ ТОНКИХ ПЛЕНОК

2.1. Формирование молекулярного потока

Известно, что свойства тонких пленок существенно отличаются от свойств массивного материала, особенно, если толщина пленки мала. Эти отличительные свойства пленок обусловлены спецификой ее структуры, которая является следствием особенностей процессов зарождения и роста пленок. Чаще всего тонкие пленки получают путем осаждения атомарного потока вещества на подложку атом за атомом. В качестве примера такого осаждения пленки является конденсация из ее паровой фазы. Эти условия обеспечиваются в методах термического испарения в вакууме и ионного распыления, используемых при получении пленок для целей микро – и нанoeлектроники.

Суть метода термического испарения состоит в том, что материал, из которого надо получить пленку, нагревается в вакууме до высокой температуры. Испарившиеся атомы в условиях высокого вакуума летят по прямолинейным траекториям, не испытывая столкновений. При ударе атомов испарившегося вещества о какую-либо поверхность, они конденсируются на ней, образуя пленку (рис.2.1).

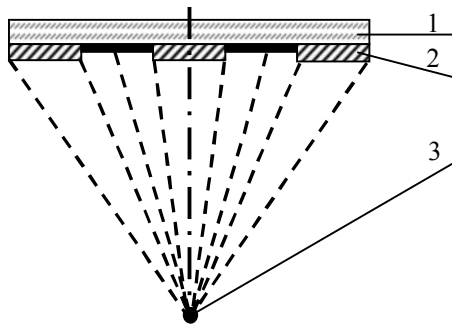


Рис. 2.1. Схема осаждения пленки термическим испарением:
1 – подложка; 2 – экран; 3 – испаряемое вещество.

Для обеспечения движения атомов испаряемого вещества без столкновений их средняя длина свободного пробега $\bar{\lambda}$ должна быть больше расстояния от испаряемого вещества до подложки. При давлении 10^{-2} Па средняя длина свободного пробега равна 50 см, что превышает реальное расстояние от испаряемого вещества до подложки (обычно не больше 20 см). Поэтому при термическом испарении в вакууме давление остаточных газов составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Нагрев вещества в вакууме осуществ-

ляется до температуры, при которой возрастающая с нагревом кинетическая энергия атомов и молекул вещества становится достаточной для отрыва от поверхности и распространения в окружающем пространстве. Это происходит при такой температуре, при которой давление собственных паров вещества превышает на несколько порядков давление остаточных газов. При этом атомарный поток распространяется прямолинейно и при столкновении с поверхностью испаряемые атомы и молекулы конденсируются на ней.

Процесс испарения осуществляется по обычной схеме: твердая фаза – жидкая фаза – газообразное состояние. Некоторые вещества (магний, кадмий, цинк и др.) переходят в газообразное состояние, минуя жидкую фазу. Такой процесс называется сублимацией.

Переход твердых тел или жидкостей в газообразное состояние называется испарением и может быть рассмотрен на основе положений термодинамики и кинетической теории газа. Особое значение имеет условие термодинамического равновесия, при котором два состояния вещества, например, конденсированная фаза (жидкость, твердое вещество) и ее пар, существуют при одной и той же температуре в контакте друг с другом без каких-либо изменений во времени. Это означает, что количество испаренного вещества должно быть равно количеству сконденсированного вещества за все время, пока поддерживается равновесие (состояние насыщения). При этих условиях твердые тела и жидкости характеризуются определенным давлением насыщенных паров ρ_s , которое зависит только от температуры для данного вещества. Из условия равновесия пар – твердое тело, пар – жидкость путем решения уравнений термодинамики получена зависимость давления насыщенного пара от температуры испарения T_u

$$\lg \rho_s = A - \frac{B}{T_u}, \quad (2.1)$$

где ρ_s - давление насыщенного пара, Па;

A и B – постоянные, характеризующие природу вещества, приведены в приложении 1 настоящего пособия.

Таким образом, чем выше температура испарения, тем больше давление насыщенного пара. Температуру, при которой давление насыщенного пара 1,33 Па, называют условной температурой испарения, и ее значения для разных веществ приведены в приложении 1.

При равновесных условиях поток частиц, испаряющихся с единицы поверхности за одну секунду, определяется выражением

$$Q_u = \frac{\alpha_u \rho_S}{(2\pi m k T_u)^{1/2}}, \quad (2.2)$$

где α_u - коэффициент испарения, который может принимать значения от 1 до 10^{-6} в зависимости от степени загрязнения поверхности;

ρ_S - давление насыщенного пара, Па, рассчитанное по уравнению 2.1;

m - масса атома испаряемого вещества в кг;

k - постоянная Больцмана, Дж/К;

T_u - температура, до которой нагрето вещество, К.

Количество вещества, достигающего поверхности подложки, будет зависеть от конфигурации испарителя и подложки.

Если подложка параллельна поверхности испарителя, то число атомов Q_{oc} , достигающих единицы поверхности подложки в единицу времени определяется выражением:

$$Q_{oc} = \frac{Q_u \cdot S_u}{\pi h^2} \cos \varphi, \quad (2.3)$$

Q_u - поток испаряемого вещества, $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$;

S_u - площадь испарителя, м^2 ;

h - расстояние от испарителя до подложки, м;

φ - угол между нормалью к поверхности испарителя и направлением потока \bar{n} испаряемого вещества (рис.2.2).

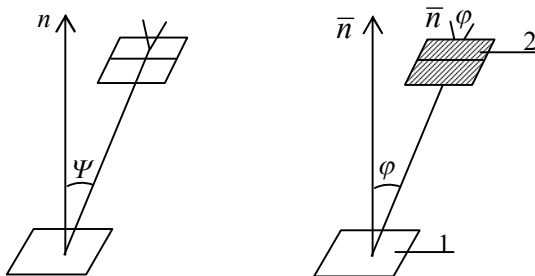


Рис. 2.2. Испарение вещества из поверхностного испарителя.

1. испаритель

2. подложка

В случае точечного испарителя, представляющего собой сферу площадью S_u , который испаряет вещество с одинаковой скоростью во всех направлениях, количество атомов осажденного вещества по аналогии определяется

$$Q_{oc} = \frac{Q_u \cdot S_u}{4\pi h^2} \cos \varphi \quad (2.4)$$

При формировании пленок ионным распылением осаждение атомов на подложку происходит в результате распыления мишени (катода) при бомбардировке ее быстрыми частицами (чаще положительными ионами) (рис.2.3).

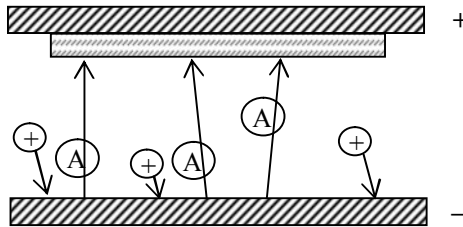


Рис. 2.3. Схема осаждения пленки ионным распылением:
+ - анод, -- катод.

Если энергия, получаемая атомом мишени при соударении с ионом, оказывается больше энергии связи в кристаллической решетке, атом отрывается от поверхности. Распыленные атомы, достигнув подложки, конденсируются на ней. Эффективность ионного распыления характеризуется коэффициентом распыления K_p , который равен числу атомов, распыляемых под воздействием одного иона. Зная величину коэффициента распыления, поток распыленных частиц с единицы площади мишени определяется

$$Q_p = \frac{jK_p}{e \cdot n}, \quad (2.5)$$

где Q_p – поток распыленных частиц, $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$;
 j – плотность ионного потока, $\text{А м}^{-2}\text{с}^{-1}$;
 e – заряд электрона, Кулон;
 n – кратность заряда иона.

Поток распыленных частиц, достигающих поверхности подложки зависит от конфигурации распылительной системы, и составляет 25-50%. Для дисковой мишени и круглой подложки, расположенных параллельно друг другу, получена следующая формула для потока осажденных частиц:

$$Q_{oc} = \frac{1}{2} Q_p \left\{ 1 + \frac{r_m^2 - h - r_n^2}{\left[r_m^4 + 2(h^2 - r_n^2)r_m^2 + (h^2 + r_n^2)^2 \right]^{1/2}} \right\}, \quad (2.6)$$

где r_m – радиус мишени;

r_n – радиус подложки;

h – расстояние от мишени до подложки.

При использовании термического испарения и ионного распыления на подложку поступают в основном нейтральные атомы, лишь при ионном распылении примерно 1% частиц заряжен. Энергия распыленных частиц определяется долей энергии, переданной ионом атому. Максимальная энергия, которая передается неподвижному атому ионом

$$E_{a_{\max}} = E_u \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}, \quad (2.7)$$

где $E_{a_{\max}}$ – максимальная энергия распыленной частицы;

E_u – энергия иона;

m_1 и m_2 – масса иона и распыленного атома соответственно.

Если эта энергия превышает энергию связи в кристаллической решетке, атом распыляется с энергией, составляющей порядка нескольких электрон-вольт.

Частицы, попадая на подложку, конденсируются на ней, образуя небольшие скопления, состоящие из нескольких атомов. Скопления по мере их роста переходят в зародыши, которые, разрастаясь, образуют сплошную пленку.

Изучению этапов зарождения и роста пленок посвящен настоящий раздел.

2.2. Конденсация атомов

2.2.1. Адсорбция газов на подложке

В основу теории конденсации положено представление Ленгмюра об адсорбции газов. На основании большой экспериментальной работы Ленгмюр установил, что между конденсацией атомов на подложке и последующим испарением нет непосредственной связи. Каждый атом может пребывать на поверхности тот или другой промежуток времени, учитывая который, можно определить среднее время пребывания на поверхности между моментами поступления и нового испарения. Это время называют средней продолжительностью жизни атома на поверхности τ_a и определяется

$$\tau_a = \tau_0 \exp(E_{dec} / kT_n) = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{dec}}{kT_n}\right) \quad (2.8)$$

где τ_0 - период собственных колебаний атома;

E_{dec} - энергия связи атома с поверхностью (теплота десорбции);

k - постоянная Больцмана;

T_n - температура подложки;

ν_0 - частота собственных колебаний атома, $\nu_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Конкретизируя идею конденсации атомов и термического равновесия из с подложкой, Ленгмюр отмечал, что при малом давлении вероятность конденсации нового атома вблизи первого (по его испарения) незначительна. При более высоких давлениях такое явление происходит довольно часто. Скорость испарения таких двойников будет значительно меньше, чем единичных атомов. Группы, состоящие из трех, четырех и т.д. атомов, еще более устойчивы.

Представления Ленгмюра относительно прилипания падающих частиц к поверхности более детально разработал Я.И.Френкель. Он рассматривал переход частиц из паровой фазы в твердую и приложил разработанную теорию к конденсации частиц из паровой фазы.

2.2.2. Механизм конденсации пар-кристалл (П-К)

Согласно теории Френкеля, атомы пучка, ударяясь о поверхность подложки, остаются на ней в течении некоторого времени τ_a , двигаясь по ней подобно двумерному газу, а затем могут вновь испариться с подложки. За время жизни атом проходит путь равный длине диффузионного пробега L_∂ . Длина диффузионного пробега определяется по формуле Эйнштейна

$$L_\partial = \sqrt{2D\tau_a}, \quad (2.9)$$

где D - коэффициент поверхностной диффузии, определяемый величиной постоянной решетки подложки a и энергией активации поверхностной диффузии E_{diff} :

$$D = a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{kT_n}\right) \quad (2.10)$$

При своем движении по поверхности адсорбированные атомы встречаются с другими адсорбированными атомами и образуют преимущественно группы из двух атомов димеры (дублеты). Так как процесс образования димеров связан с выделением энергии кристаллизации, то обратное испарение димеров затруднено, следовательно, происходит процесс

образования зародышей кристаллизации. Димеры имеют значительно большую продолжительность жизни на поверхности подложки. По аналогии средняя продолжительность жизни атомов, образовавших димер

$$\tau'_a = \tau'_0 \cdot \exp(E / kT_n), \quad (2.11)$$

где E – полная потенциальная энергия атома, связанного с соседним атомом энергией связи ΔE , равная сумме $E_{дес}$ и ΔE ;

τ'_0 - период колебания димера.

Если вероятность испарения одиночного атома

$$W = \frac{1}{\tau_a}, \quad (2.12)$$

то вероятность испарения димера

$$W' = \frac{1}{\tau'_a}, < W \quad (2.13)$$

Определить число образовавшихся димеров в двумерном паре, находящемся в равновесии с паровой газовой фазой из атомов того же сорта, можно, введя следующие предположения: 1) среднее число атомов на единице площади поверхности подложки N достаточно мало по сравнению с максимально возможным N_{max} из геометрических соображений; 2) на подложке учитывают только пары атомов – димеры, т.е. число соседних атомов в комплексе равно одному. Следовательно, адсорбированный слой рассматривается как двумерный пар, состоящий из двухатомных молекул, большая часть которых диссоциирована.

Эффективная площадь, занимаемая на подложке изолированным атомом

$$S_0 = \pi R_a^2, \quad (2.14)$$

где R_a – радиус действия атома.

Пусть на единичной площадке имеется еще один атом. Тогда вероятность того, что на эффективной площадке первого атома окажется второй, численно равна S_0 . Если имеем N атомов на единичной площадке, то эта вероятность увеличится соответственно в $(N-1)$ раз, т.е. будет равна $(N-1) S_0$. Это и есть вероятность образования димера. Теперь можно определить число димеров N_1 на единичной площадке

$$N_1 = N(N-1)S_0, \quad (2.15)$$

а количество одиночных атомов N_0 на этой же площадке

$$N_0 = N - N_1 = N[1 - (N-1)S_0]. \quad (2.16)$$

Следует отметить, что образование димеров не является результатом только случайного расположения атомов. В действительности между соседними атомами существует сила взаимного притяжения, благодаря которой атомы стремятся сблизить друг с другом и образовать димеры. Если бы между атомами действовали силы отталкивания с энергией взаимодействия ΔE , то для более точного определения числа двойников необходимо было бы ранее полученное значение N_I умножить на вероятность преодоления потенциального барьера высотой ΔE , равную $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_n}\right)$, так как с энергетической точки зрения в образовании двойников могла бы участвовать лишь $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_n}\right)$ доля атомов.

Поскольку на подложке между атомами действует сила притяжения, то потенциальная энергия их взаимодействия отрицательна ($-\Delta E$). Поэтому соответствующий весовой множитель Больцмана будет равен $\exp\left(\frac{\Delta E}{kT_n}\right)$. Тогда число димеров

$$N_1 = N(N-1)S_0 \exp(\Delta E / kT_n). \quad (2.17)$$

Приняв $N-1 \approx N$, получим окончательно

$$N_1 = N^2 S_0 \exp(\Delta E / kT_n) = N^2 S, \quad (2.18)$$

где $S = S_0 \exp(\Delta E / kT_n)$.

Число же одиночных атомов

$$N_0 = N - N_1 = N - N^2 S. \quad (2.19)$$

Изменение во времени числа адсорбированных атомов на подложке при плотности падающего потока Q запишется:

$$\frac{dN}{dt} = Q_{oc} - wN_0 - w'N_1, \quad (2.20)$$

где wN_0 - число испарившихся одиночных атомов;

$w'N_1$ - число испарившихся димеров.

Подставляя значения N_0 и N_1 , изменение во времени числа адсорбированных атомов примет вид

$$\frac{dN}{dt} = Q_{oc} - wN + (w - w')SN^2. \quad (2.21)$$

Обозначая $(w - w')S = \beta$ и учитывая, что $\beta \gg 0$, т.к. $w \gg w'$,

$$\frac{dN}{dt} = Q_{oc} - wN + \beta N^2, \quad (2.22)$$

где Q_{oc} , w и β - величины постоянные.

Получено неоднородное дифференциальное уравнение. При стационарном режиме конденсации $\frac{dN}{dt} = 0$ и тогда будем иметь квадратное уравнение

$$\beta N^2 - wN + Q_{oc} = 0 \quad (2.23)$$

у которого два решения

$$N = \frac{w \pm \sqrt{w^2 - 4\beta Q_{oc}}}{2\beta}. \quad (2.24)$$

Физический смысл имеет лишь второе решение, так как при $Q_{oc} = 0$ первое решение дает $N = w/\beta$ вместо $N = 0$.

Рассмотрим второе решение

$$N = \frac{w - \sqrt{w^2 - 4\beta Q_{oc}}}{2\beta}. \quad (2.25)$$

Оказывается и это решение не всегда имеет физический смысл. Если $w^2 - 4\beta Q_{oc} < 0$, то N - мнимое (комплексное) число, поэтому условие действительного корня, т.е. условие стационарного состояния адсорбированного слоя, имеет вид $w^2 - 4\beta Q_{oc} > 0$. Практически выполнение этих неравенств определяется плотностью потока пара Q_{oc} . Если

$Q_{oc} < \frac{w^2}{4\beta}$, то в случае стационарного режима N растет непрерывно, а до некоторого критического значения

$$N_{кр} = \frac{w}{2\beta}, \quad (2.26)$$

т.е. плотность адсорбированного слоя не растет, и конденсации не наблюдается. При $Q_{oc} < \frac{w^2}{4\beta}$ корни уравнения мнимые, т.е. стационарное состояние отсутствует, значит $\frac{dN}{dt} \neq 0$. Определим $\frac{dN}{dt}$. Для этого положим $Q_{oc} = \frac{w^2}{4\beta} + \Delta Q$, где $\Delta Q > 0$, тогда

$$\beta N^2 - wN + \frac{w^2}{4\beta} + \Delta Q = \beta \left(N^2 - \frac{w}{\beta} N + \frac{w^2}{4\beta} \right) + \Delta Q = \beta \left(N - \frac{w}{2\beta} \right)^2 + \Delta Q > 0 \quad (2.27)$$

т.к. $\beta > 0$ и $\Delta Q > 0$.

Следовательно, $\frac{dN}{dt}$ существенно положительная величина, т.е. N растет непрерывно.

Отсюда переходим к следующему важному выводу: если скорость поступления атомов на единицу площади поверхности превосходит

$Q_{кр} = \frac{w^2}{4\beta}$, то стационарное состояние многоатомного слоя оказывается невозможным. Плотность его непрерывно растет, и наблюдается явление осаждения атомов, т.е. образование пленки. Определим значение $Q_{кр}$

$$Q_{кр} = \frac{w^2}{4\beta} = \frac{w^2}{4(w-w')S} = \frac{1}{4r_a^2 \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r'_a} \right) S} \quad (2.28)$$

Так как $\frac{1}{r'_a} \ll \frac{1}{r_a}$, то

$$Q_{кр} = \frac{1}{4r_a S} = \frac{v_0}{4S_0} \exp\left(-\frac{E_{dec} + \Delta E}{kT_n}\right). \quad (2.29)$$

Следовательно, критическая плотность потока пара, поступающего на подложку, связана с критической температурой ее поверхности экспоненциальным законом. Однако следует заметить, что как показали эксперименты, экспоненциальная зависимость $Q_{кр}$ от температуры подтверждается, но хорошего количественного согласия теории с экспериментом нет.

Это объясняется, по-видимому, тем, что теория Френкеля учитывает только образование димеров, не принимая во внимание образование тройников, и т.д. Кроме того, с началом конденсации, которое требует больших пре-
 ссыщений, $Q_{кр}$ убывает, т.е. дальнейший процесс конденсации возможен при меньших потоках и более высоких температурах.

Рассмотренный Френкелем механизм конденсации, при котором димеры являются центрами кристаллизации, получил в литературе название механизма конденсации пар-кристалл.

Основные результаты теории Френкеля:

1) частицы молекулярного пучка, сталкиваясь на поверхности подложки, остаются на ней в течение некоторого среднего времени (времени жизни) r_a , образуя двумерный пар;

2) этот двумерный пар состоит в основном из одиночных атомов и димеров;

3) r_a связано экспоненциальным законом с T_n ;

4) Критическая плотность потока пара, поступающего на подложку, также экспоненциально зависит от температуры подложки.

Помимо образования на подложке из пара твердой фазы было установлено, что пар, попадая на подложку, превращается в жидкую фазу, которая затем кристаллизуется. В связи с этим был разработан еще один механизм конденсации.

2.2.3. Механизм конденсации пар – жидкость – кристалл (П-Ж-К)

Механизм конденсации пар – жидкость – кристалл был предложен и детально разработан Семеновым Н.Н. Он рассматривал оседающие и мигрирующие по подложке атомы как двумерный пар, переходящий при «насыщении» в двумерную жидкость, которая в дальнейшем кристаллизуется. Состояние этого двумерного пара описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{\psi}{S_{\text{мол}}^2} \right) (S_{\text{мол}} - S'_{\text{мол}}) = RT_n \quad (2.30)$$

где P – давление пара;

$S_{\text{мол}}$ – площадь, занимаемая на поверхности молекул пара;

$S'_{\text{мол}}$ – собственная площадь моля пара;

ψ – некоторая постоянная;

T_n – температура подложки;

R – универсальная газовая постоянная.

Согласно теории Семенова, критическое давление $P_{кр}$, ниже которого на поверхности имеется лишь двумерный газ, а выше – двумерная жидкость, покрывающая поверхность сплошным мономолекулярным слоем, связано с температурой подложки экспоненциальной зависимостью

$$P_{кр} = C \exp\left(-\frac{E_{дес} + \Delta E}{kT_n}\right) \quad (2.30)$$

где C – некоторая постоянная.

Из этой теории вытекает существование критической температуры $T_{n_{кр}}$, выше которой поток пара, ударяясь о поверхность подложки не конденсируется на ней, а при $T_n < T_{n_{кр}}$ происходит полная конденсация.

Анализ уравнений (2.29) и (2.31) показывает, что основным параметром, определяющим поведение атомов на подложке, является температура подложки T_n . Поэтому исследованию зависимости параметров конденсации от температуры подложки является предметом большого числа экспериментальных работ.

2.2.4. Влияние температуры подложки на механизм конденсации

Экспериментальному исследованию механизма конденсации металлов в вакууме посвящена серия работ Л.С.Палатника с сотрудниками [1]. Наблюдения процесса конденсации в световом и электронном микроскопах подтвердили существование двух механизмов конденсации пар-жидкость-кристалл и пар-кристалл. Форма зародышей, наблюдаемых в оптическом или электронном микроскопах, в зависимости от механизма была в виде микрокристалликов и микрокапелек. Впервые при конденсации пленок висмута была обнаружена характерная температура, при которой резко изменялись структура и физические свойства пленок. На подложке с градиентом температуры при переходе через $T_n=370$ К в сторону повышения температуры оптическая плотность полупрозрачных пленок висмута уменьшается в 4,5 раза. При температуре ниже T_n пленка хорошо отражает свет, а при температуре выше T_n – пленка матовая. Если конденсация производилась на вертикальную или наклонную подложку, то при этих температурах обнаруживались потеки, что свидетельствовало о жидкотекучести частиц. Эти изменения, происходящие в пленке, проявляются и в изменении структуры пленок. Электронно-микроскопические исследования пленок показали, что пленки, осажденные при температуре ниже 370 К состоят из ограниченных плоских кристалликов размером 20-30 нм, а при температуре выше 370 К пленка образуется из сферических частиц меньшего размера. Установлено, что жидкое состояние наблюдается при конденсации на подложке, температура которой T_n значительно ниже тем-

пературы плавления конденсируемого вещества $T_{пл}$. Л.С.Палатником и Ю.Ф.Комником [1] проведено сравнение фазовых диаграмм висмута в массивном состоянии и висмута на этапе конденсации (рис.2.4). Диаграмма построена в координатах lgP и T_n , где P – давление пара молекулярного пучка висмута, а T_n – температура подложки.

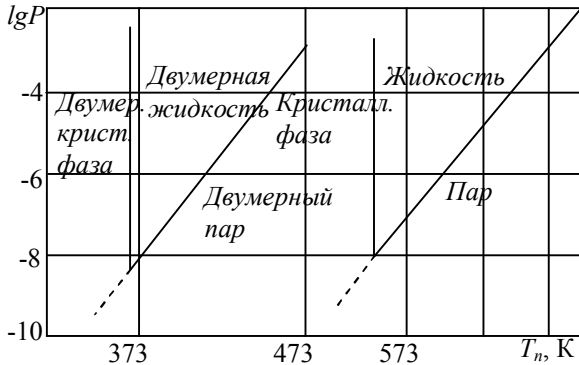


Рис.2.4. Фазовая диаграмма равновесных состояний висмута

Правая диаграмма для массивного висмута соответствует тому, что температура плавления висмута $T_{пл}=544$ К. При температуре ниже 544 К висмут находится в твердом состоянии, а при температуре выше 544 К – жидкость или пар. Исследуя конденсацию висмута на изотропной подложке (стекло), была получена диаграмма, представленная в левой части графика. Её можно рассматривать как двумерный аналог диаграммы равновесных состояний массивного висмута. В соответствии с этим на ней указаны области двумерного пара, адсорбированного подложкой, двумерной жидкости, которая затем стягивается в объемные капли, и двумерной кристаллической фазы, из которой образуются зародыши трехмерных кристаллов. Как видно из диаграммы переход конденсируемой фазы из твердого состояния в состояние пар-жидкость наблюдается при температуре примерно 363 К, что составляет $2/3 T_{пл}$, то есть гораздо ниже температуры плавления. Эту температуру можно считать, как температуру перехода от механизма конденсации пар-кристалл к механизму пар-жидкость-кристалл и в дальнейшем будем ее обозначать буквой Q_1 . Такая же критическая температура для олова и свинца равна соответственно 348 К и 413 К, что тоже близко к значению $2/3 T_{пл}$ для этих металлов. Это особенно справедливо при конденсации на аморфной подложке. Для кристаллических подложек эта температура несколько выше, но она всегда ниже $T_{пл}$ на десятки и сотни градусов.

Обобщая результаты электроннографических и электронномикроскопических исследований, дано [2] следующее определение механизмов конденсации.

ПК – механизм предполагает, что уже первые частицы конденсированной фазы, которые удается наблюдать в электронном микроскопе, обладают кристаллическим строением, причем в процессе дальнейшего роста конденсата наблюдается только кристаллическое строение.

ПЖ(К) – 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.

Есть предположение о существовании еще одной критической температуры подложки Q_2 , равной $1/3 T_{пл}$. При температурах выше Q_2 конденсация осуществляется по ПК – механизму, а при температурах ниже Q_2 действует ПЖ – механизм. При этом ПЖ – механизм в низкотемпературном интервале конденсации ($T_n < Q_2$) приводит к образованию метастабильных кристаллических и аморфных пленок, которые можно рассматривать как переохлажденную жидкость. Этот механизм конденсации можно записать в Виле ПЖ(А), где А – аморфная фаза. Существование механизма ПЖ(А) наблюдалось на пленках сурьмы, кобальта, сплавов и полупроводниковых соединений и обусловлено низкой миграционной способностью атомов на подложке при низкой температуре, а также сложным типом сил связи в решетке. На рис.2.5 показано распределение механизмов конденсации на температурной шкале.

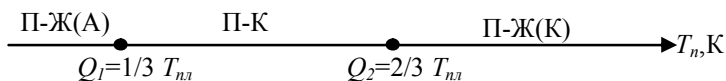


Рис.2.5. Распределение механизмов конденсации на температурной шкале.

При конденсации пленок на монокристаллической подложке интервал температур $Q_1 - Q_2$, где имеет место ПК – механизм, расширяется. Приведенное рассмотрение механизмов конденсации относится к начальной стадии. На последующих стадиях зародыши и капельки жидкости фазы неустойчивы и переходят в кристаллические образования. От первоначального ПЖ – механизма в массивном конденсате остается след в виде различных признаков субструктурной неравновесности.

2.3. Распределение сконденсированных атомов на подложке

Перемещение адсорбированных частиц по поверхности определяется потенциальным полем подложки и осуществляется скачками через потенциальные барьеры. Поверхностная подвижность адсорбированных частиц должна способствовать равномерному их распределению. Вместе с тем между адсорбированными частицами всегда возникает взаимодействие так как, по крайней мере, имеется поляризационное притяжение, которое обуславливает собирание адсорбированных частиц в группы. Образуются скопления адсорбированных частиц. Обе вышеуказанные тенденции, действующие противоположно, определяют в каждом конкретном случае степень неравномерности (пятнистости) покрытия подложки адсорбированными частицами. Взаимодействуя с потенциальным полем подложки, атомы закрепляются в наиболее глубоких потенциальных минимумах. Увеличение числа осажденных атомов приводит к образованию скоплений, в которых атомы располагаются на расстояниях кратных периоду решетки подложки. При этом в зависимости от соотношения сил взаимодействия между адсорбированными атомами и их взаимодействия с атомами подложки размеры скоплений могут быть различными. При слабом взаимодействии между атомами в скоплении возникают группы больших размеров, в предельном случае приводящие к образованию монокристаллов. В противном случае, когда взаимодействие между адсорбированными атомами более сильное, чем их связь с атомами подложки, образуются мелкие скопления, которые затем переходят в зародыши.

Основным условием образования зародыша является наличие скопления определенного размера. При данной температуре подложки и концентрации адсорбированных атомов существует такое скопление их, добавление к которому еще одного атома вызывает их стягивание, спонтанное превращение в зародыш. Такое поведение вызвано конкурирующим взаимодействием адсорбированных атомов друг с другом и с подложкой. Силы связи адсорбированных атомов с подложкой стремятся удержать их в скоплении, в то время как силы взаимодействия между атомами, образующими скопление, стремятся собрать их в кристаллическую решетку с межатомными расстояниями, характерными для структуры данного материала. По мере числа атомов в скоплении увеличивается суммарная сила, стремящаяся стянуть скопление в зародыш. Уменьшение расстояний между атомами повышает силы взаимодействия, что приводит к лавинообразному развитию процесса стягивания скопления и мгновенному образованию зародыша. Таким образом, первым условием образования зародыша является наличие скопления определенного размера, называемого критическим, начиная с которого происходит развитие процесса зародышеобра-

зования. Зародыш критического размера может образоваться: а) в паровой фазе; б) на подложке, когда зародыш докритического размера, падая на подложку, сталкивается в адатомами, образуя зародыш закритического размера; в) за счет поверхностной диффузии адатомов на подложке.

Возникший критический зародыш является неустойчивым образованием, поскольку отрыв хотя бы одного атома приводит к распаду зародыша, а добавление к нему атомов приводит к дальнейшему росту и упрочнение его.

Процесс зародышеобразования описывается двумя основными теориями, основанными на капиллярной и атомной моделях, которые отличаются друг от друга в подходе к вычислению энергии образования зародышей. Эти теории получили название термодинамической и статистической соответственно.

2.4. Зародышеобразование в тонких пленках

2.4.1. Термодинамическая теория зародышеобразования

Термодинамическая теория зародышеобразования основана на классической капиллярной модели гомогенного образования зародышей из паровой фазы. Основоположниками этой теории являются Фольмер, Хирс и Паунд [2]. В основе теории лежат следующие положения: а) система, содержащая критические зародыши, должна обладать минимальной свободной энергией; б) скопления докритической величины неустойчивы. Лишь при размере выше критического вероятность роста становится много больше вероятности распада; в) при вычислении параметров зародышеобразования используются макроскопические термодинамические величины; г) форма зародыша в процессе роста принимается неизменной.

Зародыши на подложке могут иметь форму сферического купола, диска, многогранника. Установлено, что зависимость параметров зародышеобразования от ряда условий носит одинаковый качественный характер независимо от формы зародыша. Поэтому для оценки параметров зародышеобразования форма зародыша принимается в виде сферического купола, так как она наиболее удобна для математического анализа. Рассмотрим основные параметры, характеризующие процесс зародышеобразования по термодинамической теории.

Согласно классической капиллярной модели основным условием образования конденсированной фазы из пересыщенного пара являются положительные флуктуации свободной энергии.

Свободная энергия образования куполообразного зародыша.

Изменение свободной энергии при образовании куполообразного зародыша (рис.2.6) по сравнению со свободной энергией его диссоциации в паровую фазу определяется изменением поверхностной и объемной свободной энергии

$$G_i = G_s + G_v \quad (2.32)$$

где G_i – изменение свободной энергии образования зародыша i – го размера (состоящего из атомов);

G_s – изменение свободной поверхностной энергии;

G_v – изменение свободной объемной энергии.

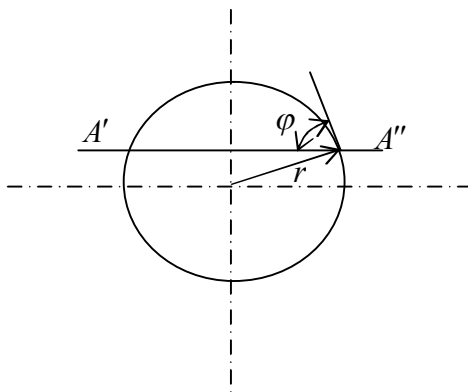


Рис.2.6. Зародыш в форме сферического купола.

Свободная поверхностная энергия представляет собой работу, которая необходима, чтобы изменить площадь поверхности между двумя фазами. Если через g обозначить удельную поверхностную работу, которую надо совершить, чтобы изменить площадь поверхности на единицу, тогда в зависимости от взаимодействующих компонент можно записать:

g_{cx} – удельная свободная поверхностная энергия на границе конденсат-подложка;

g_{cv} – удельная свободная поверхностная энергия на границе конденсат-пар;

g_{xv} – удельная свободная поверхностная энергия на границе подложка-пар.

Равновесный краевой угол смачивания φ согласно основным положениям термодинамической теории связан с g следующим соотношением:

$$g_{cx} + g_{cv} \cdot \cos \varphi = g_{xv} \quad (2.33)$$

Учитывая площадь границ раздела фаз, изменение свободной поверхностной энергии определится

$$G_s = \pi r^2 g_{cv} (2 - 3 \cos \varphi + \cos^3 \varphi) = 4\pi r^2 f(\varphi) g_{cv} \quad (2.34)$$

где r – радиус сферического куполообразного зародыша;

$$f(\varphi) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \varphi + \cos^3 \varphi) - \text{геометрический фактор, определяемый краевым углом смачивания } \varphi .$$

При $\varphi = 0$ происходит полное смачивание, $f(\varphi) = 0$, следовательно $G_s = 0$, каждый адсорбированный атом является центром зародышеобразования. При $\varphi = \pi$ на поверхности, которая не смачивается, образуются сферические зародыши. При этом $f(\varphi) = 1$, изменение свободной поверхностной энергии максимально $G_s^{\max} = 4\pi r^2 g_{cv}$, зародыш образуется из пересыщенного пара, когда подложка обладает ничтожной каталитической способностью.

Таким образом, при изменении угла φ изменяется форма зародыша от плоского до сферы, а геометрический фактор (рис.2.7) корректирует свободную энергию образования зародыша.

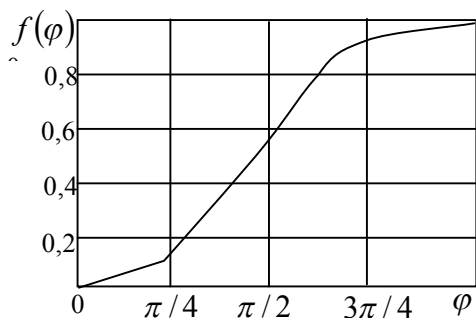


Рис.2.7. Зависимость геометрического фактора от краевого угла смачивания φ .

Изменение свободной объемной энергии представляет собой работу которая необходима для изменения объема новой фазы. Объемная составляющая свободной энергии образования зародыши имеет ту же закономерность изменения в зависимости от угла φ . Она минимальна при $\varphi = 0$ и максимальна при $\varphi = \pi$.

Формализовав подход к определению G_s , построим ее математическое выражение подобно свободной поверхностной энергии. По аналогии можно записать

$$G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 f(\varphi) \Delta G_v, \quad (2.35)$$

где $\frac{4}{3} \pi r^3$ - объем сферического зародыша;

$f(\varphi)$ - геометрический фактор, который корректирует форму зародыша;

ΔG_v - удельная объемная энергия, то есть работа, которую надо затратить на изменение объема новой фазы на единицу.

С другой стороны объемную энергию модно рассматривать, как произведение объема конденсированной фазы V на уменьшение давления пара Δp :

$$G_v = V \cdot \Delta p, \quad (2.36)$$

и тогда удельную объемную энергию можно представить как энергию, затрачиваемую на изотермическое сжатие пара:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V_m} \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \quad (2.37)$$

где V_m - объем моля конденсированной фазы;

p_r - давление пара над капелькой с радиусом кривизны;

p_∞ - равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости.

Зная значение поверхностной и объемной свободных энергий, можно выразить изменение свободной энергии при образовании зародыша i - того размера в виде алгебраической суммы G_s и G_v , учитывая отрицательное значение объемной свободной энергии ($\Delta G_v > 0$):

$$G_i = 4\pi r^2 f(\varphi) g_{cv} + \frac{4}{3} \pi r^3 f(\varphi) \Delta G_v \quad (2.38)$$

Критический зародыш

Если построить зависимость изменения свободной энергии образования зародышей G_i от их радиуса, то на кривой имеется максимум (рис.2.8). На рисунке показаны изменения поверхностной и объемной свободных энергий при зарождении. Для образования поверхности работа должна быть совершена над системой, а при образовании объема работу выполняет система. Когда радиус зародыша меньше критического, изменение свободной энергии положительно (работу необходимо затратить) и поэтому система неустойчива. Образование зародышей больше критического энергетически выгодно, поскольку оно сопровождается отрицательным изменением свободной энергии. Значение радиуса критического зародыша можно определить по максимуму кривой

$$\frac{DG_i}{Dr} = 4\pi f(\varphi)g_{cv} \cdot 2r + \frac{4}{3}\pi f(\varphi)\Delta G_v 3r^2 = 0 \quad r_k = -\frac{2g_{cv}}{\Delta G_v} \quad (2.39)$$

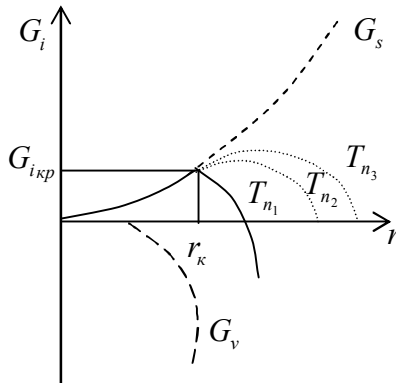


Рис.2.8. Зависимость изменения свободной энергии образования зародышей от их радиуса

Формула (2.39) дает обычно значение r_k порядка 1 нм. Изменение свободной энергии, сопровождающее критического зародыша, определяют, подставляя в (2.38) значение r_{kp}

$$G_{i_{kp}} = \frac{16\pi g_{cv}^3 f(\varphi)}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.40)$$

Данные выражения получены для одного изолированного зародыша. Полная свободная энергия системы подложка – адсорбат складывается из

суммы произведений числа агрегатов разных размеров n_i на соответствующие энергии их образования G_i и энтропийного члена, обусловленного распределением этих агрегатов по n_0 позициям на единичной площадке

$$G = \sum_i n_i G_i - T_n S_{\text{смеш}}, \quad (2.41)$$

где $S_{\text{смеш}}$ - энтропия смешивания, которая, согласно статистике Ферми-Дирака, определяется

$$S_{\text{смеш}} = -k \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{n_0}, \quad (2.42)$$

где k - постоянная Больцмана.

Условие минимума свободной энергии системы $\frac{DG_i}{Dn_i} = 0$ позволяет получить критическое значение концентрации зародышей на подложке

$$n_{i_k} = n_0 \exp\left(-G_{i_{kp}} / kT_n\right) \quad (2.43)$$

которое является равновесной критической концентрацией.

Скорость зародышеобразования

Скорость зародышеобразования, определяемая как число зародышей, образующихся на единице площади подложки в единицу времени, можно рассчитать, используя формулу Фольмера

$$j = n_{i_k} w_k \quad (2.44)$$

где j - скорость зародышеобразования;

n_{i_k} - равновесная концентрация зародышей;

w_k - частота их образования.

Смысл параметров n_{i_k} и w_k зависит от конкретного характера процесса образования зародышей.

Практически независимо от того, образуется ли зародыш в паровой фазе, или за счет соединения агрегатов, выпадающих из пара, с ранее адсорбированными атомами, или за счет поверхностной диффузии, значение n_{i_k} с большой степенью точности можно принять равным значению, определяемому выражением (2.43). Значение w_k в каждом случае вычисляется по-разному. Поскольку при молекулярном механизме роста пленок из пара определяющими элементарными процессами являются адсорбция и диф-

фузия, следует принять, что наиболее приемлемым является образование зародышей за счет поверхностной диффузии.

Атомы диффундируя по подложке, присоединяются к скоплению, образуя зародыш. Если через N_{ad}^k обозначить число атомов, способных присоединиться к зародышу через один диффузионный перескок, то частота образования критического зародыша w_k будет равна

$$w_k = N_{ad}^k \cdot v_\partial, \quad (2.45)$$

где v_∂ - частота перескока атомов при диффузии.

Все атомы N_{ad}^k , которые могут присоединиться к зародышу за один диффузионный перескок, размещаются на площади кольца (рис.2.9), окружающего зародыш, шириной равной расстоянию между двумя диффузионными перескоками, то есть равной величине постоянной решетки подложки a . Тогда N_{ad}^k вычисляется по формуле:

$$N_{ad}^k = n_1 a 2\pi r_k \sin \varphi, \quad (2.46)$$

где n_1 - истинная концентрация атомов на подложке.

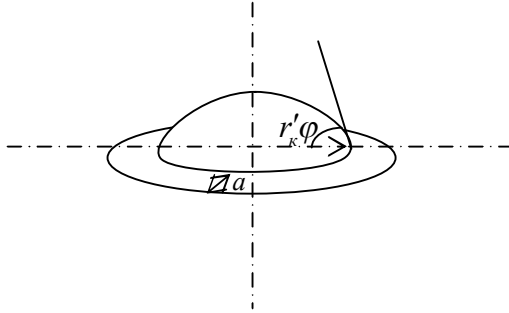


Рис.2.9. Куполообразный зародыш

Частота диффузионного перескока v_∂ определяется выражением

$$v_\partial = v_0 \exp(-E_{diff} / kT_n), \quad (2.47)$$

где v_0 - частота собственных колебаний атома;

E_{diff} - энергия активации поверхностной диффузии;

k - постоянная Больцмана;

T_n - температура подложки.

Для окончательного определения частоты образования критического зародыша следует определить концентрацию атомов в адсорбированном слое n_1 . В рамках термодинамической теории процесс конденсации рассматривается как равновесный, т.е. плотность потока падающих частиц на подложку равна плотности потока испаренных частиц с подложки.

Концентрация адсорбированных атомов определяется временем жизни атома на подложке

$$n_1 = Q_{oc} \tau_a = \frac{Q_{oc}}{v_0} \exp\left(\frac{E_{dec}}{kT_n}\right), \quad (2.48)$$

где Q_{oc} – поток частиц, осаждаемых на подложку, который может быть рассчитан по уравнениям (2.3), (2.4), (2.6) в зависимости от условий формирования молекулярного потока осаждаемых частиц.

Плотность падающего потока Q_{oc} иногда удобно выразить через давление паров в области конденсации, так как этот параметр может быть непосредственно измерен. Как следует из кинетической теории газов давление p определяется:

$$p = nkT, \quad (2.49)$$

где n – концентрация частиц в объеме;

k – постоянная Больцмана;

T – температура окружающей среды.

Согласно распределению Максвелла, из всех молекул n в единице объема поток частиц q , который падает на единичную площадку определяется

$$q = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (2.50)$$

где m – масса атома осаждаемого вещества.

Это число молекул q равно падающему на подложку частиц Q_{oc} , следовательно

$$Q_{oc} = \frac{p}{kT} \left(\frac{kT_n}{2\pi m} \right)^{1/2} = p(2\pi mkT_n)^{-1/2} \quad (2.51)$$

Используя это выражение, значение концентрации адсорбированных частиц определится

$$n_1 = p \cdot (2\pi mkT_n) \tau_0 \exp\left(\frac{E_{dec}}{kT_n}\right) \quad (2.52)$$

Учитывая выражения (2.43), (2.44), (2.45), (2.46), (2.47), (2.48), (2.52) получены два уравнения для расчета скорости зародышеобразования в равновесных условиях

$$j = Q_{oc} a 2\pi r_{\kappa} \sin \varphi \cdot n_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{dec} - E_{ou\phi} - G_{ik}}{kT_n}\right) \quad (2.53)$$

$$j = pa 2\pi r_{\kappa} \sin \varphi (2\pi m k T_n)^{-1/2} n_0 \exp\left(\frac{E_{dec} - E_{ou\phi} - G_{ik}}{kT_n}\right) \quad (2.54)$$

Для учета равновесных условий Я.Б. Зельдовичем введена поправка на неравновесность (фактор Зельдовича)

$$Z = \frac{G_{ik}}{3\pi k T_n i_k^2} \quad (2.55)$$

где i_k - число атомов в критическом зародыше. Обычно фактор Зельдовича имеет величину порядка $10^{-2} - 10^{-1}$.

С учетом фактора Зельдовича формула Фольмера (2.44) приобретает вид

$$j = Z \cdot n_{ik} \cdot w_k \quad (2.56)$$

то есть в выражения (2.53) и (2.54) фактор Зельдовича вводится как коэффициент пропорциональности. Полученные выражения (2.53) и (2.54) могут быть использованы для непосредственного определения скорости зародышеобразования в различных динамических условиях.

Анализ полученных результатов показал достаточно хорошее качественное совпадение теории и эксперимента, хотя и были использованы макроскопические величины и термодинамические понятия применительно к зародышам, состоящим из нескольких атомов.

Использование термодинамических методов позволило решить ряд задач, связанных с выяснением механизма образования и роста тонких пленок. На основании этой теории определены скорость зародышеобразования, зависимость радиуса критического зародыша от величины пересыщения, выведено условие перехода от слоистого роста пленки к трехмерному. Установлены некоторые закономерности ориентированного нарастания пленок, например, зависимость скорости образования зародышей от их ориентации. Однако термодинамическая теория не может объяснить существование температуры, с которой начинается ориентированный рост пленок. Кроме того, из термодинамической теории следует существование очень высокого энергетического барьера для образования изолированных зародышей.

В связи с этим были сделаны попытки преодолеть указанные затруднения, используя методы статистической механики фазовых переходов.

2.4.2. Статистическая теория зародышеобразования

Задачей статистической теории зародышеобразования является описание зарождения и роста пленок на основании известных характеристик межатомного взаимодействия. Статистическая теория так же, как и термодинамическая рассматривает систему с малым отклонением от равновесного состояния. Статистическую теорию образования зародышей, состоящих всего из нескольких атомов, предложили Уолтон и Родин [3]. Вместо свободных энергий авторы этой теории вводят статистические суммы и потенциальные энергии и методами статистической физики рассматривают рост устойчивости зародыша по мере присоединения одиночных атомов. Используя методы статистической механики, Уолтон и Родин получили уравнение для скорости образования зародышей, состоящих из i атомов

$$j = Qn_0 a^2 \left(\frac{Q}{n_0 v_0} \right)^{ik} \exp \left\{ \left[(ik + 1)E_{dec} - E_{diff} + E_{ik} \right] / kT_n \right\} \quad (2.57)$$

где Q – плотность потока пара;

n_0 - число равновесных позиций на подложке, где могут разместиться зародыши;

a – длина диффузионного перескока;

i_k - число атомов в зародыше;

v_0 - частота собственных колебаний адсорбированного атома;

E_{dec} - энергия связи атома с подложкой;

E_{diff} - энергия активация поверхностной диффузии;

E_{ik} - энергия диссоциации критического зародыша.

В уравнении (2.57) имеются два параметра i_k и E_{ik} , которые отсутствуют в выражениях (2.53) и (2.54) для скорости зародышеобразования, определяемой по термодинамической теории. Однако для малоатомных групп возможен непосредственный подсчет энергии связи для всех конфигураций, которые могут быть образованы из i – атомов.

При предельно высоких пересыщениях число атомов в зародыше $i_k=1$, $E_{ik}=0$, выражение для скорости зародышеобразования будет иметь вид

$$j_1 = Qn_0a^2 \left(\frac{Q}{n_0v_0} \right) \exp \left[\frac{(2E_{dec} - E_{оиф})}{kT_{n_1}} \right] \quad (2.58)$$

Степень пересыщения можно изменять двумя путями: 1) изменяя давление паров, тем самым, изменяя плотность потока пара Q и скорость поступления атомов на подложку; 2) изменяя температуру подложки T_n . При этом высоким степеням пересыщения соответствуют низкие температуры подложки.

Если выбрать второй путь и для изменения пересыщения изменять температуру, то для случая образования зародыша из одного атома при некотором $Q=const$ температура подложки T_{n1} . В этом случае описывается выражением (2.58) и присоединение к критическому зародышу еще одного атома создает стабильную конфигурацию, которая имеет большую вероятность роста, чем вероятность распада, т.е. зародыш будет скорее расти, чем распасться на два единичных атома $W_{рост}^2 > W_{расп}^2$, где W^2 - вероятность роста и распада групп из двух атомов. Следовательно, выражение (2.58) определяет скорость образования пар атомов.

С уменьшением пересыщения (т.е. с повышением температуры подложки) выражение (2.58) перестает удовлетворять. Это будет на стадии, когда вероятность распада становится равной вероятности роста $W_{рост}^2 = W_{расп}^2$. При этой температуре $T_n = T_{n2}$ критическим становится зародыш из двух атомов $i_k=2$ и скорость зародышеобразования описывается соотношением

$$j_2 = Qn_0a^2 \left(\frac{Q}{n_0v_0} \right)^2 \exp \left[\frac{(3E_{dec} - E_{оиф} + E_{2k})}{kT_{n_2}} \right] \quad (2.59)$$

Добавление единичного атома к паре атомов приводит к образованию группы большей устойчивости, которая с большей вероятностью растет, чем распадается, т.е. $W_{рост}^3 > W_{расп}^3$. Когда конфигурация из трех атомов становится критическим зародышем, то

$$j_3 = Qn_0a^2 \left(\frac{Q}{n_0v_0} \right)^3 \exp \left[\frac{(4E_{dec} - E_{оиф} + E_{3k})}{kT_{n_3}} \right] \quad (2.60)$$

Присоединение одного атома к агрегату из трех атомов приводит к совокупности, которая имеет тенденцию к росту. Дальнейшее уменьшение пересыщения за счет повышения температуры делают ее неустойчивой и т.д.

В двумерном случае можно дать схематические модели критических зародышей для только что рассмотренных ситуаций, которые представлены на рис.2.10. Когда наименьшее стабильное скопление состоит из трех атомов, появляется возможность говорить об ориентации зародыша на подложке. Для осадка металла с кубической гранцентрированной решеткой можно сказать, что при конфигурации из трех атомов плоскость (111) параллельна поверхности подложки, для конфигурации из четырех атомов плоскость зародыша (100) параллельна плоскости подложки. Следовательно, можно утверждать, что уравнение (2.59) описывает процесс зародышеобразования с ориентацией (111), а уравнение (2.60) – с ориентацией (100).

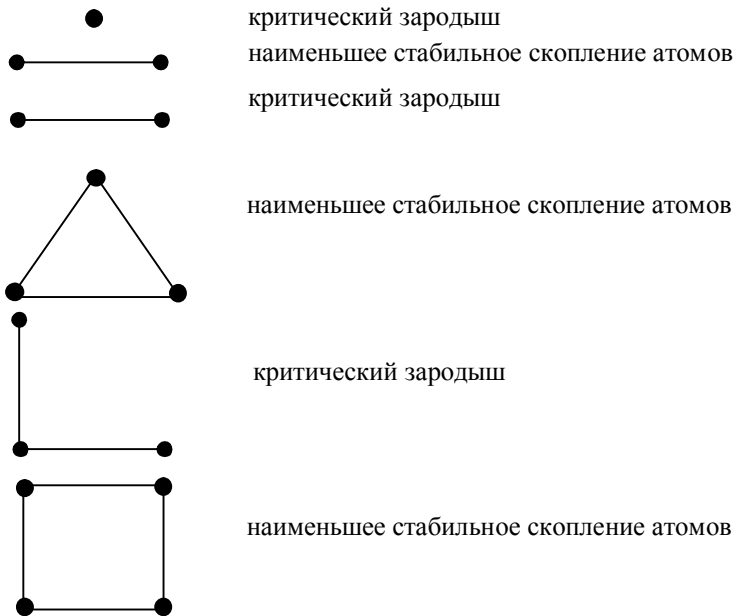


Рис.2.10. Схематические модели двумерных критических зародышей и соответствующих стабильных скоплений атомов.

Теория Уолтона-Родина позволяет вычислить значение температуры, при которой начинается ориентированный рост пленок (температуру эпитаксии), и температуры перехода от одной ориентации к другой. Приравняв правые части уравнений (2.58) и (2.59), получим выражение для температуры начало ориентированного роста

$$T_{n_{1-2}} = -\frac{E_{dec} + E_{2к}}{k \ln \frac{Q}{n_0 V_0}} \quad (2.61)$$

По аналогии можно определить температуру перехода от ориентации (111) к ориентации (100), приравняв выражения (2.59) и (2.60)

$$T_{n_{2-3}} = -\frac{E_{dec} - E_{2к} + E_{3к}}{k \ln \frac{Q}{n_0 V_0}} \quad (2.62)$$

Экспериментально исследовалась зависимость скорости зародышеобразования от температуры подложки для пленок серебра, осажденных в сверхвысоком вакууме на скол каменной соли. Зависимость $\ln j$ от $1/T_n$ наклона. В области высоких температур пленка ориентируется в плоскость (100) и ход зависимости описывается выражением (2.60). В области низких температур никакой преимущественной ориентации в слое не обнаружилось и можно предположить, что в этой области критический зародыш состоит из одного атома.

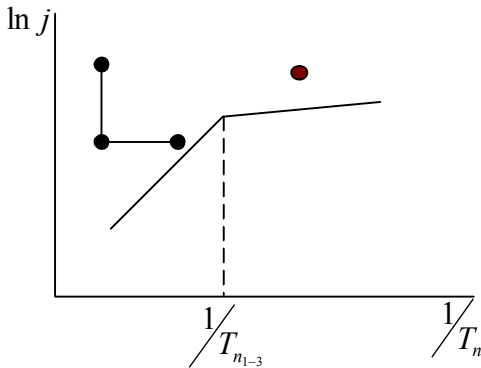


Рис.2.11. Зависимость скорости зародышеобразования от температуры подложки.

Сравнение выражений для скорости зародышеобразований, полученных согласно термодинамической теории (2.53) и (2.54) и статистической (2.57), показывает, что у них много общего. Различие состоит в том, что в термодинамической теории рассматривается непрерывное изменение свободной энергии образования зародышей, обуславливающее плавное изменение их размеров, в то время как в статистической теории размеры зародышей изменяются при скачкообразном изменении их энергии связи. Это действительно должно иметь место, если размер критического зародыша мал.

Таким образом, статистическая теория наилучшим образом описывает зародышеобразование материалов, для которых характерны малые критические зародыши, т.е. материалы с большой свободной энергией конденсации в массивном кристалле и зародышеобразование при высоких пересыщениях. Термодинамическая теория удобна при описании зародышеобразования материалов с малой свободной энергией образования зародыша или зародышеобразования при малых пересыщениях, когда критические зародыши велики.

2.5. Рост зародышей и формирование сплошных пленок

При достижении зародышем размера больше критического вероятность его роста становится больше вероятности распада. Исследование процесса образования и роста пленок проводилось [1] путем электронно-микроскопического изучения пленок, осажденных в вакуумной камере, а также при непосредственном осаждении в колонне электронного микроскопа. Те и другие исследования показали, что в начальный момент на подложке возникает большое количество зародышей, причем появление их является внезапным и практически одновременным, а дальнейшая поверхностная плотность частиц меняется незначительно. С увеличением размера частиц при образовании контактов между ними возникает взаимодействие между зародышами, приводящее к их слиянию. Дальнейшее увеличение количества сконденсированного материала приводит к образованию единой сетки из срастающихся частиц. Между частицами сохраняются каналы равной ширины, образующие разветвленную систему просветов между частицами. Заращение этих каналов приводит к образованию сплошной пленки.

Образование сплошной пленки определяется механизмом зарождения центров (зародышей) и последующим ростом. Соотношение между долей объема вещества превратившегося из газообразной или жидкой фазы в твердую η и временем превращения t определяет кинетику процесса зарождения и роста пленки [4]. На основе принятых ранее условий счита-

ем, что процесс идет путем образования трехмерных полусферических зародышей, их разрастания и слияния. Зародыши, образовавшиеся в случайных точках подложки, к моменту срастания в сплошную пленку достигают некоторой высоты, соответствующей средней толщине сплошной пленки (рис.2.12). Рост зародышей идет по трем направлениям со скоростью V_n (нормальная составляющая), V_{t_1} и V_{t_2} (тангенциальные составляющие). Причем, что скорость роста полусферических зародышей V постоянна и $V_n = V_{t_1} = V_{t_2} = V$. Если зародыш образовался в некоторый момент времени τ , то высота его за время наращивания пленки t будет равна

$$d_r = V(t - \tau). \quad (2.63)$$

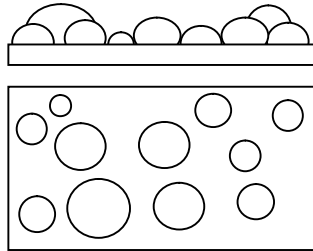


Рис. 2.12. Схема зарастания подложки полусферическими зародышами.

Максимальной высоты d_m достигнет зародыш, образовавшийся первым

$$d_m = V \cdot t_m, \quad (2.64)$$

а средняя толщина пленки при этом будет равна

$$d_{mcp} = \frac{1}{2} V t_m. \quad (2.65)$$

Определим время t_m , которое необходимо затратить для получения сплошной пленки. Это время зависит от кинетики зарастания подложки. Для принятой модели зарастания подложки кругами-основаниями зародышей кинетика зарастания достаточно хорошо статистически вероятно описывается соотношением Калмогорова.

А.Н Колмогоров рассматривает [5] образование трехмерного зародыша при кристаллизации в объеме V_0 . Закристаллизовавшийся объем

$V(t) = w(t)V_0$, где $w(t)$ - вероятность того, что точка попадет внутрь закристаллизовавшегося объема. За время Δt между t и $t + \Delta t$ в свободном объеме $V_0 - V(t) \leq V'$ возникнут новые центры числом $j\Delta t V'$. Скорость их роста равна v . Для каждого момента времени t_i закристаллизуется объем

$$\frac{4}{3}\pi v^3 = \frac{4}{3}\pi v^3 (t - t_i)^3, \quad (2.66)$$

а полная вероятность образования за время Δt закристаллизовавшегося объема

$$w_i \frac{4}{3}\pi v^3 (t - t_i)^3 \Delta t j. \quad (2.67)$$

Основное кинетическое уравнение строится из условия, что точка оказывается вне закристаллизовавшегося объема за время $\Delta t = \sum t_i$. Вероятность этого события для каждого момента времени t_i равна $u_i = 1 - w_i$. За все время Δt вероятность совместного появления нескольких событий равна произведению вероятностей:

$$U(t) = \prod u_i = \prod (1 - w_i) \cong \prod \exp(-w_i) = \exp(-\sum w_i). \quad (2.68)$$

Прологарифмуем выражение (2.68) и подставим значение w_i из (2.67)

$$\ln U(t) = -\sum w_i = -\frac{4}{3}\pi v^3 j \sum (t - t_i)^3 \Delta t = -\frac{4}{3}\pi v^3 j \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau. \quad (2.69)$$

Таким образом, для трехмерного случая доля закристаллизовавшегося объема

$$\eta = \frac{V(t)}{V_0} = \frac{V_0 w(t)}{V_0} = 1 - U(t)$$

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi v^3 j \int_0^t (t - \tau)^3 d\tau\right) \quad (2.70)$$

В случае зарастания подложки кругами – основаниями в выражении (2.70) следует перейти от объема к площадям

$$\eta = \frac{S(t)}{S_0} = 1 - \exp\left(-\pi v^2 j \int_0^t (t - \tau)^2 d\tau\right), \quad (2.71)$$

где S_0 - исходная площадь поверхности подложки;

$S(t)$ - площадь подложки, заросшая за время t .

Предположим, что зарастанию соответствует $\eta = 0,99$, тогда, проинтегрировав выражение (2.71), можно определить критическую толщину, соответствующую наименьшей толщине сплошной пленки d_m .

$$t_m = \left[\frac{3 \ln(1 - \eta)}{\pi j v^2} \right]^{1/3} = \left(\frac{4,4}{j v^2} \right)^{1/3}, \quad (2.72)$$

$$d_m = \frac{1}{v} v t_m = \left[\frac{3 v \ln(1 - \eta)}{8 \pi j} \right]^{1/3} = 0,8 \left(\frac{v}{j} \right)^{1/3}. \quad (2.73)$$

Из параметров, определяющих время зарастания и критическую толщину, наиболее сильно от внешних условий зависит скорость зародышеобразования j . Она определяется свободной энергией образования зародыша, которая зависит от угла смачивания. При $\varphi = 0$, т.е. при полном смачивании, $G_{ik} = 0$, трехмерные зародыши не нужны и рост может происходить двумерным зарождением. При $\varphi = \frac{\pi}{2}$ получаются полусферические зародыши, и процесс наиболее точно описывается полученными выражениями. Таким образом, величина G_{ik} является термодинамическим критерием механизма, определяющего зародышеобразование при росте пленок через многослойные трехмерные куполообразные зародыши или через двумерные круговые, или многоугольные толщиной в один или несколько атомных слоев.

Принимая во внимание теорию зародышеобразования и электронномикроскопические исследования, можно выделить основные этапы роста пленки вплоть до образования сплошной пленки:

1. рост зародышей до островков и слияние островков;
2. образование сетки;
3. заполнение пустот с образованием сплошной пленки.

Рост зародышей начинается после достижения ими критического размера. Пока зародыши малы, они растут в основном за счет присоедине-

ния к ним атомов, диффундирующих вдоль поверхности подложки. Когда же зародыши, во-первых, достигнут больших размеров и, во-вторых, покроют большую часть подложки, они начинают присоединять атомы, непосредственно падающие на них из потока пара. Именно этот процесс становится преобладающим.

В процессе роста зародышей изменяются плотность, размер и форма их, а также промежутки между ними. Это изменение происходит либо за счет индивидуального изменения каждого зародыша, а затем островка, либо за счет взаимодействия между ними. Для описания изменений, происходящих в процессе роста пленок, применяют такие понятия, как миграция, коалесценция, коагуляция и т.д.

Миграция – это перемещение островков по подложке, как единого целого. Вследствие роста или миграции осуществляется физическое контактирование островков между собой. Дальнейшее формообразование зависит от температуры подложки и от сил, возникающих на границе зародыш – подложка. Если взаимодействие между островками сильнее, чем между островком и подложкой, а температура подложки достаточно высокая, то имеет место коалесценция, т.е. под действием сил поверхностного натяжения происходит слияние островков, утрачивается их исходная форма и образуется единый островок более равновесной конфигурации. Если температура подложки низка, то происходит коагуляция – слипание островков. При этом, в отличие от коалесценции, изменение исходной формы происходит незначительно и ограничивается областью соприкосновения. Во время коалесценции или коагуляции уменьшается площадь, занимаемая зародышами на подложке. Причем мелкие зародыши коалесцируют даже в том случае, когда не соприкасаются друг с другом. По мере освобождения поверхности подложки на освободившихся участках появляются новые зародыши, которые сливаются с более крупными.

Л.С. Палатник с сотрудниками проводил электронномикроскопические исследования роста островков пленок олова, висмута и свинца. При

температуре подложке $T_n > \frac{2}{3}T_{nl}$ частицы в большинстве случаев приоб-

ретают совершенно или почти сферическую форму. Это соответствует представлениям о конденсации через жидкую фазу, т.е. по ПЖ - механиз-

му. При $T_n < \frac{2}{3}T_{nl}$, когда конденсация осуществляется по механизму ПК,

зерна плоские и стелятся по подложке. Плоская форма островков объясняется тем, что зародыш разрастается по прилегающему к подложке контуру путем присоединения атомов, мигрирующих по свободной от зародышей поверхности подложки. Стягивания плоского островка в капли не проис-

ходит, как в случае ПЖ – механизма. Экспериментально наблюдавшиеся изменения форм роста частиц легкоплавких элементов представлены схематично на рис.2.13.

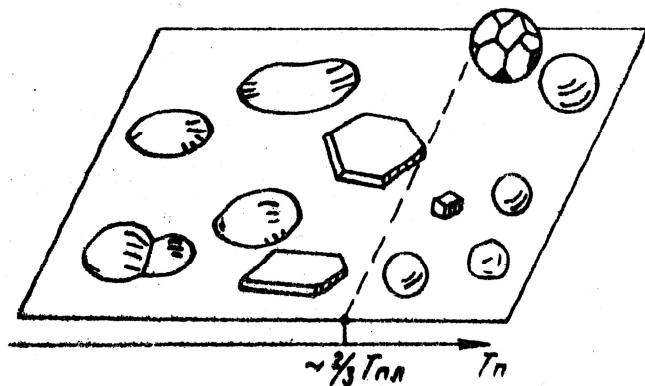


Рис. 2.13. Схема изменения форм роста частиц конденсатов легкоплавких металлов при повышении температуры подложки.

Переход от плоских форм, характерных для ПК – механизма, к объемным сферическим формам, характерным для ПЖ – механизма, происходит скачком при отчетливо выраженной температурной границе. Если просматривать в электронном микроскопе образец, вдоль которого изменяется температура подложки, то смена одних форм роста другими наблюдается на участке шириной около 10 мкм, соответствующей перепаду температур не более 0,05°.

Аналогичные изменения форм роста конденсатов наблюдаются и для тугоплавких металлов (Au, Ag, Al, Cu). Однако для этих металлов переход через $T_n = \frac{2}{3} T_{nl}$ не сопровождается скачкообразным изменением

форм. Так для серебра, у которого $\frac{2}{3} T_{nl} = 800$ К, переход от плоских образований к объемным происходит плавно и осуществляется в достаточно широком интервале T_n от 673 до 873 К.

Вторая стадия роста – слияние крупных островков и образование сетки протекает более медленно и с трудом. Островки, срастаясь, образуют сетчатую структуру, пронизанную каналами. На примере металлических пленок модно наблюдать переход от отдельных островков к сетчатой структуре.

Исследовалось [6] влияние толщины пленок серебра на их сплошность. Кривые зависимости сопротивления от толщины пленок (рис.2.14) демонстрирует резкий скачок, соответствующий переходу от островковой к электрически сплошной структуре в процессе коалесценции. При $T_n=25^\circ\text{C}$ в области критической толщины ее приращение всего лишь на 10\AA вызывает падение R на несколько порядков. По мере повышения температуры увеличивается как ширина перехода, так и критическая толщина, т.к. более высокая T_n способствует большей подвижности атомов, что приводит к созданию более крупных островков и образованию больших пустот на подложке.

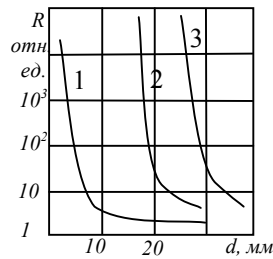


Рис. 2.14. Изменение сопротивления пленок с толщиной:

1 – $T_n=25^\circ\text{C}$; 2 – $T_n=200^\circ\text{C}$; 3 – $T_n=275^\circ\text{C}$.

Заполнение этих пустот возможно при больших толщинах. Кроме того, начавшись, коалесценция продолжается даже в том случае, если прекратить подачу материала, хотя этот процесс идет медленнее.

Образование сетчатой структуры происходит при взаимодействии островков размером до 100\AA , которые коалесцируют лишь при непосредственном соприкосновении. В процессе коалесценции островок объединяет до сотни зародышевых образований. Такой островок в дальнейшем становится монокристалльным зерном сплошной пленки. Поэтому конечный размер зерна в пленке определяется не столько плотностью зародышей, сколько интенсивностью процесса коалесценции.

В результате эти островки вытягиваются и стремятся образовать непрерывную структуру, в которой конденсированный материал разделен длинными узкими каналами неправильной формы шириной от 50 до 200\AA . Так как конденсация продолжается, то в этих каналах будет происходить вторичное зародышеобразование, и эти зародыши объединятся с областями сплошной пленки, как только они вырастут и коснутся стенок канала. В результате пленка становится близкой и непрерывной, но содержит множество беспорядочно расположенных дырок.

На последней стадии происходит образование сплошной пленки путем заполнения имеющихся пустот за счет вторичного зародышеобразования, причем новые зародыши обычно разрастаются и сливаются очень медленно. При определенной толщине, когда все пустоты перекрываются, пленка становится сплошной.

Следует подчеркнуть, что такая последовательность стадий роста характерна для любого метода осаждения пленок из паровой фазы. Однако кинетика каждой стадии может заметно меняться в зависимости от параметров процесса осаждения и природы пары пленка – подложка. Например, при повышении температуры подложки, плотности потока пара, энергии частиц повышается подвижность, убыстряется процесс срастания.

2.6. Влияние условий на подложке на процесс зародышеобразования и роста пленок

2.6.1. Влияние температуры подложки и плотности потока пара

Наиболее важной величиной в экспериментах по зародышеобразованию в тонких пленках, по-видимому, является температура подложки, так как малые ее изменения приводят к большим изменениям в степени пересыщения. Поэтому исследование зависимости зародышеобразования от температуры подложки является предметом большого числа экспериментальных работ. Результат часто состоит в определении критической температуры, при которой наблюдаются изменения в процессе образования зародышей.

При увеличении температуры подложки степень пересыщения понижается, а коэффициент поверхностной диффузии адатомов увеличивается. Учитывая это, можно определить некоторую критическую температуру, выше которой конденсация не происходит. При температуре ниже критической на подложке можно наблюдать конденсированный осадок. В процессе конденсации на подложке образуются скопления, которые при определенных условиях переходят в зародыши, как указывалось выше. Условие перехода скопления в зародыш – это достижение им некоторого критического размера $r_{кр}$. Причем размер критического зародыша определяется температурой подложки. Для выяснения этой зависимости надо продифференцировать выражение (2.39) для размера критического зародыша по температуре [8].

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial r_{кр}}{\partial T} = \frac{\Delta G_v \frac{\partial g_{cv}}{\partial T} - g_{cv} \frac{\partial \Delta G_v}{\partial T}}{(\Delta G_v)^2}. \quad (2.74)$$

Для типичных значений $g_{cv} = 1,0 \text{ Дж/м}^2$; $\frac{\partial \Delta G_v}{\partial T} = 8,2 \times 10^6 \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{град}$;
 $\frac{\partial g_{cv}}{\partial T} = 5 \times 10^{-4} \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{град}$. Это уравнение дает $\frac{\partial r_{кр}}{\partial T} > 0$ до тех пор, пока $|\Delta G_v| < 1,64 \times 10^{10} \text{ Дж/м}^3$. Это значение ΔG_v характерно для всех случаев, когда $\varphi < 180^\circ$.

Следовательно, с увеличением температуры при постоянной скорости осаждения увеличивается размер критического зародыша. При этом островковая структура пленки будет сохраняться до значительно больших толщин, чем при низкой температуре.

Что же касается влияния скорости осаждения, определяемой в основном плотностью потока пара, на величину $r_{кр}$, то она существенно изменяет величину ΔG_v

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{V_m} \ln \frac{p_r}{p_\infty} = -\frac{kT}{V_m} \ln \frac{n_1}{n_{1_e}}, \quad (2.75)$$

где n_1 - истинная концентрация молекул, соответствующая давлению p_r

V_m - объем моля конденсированной фазы;

n_{1_e} - концентрация молекул, соответствующая равновесному давлению p_∞ .

С увеличением скорости осаждения увеличивается концентрация атомов пара, падающих на подложку n_1 , следовательно, уменьшается размер зародышей. Это означает, что сплошная пленка возникает при меньшей толщине осадка. Поскольку зависимость ΔG_v от n_1 - логарифмическая, для измерения $r_{кр}$ необходимо n_1 менять на несколько порядков.

2.6.2. Роль несовершенство подложки

При теоретическом рассмотрении процесса зародышеобразования подложка была идеализирована, как идеально гладкая и изотропная. На поверхности реальной подложки имеется большое число несовершенств, которые оказывают влияние на формирование зародышей.

Наиболее близкой к идеальной является поверхность протравленной кристаллической подложки, которая характеризуется определенным образом упорядоченным потенциальным полем, имеющим периодически чередующиеся максимумы и минимумы. Причем высота максимумов различна в различных кристаллографических направлениях. Так максимальная высота потенциального барьера для плоскости (100) гранецентрированной кубической решетки находится в направлении $\langle 100 \rangle$, а минимальная – в направлении $\langle 110 \rangle$. Такая неравномерность потенциального поля влияет на миграцию конденсированных атомов. Действительно, если энергия атома меньше максимальной высоты потенциального барьера, то преимущественно миграция будет вдоль направления $\langle 110 \rangle$. При энергии атома больше максимальной высоты миграция будет изотропной, а при энергии атома меньше минимальной высоты потенциального барьера миграция практически отсутствует.

Кроме того, потенциальный рельеф поверхности искажается за счет поверхностных дефектов. В большинстве случаев поверхностные дефекты приводят к появлению глубоких потенциальных ям. Особенно глубокие потенциальные ямы возникают около поверхностных вакансий, атомных ступенек, изломов, входящих углов и т.д.

Для анализа влияния несовершенств подложки принято [7] выделить две типа несовершенств: микроскопические (трещины, макроскопические поверхностные ступени и входящие углы) и микроскопические (моноатомные ступени и точки выхода дислокаций).

В качестве примера влияния макроскопических несовершенств рассмотрим образование зародыша в 90° -ном входящем угле (рис.2.15).

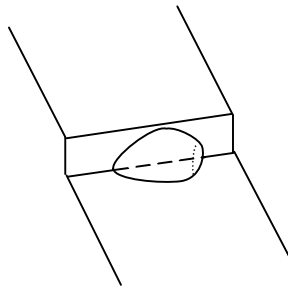


Рис.2.15. Зародыш во входящем угле.

Основоположниками термодинамической теории Паундом и Чакраверти было получено выражение для изменения свободной энергии образования зародыша во входящем угле

$$G_{i_{kL}} = \frac{16\pi g_{cv}^3 K(\varphi)}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.76)$$

Сравнивая это выражение с выражением (2.40), определяющим изменение свободной энергии образования зародыша на плоской поверхности, видно, что они полностью совпадают за исключением вида функции от φ . Из анализа функций $K(\varphi)$ и $f(\varphi)$ (рис.2.16) следует, что для всех углов φ значение $K(\varphi)$ меньше, чем $f(\varphi)$. Значит входящий угол более благоприятен для зародышеобразования, чем плоская поверхность.

Влияние входящих углов на скорость зародышеобразования можно выяснить, воспользовавшись формулой (2.44). Эксперименты показали, что частота образования критических зародышей во входящих углах w_{k_L}

уменьшается в $\frac{n_L}{n_0}$ раз по сравнению с частотой образования зародыша на

плоской поверхности w_{k_0} , где n_L - концентрация входящих углов, n_0 - число равновесных позиций на гладкой поверхности, где образуются зародыши. Концентрация входящих углов n_L много меньше. То есть

$$w_{k_L} \ll w_{k_0}$$

где w_{k_L} - частота образования зародышей во входящих углах;

w_{k_0} - частота образования зародыша на плоской поверхности.

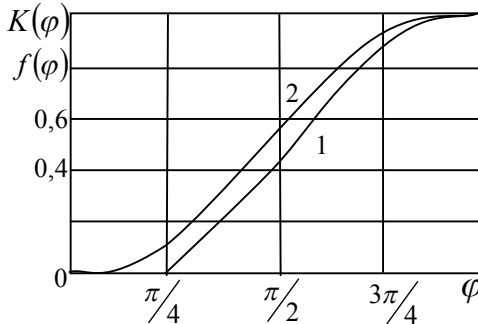


Рис. 2.16. Зависимость функций $K(\varphi)$ -1 и $f(\varphi)$ -2 от угла стыкования φ

Величина n_{i_k} , входящая в выражение (2.44), согласно (2.43) определяется G_{i_k} и зависит от угла смачивания φ . Учитывая это, можно проследить изменение скорости зародышеобразования во входящих углах от угла φ (рис.2.17). При углах меньше 45° происходит преимущественное образование зародышей во входящих углах, поскольку энергетический барьер образования во входящих углах отсутствует ($G_{i_{kl}}=0$, так как $K(\varphi)=0$).

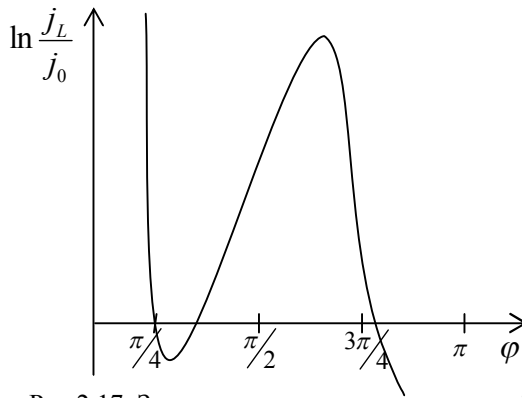


Рис.2.17. Зависимость отношения скоростей зародышеобразования во входящих углах и на плоской поверхности от угла смачивания.

В диапазоне углов 45° - 105° зародыши преимущественно образуются во входящих углах, а при углах больше 105° преобладающую роль начинает играть частотный фактор, а $K(\varphi) \approx f(\varphi)$, поэтому зародыши образуются в основном на плоских участках.

Развивая дальше эту модель, следует отметить, что любой макродефект, который увеличивает площадь поверхности раздела подложка - конденсат для критического зародыша, будет ускорять зародышеобразование при углах стыкования меньше 90° . Экспериментальным подтверждением модели явилось декорирование всех неровностей на подложке из NaCl при осаждении на нее золота. Угол стыкования зародышей составлял 90° . При осаждении на те же подложки кадмия, у зародышей которого угол стыкования 135° , никакого декорирования не происходило.

В качестве примера влияния на процесс зародышеобразования микроскопических несовершенств рассмотрим образование зародыша на мо-

ноатомной ступени (рис.2.18). В этом случае уменьшается площадь поверхности раздела подложка – зародыш на величину

$$\Delta S = 2r_{кр} h, \quad (2.77)$$

где h – высота моноатомной ступени, что уменьшает изменение свободной энергии образования зародыша на

$$\Delta G_{i_k} = 2r_{кр} h g_{cv}.$$

Это так же, как и в случае микроскопических несовершенств, увеличивает скорость образования зародышей на моноатомных ступеньках.

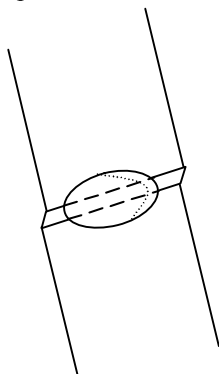


Рис.2.18. Образование куполообразного зародыша на моноатомной ступени

Обобщая вышесказанное, следует подчеркнуть, что вследствие неоднородности поверхности подложки, существует, как правило, несколько типов центров зародышеобразования, каждый из которых характеризуется определенной скоростью образования зародышей. Если брать за основу куполообразный зародыш, то угол его стыкования φ будет определенным для каждого типа центра зародышеобразования. Угол φ характеризует эффективность центра, как катализатора зародышеобразования.

2.6.3. Роль кинетической энергии конденсированных атомов

При изучении влияния кинетической энергии адсорбированных атомов на процесс зародышеобразования и роста пленок было установлено [6], что увеличение кинетической энергии парообразных атомов усиливает срастание в пленках и способствует их ориентированному нарастанию. Сравнивая процесс роста пленок, осаждаемых термическим испарением и ионным распылением. Как указывалось в разделе 2.1., энергия частиц при термическом испарении и ионном распылении отличалась почти на две порядка.

Сравнивая изменение плотности зародышей при коалесценции по мере утолщения пленок (рис.2.19), видно, что при низкой температуре подложки (298 К) плотность зародышей, полученных ионным распылением, уменьшается значительно быстрее, чем при термическом испарении.

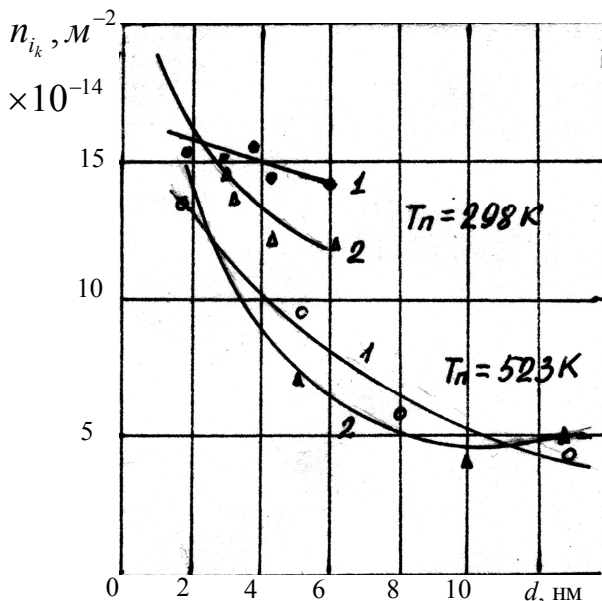


Рис. 2.19. Изменение плотности зародышей серебра, осажденных на слюду термическим испарением (1) и ионным распылением (2) при температуре подложки 298 К и 523 К.

Следовательно, повышение кинетической энергии ускоряет срастание зародышей. При высокой температуре (523 К) плотность зародышей, полученных ионным распылением, также уменьшается быстрее, но при некоторой толщине приближается к постоянному значению. Зародыши уплощаются, растут горизонтально, в результате пленка становится сплошной при значительно меньших толщинах, чем при термическом испарении.

2.6.4. Влияние примесей на подложке

Обсуждая процесс образования и роста зародышей, предполагалось, что на поверхности подложки отсутствуют адсорбированные примеси. Поверхности, чистые в микроскопическом отношении, могут быть подготовлены путем обезгаживания подложек в сверхвысоком вакууме

($p \leq 10^{-8}$ Па) в течение часа. Осаждение пленок обычно происходит при давлении 10^{-4} -1 Па, что обеспечивает присутствие адсорбированной примеси на подложке. Наличие адсорбированных газов в общем случае уменьшает энергию связи адсорбированных атомов и, следовательно, понижает энергию активации и для десорбций, и для поверхностной диффузии. Изменения этих энергий должны соответственно понизить или повысить скорость зародышеобразования. Эксперименты по конденсации золота на скол NaCl показали, что скорость зародышеобразования на подложке, покрытой адсорбированным газом, выше, чем на чистой подложке. Одна подложка была получена сколом в сверхвысоком вакууме, а вторая перед осаждением пленки выносилась на воздух. На единице площади подложки, покрытой адсорбированным газом, зародышей образуется в два раза больше, чем на чистой поверхности.

Кроме того, на процесс зародышеобразования влияет характер адсорбции примесей. При осаждении меди на вольфрамовую подложку, покрытую адсорбированным кислородом, установлено, что наличие хемосорбированного кислорода препятствует получению ориентированного осадка гораздо сильнее, чем присутствие слабо связанного кислорода. Также хемосорбированный кислород уменьшает коэффициент конденсации.

Таким образом, различная локализация примесей по-разному влияет на процесс зародышеобразования. Однако однозначно можно утверждать, что повышение чистоты эксперимента повышает качество пленок и улучшает их степень ориентации.

3. ПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ

3.1. Электропроводность сплошных пленок

3.1.1. Свойства сплошных проводящих пленок

Проводящие пленки используются в качестве межсоединений отдельных элементов в электрическую схему, в качестве контактов к элементам и обкладок конденсаторов. Они должны обладать хорошей проводимостью, низкими шумами и хорошей адгезией. Поэтому в качестве проводников выбираются материалы, основным электрическим свойством которых является высокая электропроводность. Механизм прохождения тока в проводниках обусловлен дрейфом свободных электронов под действием электрического поля. Величина обратная электропроводности – удельное сопротивление ρ является результатом рассеяния электронов атомами решетки и дефектами. Явление электропроводности пленок описывается аналогично электропроводности массивных материалов, но здесь более значительную роль играют примеси, структурные дефекты и размеры образца.

Процесс электропроводности рассматривается с позиций классической и квантовой теорий.

По классической теории величина электропроводности σ определяется:

$$\sigma = \frac{e^2 n \bar{\lambda}}{m_e V_T}, \quad (3.1)$$

где e – заряд электрона;

$\bar{\lambda}$ – средняя длина свободного пробега электрона;

m_e – масса электрона;

V_T – тепловая скорость;

n – концентрация электронов в проводнике.

Если принять, что атомы в металл ионизованы однократно, то концентрация электронов n определяется по выражению:

$$n = \frac{\gamma}{A} N_a = \frac{\gamma}{m_a}, \quad (3.2)$$

где γ – плотность вещества, кг/м³;

A – атомная масса;

N_a – число Авогадро;

m_a – масса атома, кг.

Согласно квантовой теории

$$\sigma = \frac{e^2 n \bar{\lambda}}{m^* V_F}, \quad (3.3)$$

где m^* – эффективная масса электрона;

V_F – скорость электрона на уровне Ферми.

Если учесть, что энергия Ферми W_F равна:

$$W_F = \frac{m^* V_F^2}{2} = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.4)$$

то, выразив отсюда скорость электрона на уровне Ферми V_F и подставив ее значение в выражение (3.3), получим:

$$\sigma = \frac{e^2 n^{\frac{2}{3}} \bar{\lambda}}{n} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.5)$$

Концентрации свободных электронов в металлах различаются незначительно, следовательно, величина электропроводности σ в основном определяется длиной свободного пробега электронов $\bar{\lambda}$, которая зависит от строения проводника, т.е. химической природы атома, от кристаллической решетки. Зная величину $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (справочные данные для массивного материала), можно рассчитать среднюю длину свободного пробега $\bar{\lambda}$. Сравнение расчетных данных с экспериментом показало, что лучшее совпадение дает применение формулы, полученной с использованием квантовой теории (3.5).

Учитывая, что удельное сопротивление есть результат рассеяния электронов на различного рода дефектах, установлено, что удельное сопротивление данного образца представляет собой арифметическую сумму отдельных факторов, вносимых всеми источниками сопротивлений

$$\rho_{\text{полн}} = \rho_{\text{тепл}} + \rho_{\text{прим}} + \rho_{\text{деф}}, \quad (3.6)$$

где $\rho_{\text{тепл}}$ – сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями атомов;

$\rho_{\text{прим}}$ – сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на примесях;

$\rho_{\text{деф}}$ – сопротивление, обусловленное дефектами решетки.

Это положение известно, как правило Маттиссена. Впервые оно было получено для массивных материалов. Однако целый ряд проведенных экспериментов показал, что оно справедливо и для пленок. Хорошей иллюстрацией правила Маттиссена служат кривые, приведенные на рис. 3.1.

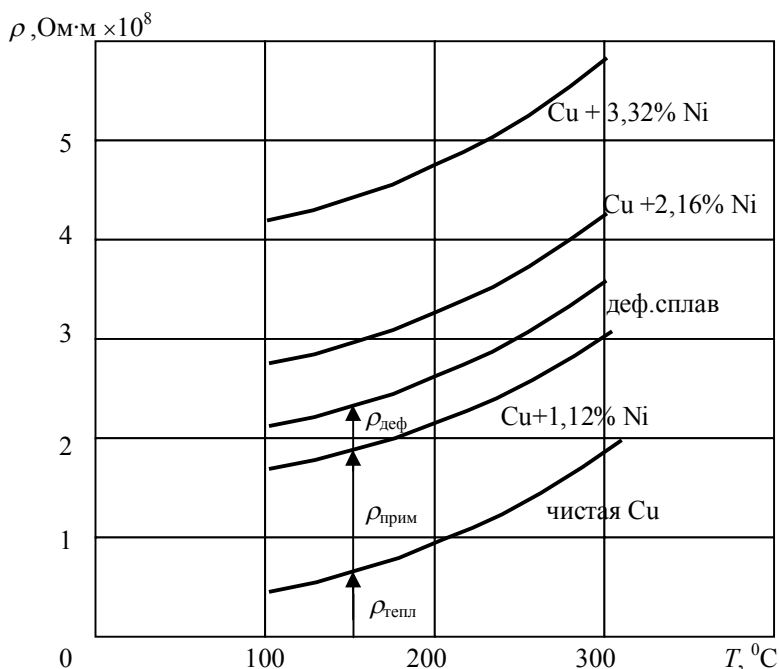


Рисунок 3.1. Температурная зависимость удельного сопротивления

3.1.2. Влияние толщины пленок на удельное сопротивление

Из выражений (3.3) и (3.5) следует, что проводимость и удельное сопротивление зависят от средней длины свободного пробега электронов. По мере уменьшения размеров образца все большее влияние на величину λ оказывает рассеяние электронов на поверхностях. При уменьшении толщины металлической пленки до величины, соизмеримой с длиной свободного пробега электронов, границы пленки накладывают геометрическое ограничение на их движение. Число соударений с поверхностью начинает составлять значительную часть от общего числа столкновений. Таким образом, если в массивном образце удельное сопротивление не зависит от геометрических размеров, то по мере уменьшения толщины слоя удельное сопротивление увеличивается.

Впервые исследование условий, при которых уменьшение одного из размеров образца может оказать влияние на удельное сопротивление, было проведено в 1901 году английским физиком Томсоном. Более точные данные получены Фуксом в 1938 году, и большинство последующих работ

базировалось на его методе. Расчет Фукса – это статистический анализ, основанный на Больцмановской функции распределения электронов проводимости по энергиям.

Функция распределения – это распределение частиц по тем или иным состояниям. Так связь между координатой и составляющими импульса частиц осуществляется функцией распределения частиц по энергиям f . Она выражает статистический закон системы.

В отсутствии внешних полей вследствие хаотичности теплового движения электронов в среднем нет их направленного движения, т.е. среднее смещение и средний вектор скорости за достаточно большой промежуток времени равны нулю. Больцмановская функция распределения электронов по энергиям симметрична относительно оси ординат (рис. 3.2), значит плотность состояний, отличающихся друг от друга направлением скорости, одинакова. Средняя скорость движения электронов в любом направлении равна нулю, и ток в проводнике равен нулю.

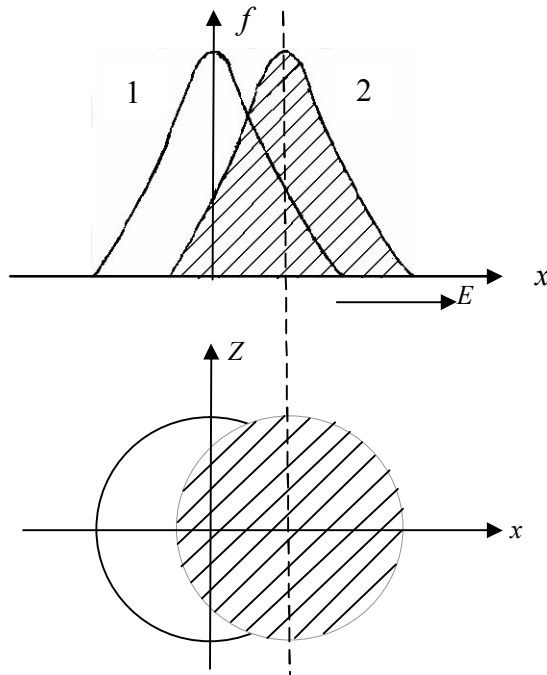


Рисунок 3.2. Функция распределения электронов по энергиям
1 – в отсутствии поля;
2 – при наложении поля напряженностью E .

Под действием поля напряженностью E симметричная относительно осей функция распределения смещается вдоль поля. В проводнике появляется ток.

Удобно определить функцию распределения f таким образом, чтобы величина $f(z, p, T) dz dp$ соответствовала числу частиц, которые содержатся в элементе объема dz в окрестности z и имеют импульсы, лежащие между p и $p + dp$. Тогда для однородного проводника в отсутствии градиента температуры скорость изменения функции распределения с течением времени под действием поля, направленного вдоль оси x , можно выразить

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_E = \frac{\partial f}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_x} \cdot \frac{dp_x}{dt} = V_z \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{eE}{m} \frac{\partial f}{\partial V_x} \quad (3.7)$$

где V_z и V_x – составляющие скорости электрона вдоль осей z и x соответственно.

Внешнее поле E обычно мало по сравнению с внутренним полем кристалла, вследствие чего оно вызывает лишь незначительное изменение функции распределения. Поэтому измененную функцию распределения f можно представить в виде суммы равновесной функции f_0 и небольшой поправки f_1 , учитывающей изменение под действием поля

$$f = f_0 + f_1 \quad (3.8)$$

Если поле выключить, то под действием столкновений электронов с рассеивающими центрами будет восстанавливаться равновесное состояние и f стремится к f_0 . Такого рода процессы установления равновесия в системе, ранее выведенной из этого состояния, называются релаксацией. При небольших отступлениях от равновесия скорость изменения функции

распределения, вызванная столкновениями $\left(\frac{df}{dt}\right)_{CT}$, может быть принята

пропорциональной $f_1 = f - f_0$

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{CT} = -\frac{1}{\tau}(f - f_0) = -\frac{f_1}{\tau} \quad (3.9)$$

где $\frac{1}{\tau}$ – коэффициент пропорциональности;

τ – время релаксации;

(–) указывает, что f убывает во времени.

Таким образом, в проводнике, в котором создано электрическое поле, протекают два процесса: изменение функции распределения элект-

тронов по состояниям под действием внешнего поля, происходящее со скоростью $\left(\frac{df}{dt}\right)_E$, и релаксационный процесс, стремящийся вернуть систему в равновесное состояние, протекающий со скоростью $\left(\frac{df}{dt}\right)_{CT}$. При

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_E = \left(\frac{df}{dt}\right)_{CT}$$

в системе устанавливается стационарное состояние, не меняющееся с течением времени.

Приравняв правые части уравнений (3.7), (3.9) и заменяя f выражением (3.8), получим

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{V_z \tau} = \frac{eE}{mV_z} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial V_x} \quad (3.10)$$

Это линейное дифференциальное уравнение первого порядка, решение которого имеет значение

$$\begin{aligned} f_1(V, z) &= \exp(-z/\tau V_z) \left[\frac{eE}{mV_z} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial V_x} \int \exp(z/\tau V_z) dz + c \right] = \\ &= \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial V_x} [1 + F(V) \exp(-z/\tau V_z)], \end{aligned} \quad (3.11)$$

где $F(V) = \frac{C}{\frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial V_x}}$ – произвольная функция V , определяемая граничными условиями.

Простейшим допущением взаимодействия электрона с поверхностью является предположение, что свободный пробег электрона оканчивается соударением на поверхности пленки, поэтому рассеяние электронов целиком принимает форму диффузии. Электроны рассеиваются с полной потерей дрейфовой скорости. Функция распределения электронов, покидающих каждый раз поверхность, не должна зависеть от направления. Это возможно в двух случаях, если $F(V)$ выбрано таким, что $f_1(V, 0) = 0$ для всех V , имеющих $V_z > 0$, т.е. для электронов, покидающих поверхность при $z = 0$ и что $f_1(V, d) = 0$ для всех $V_z < 0$. Отсюда имеют место две функции распределения:

$$f_1^+(V, 0) = 0 \quad \text{для } V_z > 0$$

$$f_1^-(V, d) = 0 \quad \text{для } V_z < 0$$

Подставляя эти значения в (2.22), можно определить $F^+(V)$ и $F^-(V)$

$$\begin{aligned} 1) \quad z = 0; 1 + F^+(V) \exp(0/\tau V_z) = 0; \quad F^+(V) = -1 \\ 2) \quad z = d; 1 + F^-(V) \exp(-d/\tau V_z) = 0; \quad F^-(V) = -\exp(d/\tau V_z). \end{aligned}$$

Функция распределения примет вид

$$\begin{aligned} f_1^+(V, z) = \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial V_x} [1 - \exp(-z/\tau V_z)] \text{ при } V_z > 0 \\ f_1^-(V, z) = \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial V_x} [1 - \exp((d-z)/\tau V_z)] \text{ при } V_z < 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Таков вид решения кинетического уравнения Больцмана для металлической пленки в электрическом поле в случае чисто диффузного рассеяния электронов на поверхности пленки.

Вторым допущением при определении граничных условий является частичное зеркальное упругое отражение электронов от поверхности. Из всех электронов, достигающих поверхность, пусть часть электронов u рассеивается зеркально (упругое рассеяние) от обеих поверхностей пленки с изменением знака компоненты скорости в направлении z на обратный. Тогда остальные $(1-u)$ электронов рассеиваются диффузно с полной потерей дрейфовой скорости. Считаем величину u постоянной. Учитывая зеркальное отражение, функция распределения примет вид

$$\begin{aligned} f_0^+ f_1^+(V, 0) = u[f_0 + f_1^-(V, 0)] + (1-u)f_0; \quad z = 0, V_z > 0 \\ f_0^+ f_1^-(V, d) = u[f_0 + f_1^+(V, d)] + (1-u)f_0; \quad z = d, V_z < 0 \end{aligned}$$

Из этих условий можно определить $F^+(V)$ и $F^-(V)$

$$\begin{aligned} f_1^+(V, 0) = u f_1^-(V, 0); \quad z = 0 \\ f_1^-(V, d) = u f_1^+(V, d); \quad z = d \end{aligned} \quad (3.13)$$

Подставляя в (3.13) значение $f_1(V, z)$ из (3.11), получим

$$\begin{aligned} 1 + F^+(V) = u[1 + F^-(V)] \\ 1 + F^-(V) \exp(-d/\tau V_z) = u[1 + F^+(V) \exp(d/\tau V_z)]. \end{aligned}$$

Отсюда функции $F^-(V)$ и $F^+(V)$ имеют значения

$$\begin{aligned} F^-(V) = \frac{u-1}{1-u \exp(d/\tau V_z)} \exp(d/\tau V_z) \\ F^+(V) = \frac{u-1}{1-u \exp(d/\tau V_z)} \end{aligned}$$

Функция распределения электронов в случае частичного зеркального отражения примет вид

$$f_1^+(V, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial V_x} \left[1 - \frac{1-u}{1-u \exp(d/\tau V_z)} \exp(-z/\tau V_z) \right]; \quad V_z > 0$$

$$f_1^-(V, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial V_x} \left[1 - \frac{1-u}{1-u \exp(d/\tau V_z)} \exp(d - z/\tau V_z) \right]; \quad V_z < 0 \quad (3.14)$$

Зная функцию распределения электронов по энергиям, можно рассчитать плотность тока j в некоторой точке с координатой z

$$j(z) = -2e \left(\frac{m}{n} \right)^3 \iiint V_x f_1(V, z) dV_x dV_y dV_z \quad (3.15)$$

Решение этого уравнения упрощено Чопра [6] использованием полярных координат V, θ, φ $\left(V_z = V \cdot \cos \theta = \frac{V}{a}; a = \frac{1}{\cos \theta} \right)$. Кроме того, при решении принято во внимание, что f_0 зависит только от V . При интегрировании уравнения по z при $z = \infty$ получено значение плотности тока в массивном материале, а при $z = d$ — в пленке. Так как $\sigma = j/E$, решение уравнения для плотности тока удобно записать в виде:

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_m} = \frac{\rho_m}{\rho_n} = \frac{\gamma}{\varphi(\gamma)},$$

где $\gamma = \frac{d}{\lambda}$,

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} (1-u) \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) \cdot \frac{1 - \exp(-\gamma a)}{1 - u \exp(-\gamma a)} da.$$

При $u = 1$, когда происходит полное зеркальное отражение от поверхности $\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma}$, т.е. $\rho_n = \rho_m$, и никаких размерных эффектов нет.

В случае толстых пленок $\gamma \gg 1$, $\exp(-\gamma a) \rightarrow 0$ выражение за скобкой равно 1.

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} (1-u) \int_1^\infty \left(\frac{1}{4a^4} - \frac{1}{2a^2} \right) da = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} (1-u) \cdot \frac{1}{4}$$

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_m} = \frac{\rho_m}{\rho_n} = 1 - \frac{3}{8\gamma} (1-u); \quad \gamma \gg 1, \exp(-\gamma a) \rightarrow 0 \quad (3.16)$$

В случае тонких пленок, когда $\gamma \ll 1$, $\exp(-\gamma a)$ разложим в ряд и ограничимся двумя членами

$$\exp(-\gamma a) = 1 + \frac{\gamma a}{1!} + \dots$$

тогда

$$\left(\frac{\sigma_n}{\sigma_m} = \frac{3}{4} \gamma (1 + 2u) \right) \ln \frac{1}{\gamma} \quad \gamma \ll 1 \quad u < 1. \quad (3.17)$$

По полученным выражениям можно получить теоретическое значение зависимости ρ_n/ρ_m , вычисленное для ряда значений u (рис. 3.3).

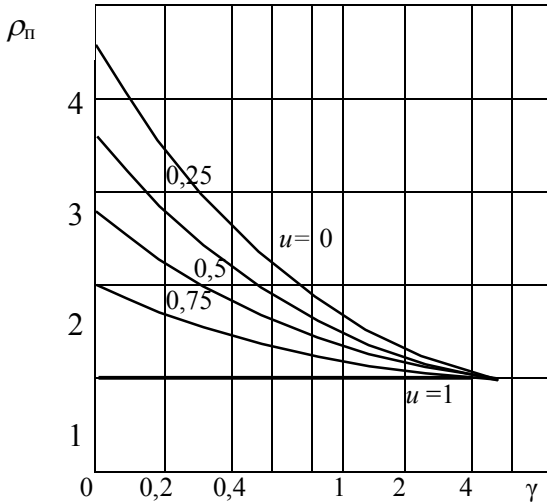


Рисунок 3.3. Теоретические кривые изменения ρ_n/ρ_m в зависимости от нормированной толщины $\gamma = d/\lambda$

Учитывая значения проводимости материалов по классической и квантовой теории, можно представить проводимость пленки, как

$$\sigma_n = \frac{n e^2 \lambda_{\text{эф}}}{m_e V_T};$$

$$\sigma_n = \frac{e^2 n^{2/3} \lambda_{\text{эф}}}{n} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3},$$

где $\lambda_{\text{эф}}$ – средняя длина свободного пробега электронов в пленке с учетом размерного эффекта.

Тогда значение $\lambda_{\text{эф}}$ будет определяться:

$$\frac{\lambda_{\text{эф}}}{\lambda} = \left(1 - \frac{3}{8\gamma}(1-u)\right) \quad \text{для } \gamma \gg 1$$

(3.18)

$$\frac{\lambda_{\text{эф}}}{\lambda} = \frac{3}{4}(1+2u)\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right) \quad \text{для } \gamma < 1 \quad (3.19)$$

где λ – средняя длина свободного пробега электронов в массивном материале.

Еще один параметр, характеризующий проводящие материалы – это температурный коэффициент сопротивления (ТКС)

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}.$$

Так как α прямо пропорционален проводимости $\sigma = \frac{1}{\rho}$, то ТКС пленки будет связан с ТКС массивного материала следующими соотношениями:

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_m} = 1 - \frac{3}{8\gamma}(1-u) \quad \text{для } \gamma > 1 \quad (3.20)$$

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_m} \cong \frac{1}{\ln 1/\gamma} \quad \text{для } \gamma \ll 1. \quad (3.21)$$

Анализ зависимостей, характеризующих влияние размерного эффекта, проведенный Чопра, показал, что выражения для соотношения проводимостей, длины свободного пробега и ТКС для $\gamma > 1$ достаточно хорошо аппроксимируют результаты для значений γ от $\gamma > 1$ до $\gamma = 0,1$, а это охватывает весь практический диапазон изменения толщины большей части пленочных элементов.

Теория Фукса основана на предположении, что значение доли и зеркально отражающихся электронов u одинаково для обеих поверхностей $z = 0$ и $z = d$ различны. В более поздних работах были учтены эти условия. Если принять, что коэффициенты отражения равны w и u , то соотношение проводимости пленки и массивного материала будут иметь вид:

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_m} = 1 - \frac{3}{8\gamma} \left(1 - \frac{w+u}{2}\right) \quad \gamma > 1 \quad (3.22)$$

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_m} = \frac{3}{4} \gamma \frac{(1+w)(1+u)}{1-wu} \ln \frac{1}{\gamma} \quad \gamma \ll 1. \quad (3.23)$$

Сравнение теории размерного эффекта с экспериментом

Экспериментальная проверка полученных выше закономерностей представляет значительные трудности. Это связано со сложностью определения величин λ , α , u и получения чистых пленок. Наиболее хорошие результаты были получены на пленках одновалентных металлов, осажденных на холодные подложки. Однако во всех случаях наблюдалось отклонение экспериментальных кривых от теоретических (рис. 3.4).

В области малых толщин резкий рост удельного сопротивления наблюдался не при нулевой толщине пленки (кривая 1), а при некотором значении d_{kp} , когда пленка из сплошной переходит в островковую (кривые 2,3). Причем величина d_{kp} определяется механизмом зарождения пленок. При получении пленки термическим испарением зародыши растут в объеме, и островковая пленка становится сплошной при значительно большей толщине (кривая 3), чем в случае ионного распыления (кривая 2), когда зародыши плоские и растут горизонтально.

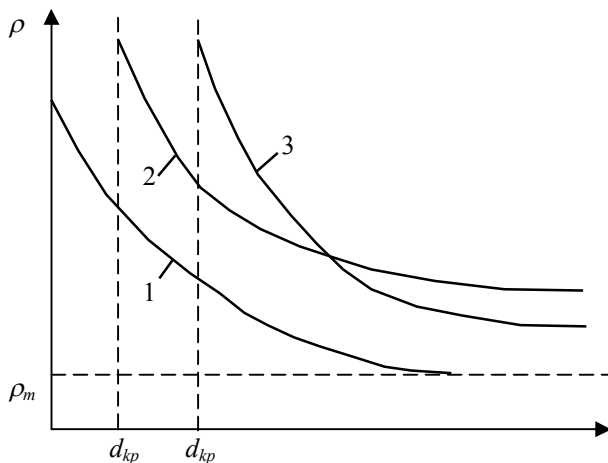


Рисунок 3.4. Изменение удельного сопротивления пленок от их толщины

- 1 – Теоретическая зависимость;
- 2 – Пленка получена ионным распылением;
- 3 – Пленка получена термическим испарением.

В области больших толщин всегда удельное сопротивление пленок было больше сопротивления массивного материала, что обусловлено различием структуры пленки и массивного материала, которое при расчетах не учитывалось. Это различие проявляется в большом числе дефектов в

пленке по сравнению с массивным материалом и более развитой поверхностью. Количество дефектов больше в пленке, полученной ионным распылением, чем термическим испарением.

3.2. Электропроводность в островковых металлических пленках

3.2.1. Структура островковых пленок

На определенной стадии роста пленки она состоит из отдельных островков, которые по мере срастания, образуют нитевидную структуру, а затем уже сплошную пленку. При превращении островковой пленки в сплошную ее поверхностное сопротивление уменьшается на несколько порядков. Происходит также существенное изменение оптического спектра поглощения.

Сопоставляя электронно-микроскопические снимки и данные об электропроводности островковыми считаются пленки с поверхностным сопротивлением $\rho_s = 10^6 - 10^{13}$ Ом/□, средним диаметром островка 5-100 нм, при зазоре между островками 1-3 нм.

На протяжении десятков лет проводились теоретические и экспериментальные исследования электропроводности островковых пленок. Анализ разработанных моделей показывает, что они, как правило, не в состоянии объяснить всю совокупность наблюдаемых явлений. При теоретическом рассмотрении возможных механизмов электропроводности прежде всего необходимо создать физическую модель пленки и подложки. Однако пленка, как правило, представляет собой островки различных размеров, расположенные на разных расстояниях. Поэтому строгое теоретическое рассмотрение практически невозможно и приходится пользоваться идеализированной моделью.

Решая задачу об электропроводности островковых металлических пленок, определяют ток между двумя металлическими островками, которые моделируются в виде потенциальных ям, разделенных потенциальным барьером (рис. 3.5).

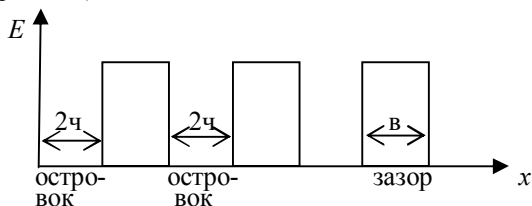


Рисунок 3.5. Упрощенная энергетическая диаграмма пленок с островковой структурой

Перенос зарядов между островками может осуществляться термоэлектронной или автоэлектронной эмиссией в вакуум или подложку, а также туннелированием электронов через барьер, возникающий в системе металл – вакуум – металл. При комнатной температуре доминирующим является процесс туннелирования.

3.2.2. Туннельный эффект в островковых пленках

Туннельный эффект состоит в том, что частица с заданной полной энергией имеет конечную вероятность перейти из одной области пространства в другую, если они разделены областью классически недоступной для частицы данной энергии. Одним из проявлений этого эффекта является туннельное происхождение электронов из одного электрода в другой сквозь тонкую пленку диэлектрика или вакуумный зазор.

Если энергия электрона, падающего на потенциальный барьер меньше высоты потенциального барьера, то, согласно классической физике, электрон отразится от барьера, и тока не будет. Применяя квантовую теорию, электрон характеризуется волновой функцией, имеющей конечную величину. Есть вероятность проникновения электрона в запрещенную зону барьера (рис. 3.6). По мере удаления электрона от границы барьера волновая функция быстро уменьшается, и при толстом диэлектрике она становится равной нулю на противоположной границе барьера.

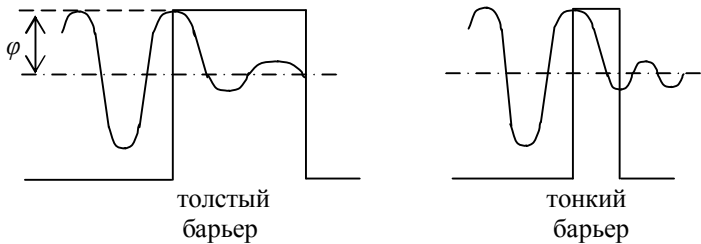
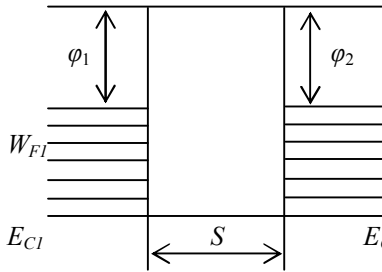
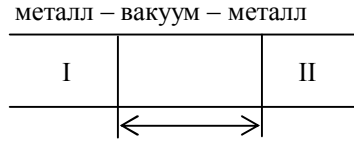
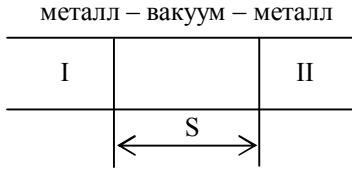


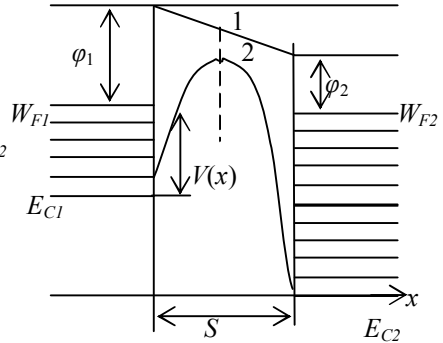
Рисунок 3.6. Взаимодействие электрона с барьерами различной толщины

В случае тонкого барьера (меньше десяти нанометров) волновая функция на противоположной границе барьера отлична от нуля. Имеется конечная вероятность того, что электрон может пройти от одной границы до другой, проникая сквозь барьер.

Энергетическая диаграмма системы металл – вакуум – металл представлена на рис. 3.7.



а)



б)

Рисунок 3.7. Энергетическая диаграмма системы металл – вакуум – металл в отсутствии поля
 а) пленка из островков одного металла;
 б) пленка из островков металла.

Если пленка состоит из островков одного металла, то термодинамическая работа выхода электрона из каждого островка одинакова $\varphi_1 = \varphi_2$ уровни Ферми W_{F1} и W_{F2} не смещены. Потенциальный барьер имеет прямоугольную форму. На рис. 3.7,б представлен более общий случай, когда островки имеют разную природу. Тогда потенциальный барьер для электронов со стороны металла I – φ_1 , со стороны металла II – φ_2 , в промежутке барьер аппроксимируется тем или иным способом. Наиболее простым приближением является барьер трапециидальной формы, представленный ломаной линией 1 на рис. 3.7,б. Потенциальная энергия электрона внутри барьера в любой точке x определяется:

$$V(x) = W_{F1} + \varphi_1 - \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{S} x \quad (3.24)$$

Отсчет ведется от дна потенциальной ямы металла I – E_{C1} .

Однако такое приближение не учитывает действия сил электрического изображения, которые могут оказать существенное влияние на высо-

ту и форму потенциального барьера. Известно, что на точечный заряд e^- , расположенный на близком расстоянии над плоской поверхностью, металл действует с силой

$$F_{из} = -\frac{e^2}{16\pi \varepsilon_0 \varepsilon x^2}, \quad (3.25)$$

где ε_0 – электрическая постоянная,

ε – диэлектрическая постоянная промежутка заряд – металл, то есть действует так, как будто бы над поверхностью металла на расстоянии x образовался заряд e^+ , являющийся зеркальным изображением заряда e^- .

Потенциальная энергия $W_{из}$, соответствующая силе зеркального изображения $F_{из}$ равна:

$$W_{из} = \frac{e^2}{16\pi \varepsilon_0 \varepsilon x}. \quad (3.26)$$

Если заряд находится между двумя плоскими металлическими поверхностями, то зависимость энергии сил электрического изображения от x приобретает более сложный характер, представляемый плавной кривой с максимумом по середине (рис. 3.7,б – кривая 2).

Часто эту зависимость аппроксимируют квадратичной параболой, а такую аппроксимацию называют параболической.

Из рис. 3.7,б видно, что силы электрического изображения вызывают понижение потенциального барьера и уменьшение его толщины, делая барьер более прозрачным для прохождения электронов.

В отсутствие внешнего электрического поля концентрации электронов, переходящих сквозь барьер из металла I в металл II и в противоположном направлении равны, и суммарный электрический ток равен 0. С приложением электрического поля энергетические уровни в металле I и металле II сдвигаются относительно друг друга (рис. 3.8). В островке I, к которому приложен минус внешнего источника, уровень Ферми W_{F1} выше на величину M , чем в островке II, к которому приложен плюс. Таким образом некоторые из заполненных уровней в металле I оказываются расположенными на одинаковой высоте с незаполненными уровнями металла II, и электроны начинают переходить из металла I в металл 2. Результирующий ток, равный алгебраической сумме, уже не равен нулю:

$$i = i_1 + i_2 \neq 0.$$

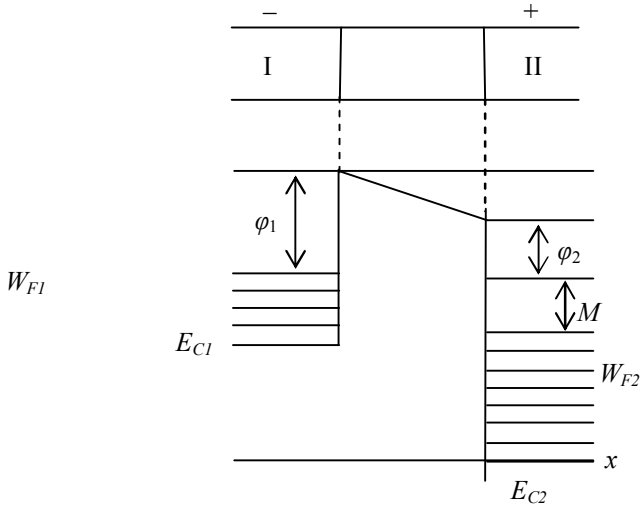


Рисунок 3.8. Энергетическая диаграмма системы металл – вакуум – металлы при приложении поля

Рассмотрим схему расчета результирующего тока

$$i = i_1 + i_2 \neq 0.$$

Ток создается электронами, составляющие импульса которых заключены в интервале

$$\rho_x \div \rho_x + d\rho_x; \quad \rho_y \div \rho_y + d\rho_y; \quad \rho_z \div \rho_z + d\rho_z, \quad i = e \cdot V \cdot n$$

тогда выражение для плотности тока будет иметь вид:

$$i(\rho_x, \rho_y, \rho_z) d\rho_x d\rho_y d\rho_z = D_{px} \cdot e \cdot \left(\frac{p_x}{m^*} \right) \cdot n(\rho_x, \rho_y, \rho_z), \quad (3.27)$$

где $\left(\frac{p_x}{m^*} \right)$ – скорость электронов в направлении x ;

D_{px} – коэффициент прозрачности, определяющий долю электронов, способных проникнуть сквозь потенциальный барьер;

$n(\rho_x, \rho_y, \rho_z)$, – концентрация электронов, составляющие импульсов которых заключены в заданном интервале.

Концентрация электронов определяется числом состояний n в элементе $dx dy dz$ пространства импульсов и функций Ферми – Дирака. Подставляя значения величин в уравнении для плотности тока (3.27), получено:

$$i(\rho_x, \rho_y, \rho_z) d\rho_x d\rho_y d\rho_z = D_{px} \cdot e \cdot \frac{p_x l}{m^*} \frac{2}{h^3} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{p_x^2}{2m^* km} - \frac{W_F}{km} + 1\right)} d\rho_x d\rho_y d\rho_z, \quad (3.28)$$

где h – постоянная Планка;
 m^* – эффективная масса электрона;
 W_F – энергия Ферми.

Решая уравнение (3.28) определены значения плотности токов из островка I в островок II и из островка II в островок I:

$$i_k = \frac{2e}{h^3 m^*} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} p_x D_{px} \left[\exp\left(\frac{p_x^2}{2m^* km} - \frac{W_F}{km}\right) + 1 \right]^{-1} dp_x \quad (3.29)$$

$$i_a = \frac{2e}{h^3 m^*} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{\infty} p_x D_{px} \left[\exp\left(\frac{p_x^2}{2m^* km} - \frac{W_F}{km} + \frac{eU}{km}\right) + 1 \right]^{-1} dp_x, \quad (3.30)$$

где U – величина приложенного к структуре напряжения.

Исходный путь всех расчетов – определение коэффициента прозрачности D_{px} :

$$D_{px} = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_{S_1}^{S_2} \left[2m^* (V(x) - W(x))\right]^{\frac{1}{2}} dx\right\}, \quad (3.31)$$

где $V(x)$ – потенциальная энергия электрона внутри барьера;
 $W(x)$ – кинетическая энергия электрона.

Если при определении потенциальной энергии $V(x)$ учитывать силы электрического изображения, то интеграл, определяющий значение плотности туннельного тока, не поддается аналитическому вычислению. Поэтому в различных работах авторы использовали приближенное решение уравнений [3.29, 3.30] в том или ином виде.

Зоммерфельд и Бете рассматривали прохождение туннельного тока через вакуумный зазор между двумя металлическими островками при следующих допущениях:

- форма барьера трапецидальная, то есть не учитываются силы электрического изображения;
- электрическое поле в вакуумном зазоре считалось однородным;
- функция Ферми – Дирака рассчитывалась при нуле Кельвина.

Используя эти допущения, Зоммерфельд и Бете рассчитали вольт-амперные характеристики туннельного тока в случае малых и больших напряжений, а Холм распространил их расчет на случай промежуточных напряжений.

Для малых напряжений, когда $eU \ll \varphi$ плотность туннельного тока определяется:

$$i = -\frac{e^2(2m^*\varphi)^{1/2}}{h^2S}U \exp\left[-\frac{4\pi S}{h}(2m^*\varphi)^{1/2}\right], \quad (3.32)$$

где φ – высота потенциального барьера, равная термодинамической работе выхода электрона из металла в вакуум;

h – постоянная Планка;

S – ширина барьера;

U – прикладываемое к структуре напряжение.

Здесь имеет место линейная зависимость между плотностью тока и напряжением.

При больших напряжениях, когда $eU > \varphi + W_F$

$$i = -\frac{e^3U^2}{8\pi h\varphi S^2} \exp\left[-\frac{8\pi S}{3heU}(2m^*)^{1/2}\varphi^{3/2}\right]. \quad (3.33)$$

Для случая промежуточных значений напряжения область интегрирования делится на два интервала: $eU < \varphi$ и $eU > \varphi$.

При $eU < \varphi$ плотность туннельного тока $i = i_1$

$$i_1 = \frac{3e}{hS_24\pi} \left\{ \left(\varphi - \frac{1}{2}eU \right) \exp\left[-\frac{4\pi S(2m^*)^2}{h} \left(\varphi - \frac{1}{2}eU \right)^{1/2} \right] - \left(\varphi + \frac{1}{2}eU \right) \exp\left[-\frac{4\pi S(2m^*)^2}{h} \left(\varphi + \frac{1}{2}eU \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (3.34)$$

При $eU > \varphi$ плотность тока $i = i_1 + i_2$, где

$$i_2 = \frac{e^3U^2}{8\pi hS^2\varphi} \exp\left[-\frac{8\pi S}{3heU}(2m^*)^{1/2}\varphi^{3/2} \right], \quad (3.35)$$

а i_1 подсчитывается по уравнению (3.34), заменяя eU на φ .

Из приведенных уравнений видно, что уже при напряжениях $eU < \varphi$ линейность вольт-амперных характеристик утрачивается.

Учет сил электрического изображения в параболическом приближении приводит к выражениям, где так же, как и выше, наблюдается линейная зависимость туннельного тока от напряжения в области малых напряжений. В области высоких напряжений линейность характеристики утрачивается.

В более поздних работах Симмонса задача по определению туннельных токов была решена для случая прохождения электронов сквозь барьер произвольной формы (рис. 3.9).

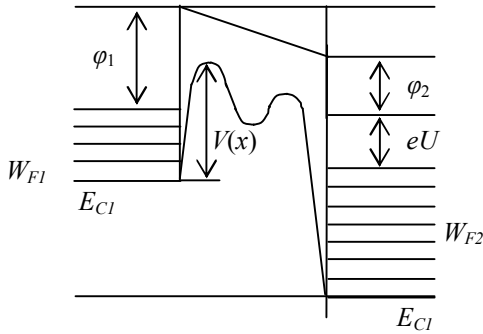


Рисунок 3.9. Энергетическая схема системы металл – вакуум- металл с произвольным потенциальным барьером

Симмонс установил, что результаты могут быть получены для барьеров любой формы, для которых можно аналитически вычислить среднюю высоту барьера.

Полученные выражения (3.23 – 3.35) для туннельного тока справедливы для температуры $T = 0k$, т.е. не было учтено тепловое возбуждение электронов. Симмонс и Стреттон получили температурную зависимость туннельного тока.

Влияние температуры на величину туннельного тока может быть учтено с помощью уравнения (3.36):

$$\frac{i(U, T)}{i(U, 0)} = \frac{\pi B_T kT}{\sin(\pi B_T kT)}, \quad (3.36)$$

где $B_T = \frac{4\pi S}{h} \left(\frac{2m^*}{\phi} \right)^{\frac{1}{2}}$.

3.2.3. Влияние подложки на электропроводность островковых пленок

Помимо прохождения туннельного тока через вакуумный зазор между двумя островками была предложена модель, в которой принималось во внимание участие подложки в механизме проводимости между островками.

Металлические островки наносились на стеклянную подложку. Свойства стеклянной подложки трактовались в рамках теории аморфных диэлектриков. Предполагалось, что большинство ловушек сосредоточено вблизи края зоны проводимости 1 и края валентной зоны 2 и лишь небольшое количество в середине запрещенной зоны.

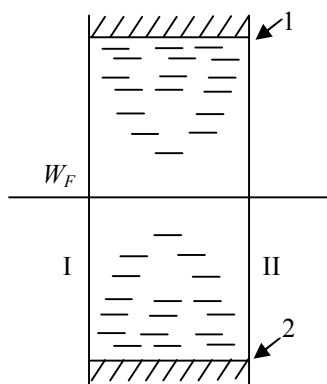


Рисунок 3.10. Энергетическая диаграмма электронных переходов из островка в островок

Уровень Ферми в стеклянной подложке становится таким же, как уровни Ферми в металлических островках благодаря переносу заряда между металлом и объемом стекла. На рис. 3.10 показано, как электрон может туннелировать и островка металла на ловушку *A*. При этом небольшой избыток энергии передается решетке стеклянной подложки. Туннелирование из ловушки *A* в островок происходить не может, так как в нем нет энергетического уровня, соответствующего уровню *A*. До того, как произойдет туннелирование, необходимо активировать переброс электрона на ловушку *B* – ближайшую незаполненную ловушку с энергией выше уровня Ферми W_F . Этими переходами можно объяснить активационный характер проводимости островковых пленок.

В работах Хилла за энергию активации при туннелировании принимается электростатическая энергия заряженной частицы. Инжектирова-

ние одного электрона в островок радиуса r приводит к увеличению потенциала этого островка по отношению к нулевому потенциалу на бесконечности на величину

$$E' = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r}, \quad (3.37)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала подложки.

Этот островок повышает потенциал соседнего островка, находящегося на расстоянии S до величины

$$E'' = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 (2r + S)}. \quad (3.38)$$

В отсутствии внешнего поля разность потенциалов между двумя островками составляет

$$E_a = E' - E'' = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0} \left(\frac{r + S}{r(2r + S)} \right). \quad (3.39)$$

Эта величина соответствует работе, которую необходимо совершить при перемещении заряда от первого островка ко второму, а, следовательно, является энергией активации проводимости в пленке.

Используя выражения для плотности тока (3.27) и коэффициента прозрачности (3.31), Хилл получил выражение для плотности туннельного тока с участием подложки:

$$i(U, T) = \frac{8\pi me}{h^3 B^2} sh \left(\frac{eU}{kT} \right) \frac{\pi B kT}{\sin \pi B kT} \exp \left(A \varphi^{-\frac{1}{2}} \right) \exp \left(-\frac{Ea}{kT} \right), \text{ при } Ea > kT \quad (3.40)$$

$$i(U, T) = \frac{8\pi me}{h^3 B^2} sh \left(\frac{eU}{kT} \right) \frac{(\pi B kT)^2}{\sin \pi B kT} \exp(-A\varphi) \frac{1}{2} \left(\frac{kT}{Ea} \right), \text{ при } Ea < kT \quad (3.41)$$

где $A = \frac{4\pi S(2m)^{\frac{1}{2}}}{h}$; $B = \frac{A}{\varphi^{1/2}}$.

При участии подложки величина туннельного тока возрастает, так как высота потенциального барьера меньше термодинамической работы выхода на величину электронного средства. Кроме того прозрачность потенциального барьера еще больше возрастает, если на поверхности подложки имеются свободные ионы щелочных металлов, образующих поверхностные электронные состояния в подложке. Такие подложки называются активными.

3.2.4. Термоэлектронная эмиссия островковых пленок

Вторая компонента тока, определяющая электропроводность островных пленок – ток термоэлектронной эмиссии (ТЭЭ).

ТЭЭ – это явление испускания электронов нагретыми телами в вакуум или другую среду. Для преодоления потенциального барьера на границе «твердое тело – вакуум» необходимо, чтобы энергия электронов была больше работы выхода. Значение тока ТЭЭ в вакуум при температуре T (k) определяется формулой Ричардсона – Дэшмана:

$$i(T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right), \quad (3.42)$$

где A – постоянная Ричардсона, равная $120 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2 \text{ K}^2$;

T – температура;

φ – работа выхода на границе твердое тело – вакуум;

k – постоянная Больцмана.

Вероятность выхода электронов можно увеличить не только за счет повышения температуры, а также за счет снижения высоты потенциального барьера путем приложения сильного электрического поля. При этом ТЭЭ может быть обусловлена термическим перебором электронов через потенциальный барьер, в результате чего электроны могут попадать в вакуум или в зону проводимости диэлектрика. Такая эмиссия называется эмиссией Шоттки.

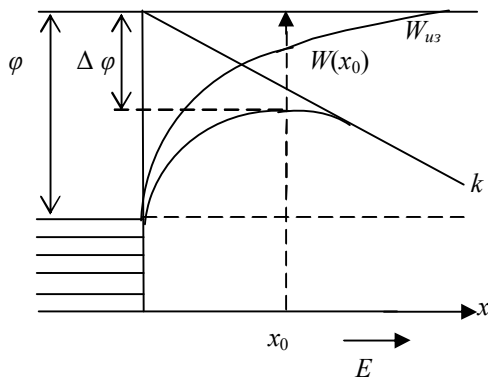


Рисунок 3.10. Энергетическая диаграмма для эффекта Шоттки

Для определения эмиссии Шоттки представим поверхность металла, вблизи которой находится электрон. Его потенциальная энергия в отсутствие поля описывается энергией, которая определяется силами электрического изображения (рис. 3.11):

$$W_{из} = \frac{e^2}{16\pi \varepsilon \varepsilon_0 x}, \quad (3.43)$$

где e – заряд электрона;

ε – диэлектрическая постоянная вакуума или диэлектрик;

ε_0 – электрическая постоянная;

x – координата.

При приложении поля к поверхности металла напряженностью E сила поля производит работу eEx . Потенциальная энергия электрона под действием поля уменьшается на величину eEx и описывается прямой Ok . Суммарная энергия электрона в этом случае равна:

$$W(x) = -eEx - \frac{e^2}{16\pi \varepsilon \varepsilon_0 x}$$

(3.44)

и имеет максимальные значения при $x = x_0$.

Поле снижает высоту потенциального барьера на величину $W(x_0)$ и сужает барьер, работа выхода уменьшается до $\varphi - W(x_0)$.

Определим эту величину.

$$\text{При } x = x_0 \quad \frac{\partial W(x)}{\partial x} = 0.$$

$$\frac{\partial W(x)}{\partial x} = -eE + \frac{e^2}{16\pi \varepsilon \varepsilon_0 x_0^2} = 0.$$

Отсюда

$$x_0 = \sqrt{\frac{e}{16\pi \varepsilon \varepsilon_0 E}}, \quad (3.45)$$

тогда, подставляя значение x_0 в (3.44), получим:

$$W(x_0) = -\sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0}}, \quad (3.46)$$

Следовательно, работа выхода электрона в вакуум

$$\varphi' = \varphi - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0}} = \varphi - \Delta\varphi, \quad (3.47)$$

где $\Delta\varphi$ – коэффициент Шоттки.

При наличии двух металлических электродов (островков) эффект снижения потенциального барьера представлен на рис. 3.12.

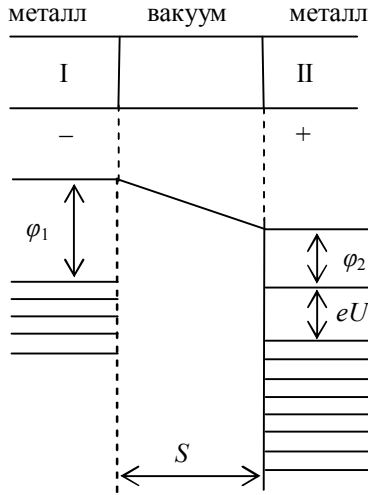


Рисунок 3.12.

Прикладывая к островку I отрицательный потенциал источника, а к островку II – положительный потенциал, суммарный ток термоэлектронной эмиссии будет равен

$$\begin{aligned}
 i_{TЭ} &= i_k - i_a \exp\left(-\frac{\varphi'}{kT}\right) - AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi''}{kT}\right) = \\
 &= AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta\varphi}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eU}{kT}\right)\right].
 \end{aligned}
 \tag{3.48}$$

Анализ уравнения (3.48) показывает, что при малых значениях прикладываемого напряжения ТТЭ пропорционален прикладываемому напряжению U . Вольтамперная характеристика – линейная в области сильных полей линейность характеристики утрачивается, т.е. наблюдается аналогичная зависимость как в случае туннельных токов.

Однако между этими токами имеется существенное отличие. Величина туннельного тока определяется в основном термодинамической работой выхода φ и величиной зазора S и практически не зависит от температуры.

Электроны при туннелировании проходят сквозь барьер. ТТЭ – это надбарьерная эмиссия, которая, в основном, определяется температурой. Построена графическая зависимость (рис. 3.13), определяющая области преобладания каждого эффекта:

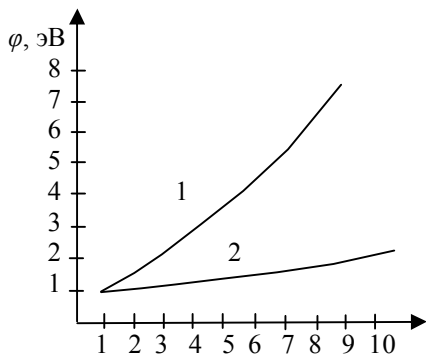
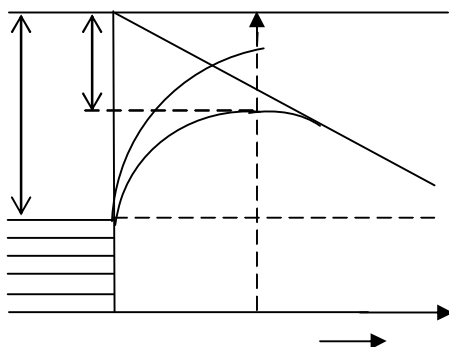


Рисунок 3.13. Области преобладания токов
 1. Область туннельного тока
 2. Область ТЭЭ

Туннельные токи преобладают при низких температурах и малых зазорах, ТЭЭ преобладает при повышенных температурах в области больших зазоров.



4. РЕЗИСТИВНЫЕ ПЛЕНКИ

4.1. Основные параметры резистивных пленок

При изготовлении резисторов требуются пленки с высоким удельным сопротивлением, малым температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) и высокой временной стабильностью. Сопротивление пленки прямоугольного сечения, представленной на рис. 4.1 определяется:

$$R = \frac{\rho l}{db} = \rho_s \frac{l}{b}, \quad (4.1)$$

где R – сопротивление резистора, Ом;

l , b и d – соответственно длина, ширина и толщина пленки;

ρ_s – поверхностное сопротивление (сопротивление квадрата слоя), Ом/□.

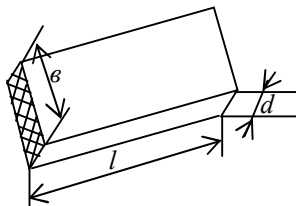


Рисунок 4.1. Прямоугольный резистивный слой

Учитывая, что толщина резистивных пленок составляет 0,03–0,1 мкм, то для реализации $\rho_s = 10\text{--}100000$ Ом/□ необходимы материалы с удельным объемным сопротивлением $\rho = 0,5\text{--}5000$ мкОм·м. Массивные металлы имеют удельные сопротивления близкие только к нижнему пределу. Полупроводники могут удовлетворять требованию по сопротивлению, но имеют большой отрицательный ТКС. Полуметаллы (Bi , Sb) характеризуются высоким ρ , но имеют большой ТКС и низкую температуру плавления, что приводит к нестабильности пленок.

Однако существует несколько путей для повышения сопротивления резистивных пленок:

– использование пленок малой толщины их сопротивление увеличивается за счет размерного эффекта. Но уменьшение толщины пленки ограничивается требованиям воспроизводимости и стабильности параметров. При малой толщине малейшие отклонения технологических параметров могут оказать сильное влияние на величину ρ . Кроме того в процессе эксплуатации тонкая пленка может перейти в островковую, что приведет к резкому изменению ρ ;

– пленка имеет большее количество примесей по сравнению с массивным материалом, причем, примеси могут быть специально введены. Для стабилизации примесей резистивные пленки нередко подвергают отжигу, в связи с чем выбирают тугоплавкие материалы;

– используют двухфазные композиции металл – диэлектрик или металл – полупроводник. Введение диэлектрика или полупроводника повышает удельное сопротивление и снижает ТКС;

– используют кристаллические структуры присущие только материалам в пленочном состоянии (β - Ta , пористый Ta), имеющие высокое удельное сопротивление и малый ТКС.

Для реализации этих возможностей пленочных материалов резисторы изготавливают:

- 1) из чистых тугоплавких металлов с высоким ρ ;
- 2) из сплавов и соединений этих металлов;
- 3) на основе композиций из металлов и полупроводников;
- 4) на основе композиций из металлов и диэлектриков.

4.2. Резистивные пленки металлов, сплавов и соединений

Из чистых металлов наиболее Широков распространение в микроэлектронике получили пленки хрома. Хром удовлетворяет практически всем требованиям, предъявляемым к материалу резистивной пленки. Он достаточно тугоплавок ($T_{пл} = 1800^{\circ}\text{C}$), имеет большой удельное сопротивление, хорошую адгезию, достаточно технологичен. Получают пленки хрома термическим испарением.

Свойства пленок хрома зависят от толщины пленок, температуры подложки во время конденсации и скорости конденсации. Минимальное удельное сопротивление, по величине приблизительно в два раза большее, чем для массивного образца, наблюдалось при температуре подложки $473 - 573 \text{ K}$ для пленок толщиной $100 - 200 \text{ нм}$. Этот минимум соответствует максимальному размеру зерен около $20 - 25 \text{ нм}$. Большое удельное сопротивление при малых скоростях напыления и низких температурах подложки связано, по-видимому, с абсорбцией газовых примесей.

Наряду с пленками чистого хрома используются пленки сплава хрома с никелем – нихрома, состоящего из 80% никеля и 20% хрома. Наиболее широко используемый метод осаждения пленок нихрома – напыление в вакууме. Основные трудности, возникающие при реализации этого метода, – это весьма значительная разность в давлений паров никеля и хрома и высокая химическая активность нихрома по отношению ко многим материалам тиглей. Например, при 1000°C хром испаряется в 300 раз

быстрее никеля, в то время как при 1300°C это отношение падает до 8. Из-за более высокого давления паров хрома состав и, следовательно, удельное сопротивление пленок, полученных испарением из расплава, имеющего ограниченную массу, будут изменяться во времени. Например, если испарить около 12% 1,2-граммовой навески, нагревая ее до температуры 1450°C , то состав пленок непрерывно меняется вместе с изменением величины поверхностного сопротивления. По мере увеличения содержания хрома в пленках нихрома их удельное сопротивление возрастает.

Существует и другая проблема при нанесении пленок нихрома – это частичное окисление хрома во время напыления. Степень окисления зависит, очевидно, от скорости напыления, концентрации остаточного газа и температуры подложки.

Электронномикроскопические исследования нихромовых пленок, полученных напылением при давлении остаточных газов 10^{-2} Па, показали, что только одна треть хрома образовала сплав с никелем, остальная часть хрома кристаллизовалась в виде окиси хрома. После отжига при температуре свыше 773 K пленка состояла из моно-кристаллических островков никель-хрома размером до 10 нм в матрице окиси хрома. Обычно сплавы такого вида имеют отрицательный ТКС.

На рис. 4.2 показаны зависимость удельного сопротивления и состава пленки в зависимости от ее толщины.

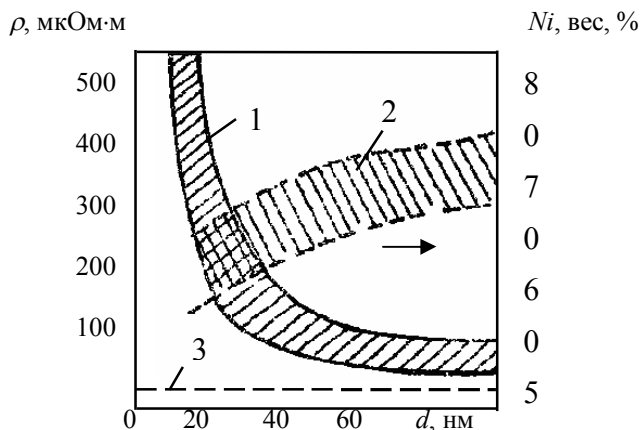


Рисунок 4.2. Зависимость удельного сопротивления и состава пленок нихрома от толщины пленки: 1 – зона изменения ρ ; 2 – зона изменения состава пленок (содержание в пленке никеля, вес, %); 3 – сопротивление исходного материала

Нижняя штриховая линия 3 на рисунке соответствует исходному испаряемому материалу с $\rho = 108$ мкОм·см. Разброс экспериментальных данных, представленных на рис. 4.2, показывает, что удельное сопротивление довольно чувствительно к условиям осаждения, т.е. частичное окисление хрома и захват газов, очевидно, играют большую роль. Пленки малой толщины больше обогащены хромом. Для одной и той же толщины удельное сопротивление пленок нихрома возрастает по мере увеличения в них содержания хрома.

На рис. 4.3 представлена характерная зависимость ТКС нихромовых пленок от толщины, имеющая горизонтальный участок, где ТКС не зависит от толщины пленки. Отрицательный температурный коэффициент сопротивления, имеющий место для тонких пленок, обычно приписывается добавке в состав пленки полупроводящих окислов или туннелированию электронов между гранулами. В области толщин 20-80 нм с хорошей воспроизводимостью получают резисторы с удельным сопротивлением 50-300 Ом/□ и с положительным ТКС $(50-200) \times 10^{-6}$ град⁻¹. Обычно пленки нихрома отжигают в вакууме или на воздухе для стабилизации характеристик. В зависимости от атмосферы при отжиге рекристаллизация пленки может привести к уменьшению сопротивления или же окисление поверхности и границ зерен может вызвать увеличение сопротивления.

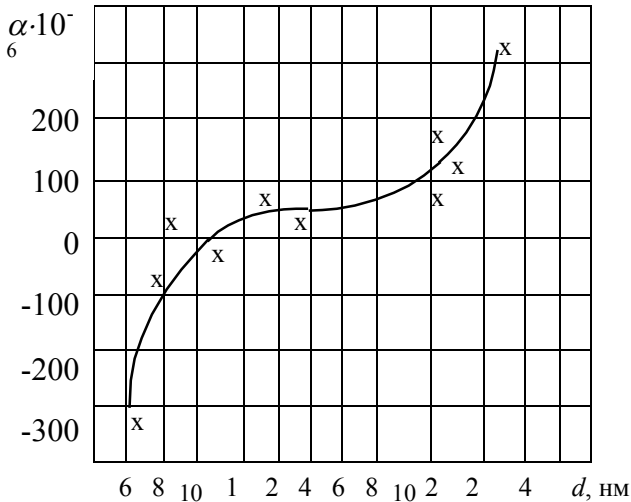


Рисунок 4.3. Зависимость ТКС пленки нихрома от ее толщины

Другим чистым металлом, используемым в пленочной электронике, является тантал. Пленки тантала обеспечивают поверхностное сопротивление 50-500 Ом/□, низкий ТКС $(-1 \div +2) \cdot 10^{-4}$ 1/град и высокую стабильность. Пленки получают ионным распылением. Параметры пленок зависят от режимов получения и последующей термообработки.

Структурные исследования тонких танталовых пленок позволили обнаружить три структурных модификации танталовых пленок (табл. 4.1): α -Ta, β -Ta, пористый тантал.

Таблица 4.1

Характеристика	Массивный образец	Пленка		
		α -Ta	β -Ta	пористый Ta
Структура	Кубическая объемно-центрированная (ОЦК)	ОЦК	Тетрагональная	α -Ta и β -Ta
Плотность кг/м ³ $\rho \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$	$16,6 \cdot 10^3$ $12,6 \cdot 10^{-8}$	$15,6 \cdot 10^3$ (25÷50) $\cdot 10^{-8}$	$15,9 \cdot 10^3$ (180220) $\cdot 10^{-8}$	$12,1 \cdot 10^3$ $5000 \cdot 10^{-8}$
ТКС $\cdot 10^4$ 1/град	35	5 – 18	(+1 ÷ -1)	(+1 ÷ -1)
Напряжение разряда, кВ	–	2,5 – 3	4 ÷ 5	1 – 1,5

Пленки α -Ta имеют объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК) как и в случае массивного тантала. Пленка состоит из кристаллитов размером порядка 200 нм и имеет более высокое сопротивление и меньший ТКС по сравнению с массивным Ta. Пленки β -Ta имеют тетрагональную структуру, которая не наблюдается у массивного Ta, и состоит из кристаллитов размером 20 нм.

Пленки β -Ta обеспечивают более высокое сопротивление по сравнению с массивным танталом и α -Ta, и очень низкий ТКС. При низких разрядных напряжениях (1–1,5 кВ) получают пленки Ta пониженной плотности. Пленки могут иметь ОЦК или тетрагональную структуру и представляют собой скопление кристаллов размером 30–50 нм, пронизанные порами размером 5 нм. Пористые пленки имеют высокое сопротивление и низкий ТКС.

Помимо разрядного напряжения на структуру танталовых пленок влияет подача отрицательного смещения на подложку, которое стимули-

рует получение β -Ta. Однако большая величина напряжения смещения вызывает интенсивную бомбардировку осаждаемой пленки, и β -Ta переходит в α -Ta.

Изменение структуры и состава пленки происходит также при распылении тантала в аргоне с добавлением азота. На рис. 4.4 приведены зависимости ρ и ТКС пленок от количества азота, которое определено как его парциальное давление в относительных единицах. Наименьшие из показанных давлений соответствует остаточному давлению в рабочей камере.

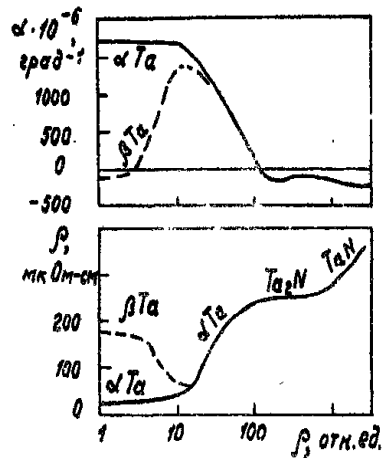


Рисунок 4.4. Зависимость удельного сопротивления (ρ) и ТКС (α) от давления азота в процессе распыления

Как видно из рис. 4.4, без преднамеренного легирования азотом могут образоваться танталовые пленки любого из двух типов. Удельные сопротивления их существенно различаются, поскольку они обладают различными кристаллическими структурами. В том случае, когда первоначально осаждается тантал с ОЦК-структурой (α -тантал), по мере повышения давления азота ρ растет вследствие захвата пленкой азота в междоузельные позиции, причем ОЦК-структура сохраняется до тех пор, пока пленка не оказывается насыщенной растворенным азотом. С момента насыщения избыточный азот вызывает образование в пленках соединения Ta_2N ; в пленках обнаруживаются фазы со структурами ОЦК-тантала и Ta_2N , а кривая зависимости ρ от давления азота становится пологой. При дальнейшем увеличении азота состав пленок изменяется до тех пор, пока не образуются монофазные пленки Ta_2N . При еще более высоком давле-

нии азота появляется новая, гранецентрированная кубическая фаза, приписываемая образованию TaN . С этого момента кривая удельного сопротивления едет несколько, по-видимому, из-за более высокого сопротивления TaN по сравнению с Ta_2N .

Если при низких давлениях азота образовался $\beta-Ta$, то увеличение давления сначала снижает удельное сопротивление, как показано на рис. 4.4. Это снижение вызывается, по крайней мере, двумя причинами. Во-первых, у пленок β -структуры растворимость примесей в междуузлия мала, поэтому появляется низкоомная фаза α -тантала, поглощающая избыточный азот и снижающая общее удельное сопротивление пленок. Во-вторых, уже малые количества азота могут влиять на зародышеобразование в пленках таким образом, чтобы вызвать предпочтительное развитие ОЦК-структуры. По достижении давлений азота, при которых пленка целиком принимает ОЦК-структуру, дальнейшее увеличение давления вызывает те же явления, что и описанные выше, поэтому две кривые сливаются в одну.

Что касается ТКС, то у $\beta-Ta$ он близок к нулю, а у α -тантала имеет высокое положительное значение. У пленок $\beta-Ta$ по мере увеличения давления азота этот коэффициент сначала растет, проходит через высокий максимум и затем уменьшается почти до нуля, что соответствует значению его у пленок Ta_2N .

Наивысшая стабильность пленок по сопротивлению наблюдается при давлениях азота в области существования Ta_2N . Кроме того, снижаются требования к технологическому процессу изготовления. Это объясняется главным образом тем, что свойства пленок определяются скорее количеством захваченного азота, нежели особенностями распылительной системы. Параметры пленочных резисторов на основе пленок нитрида тантала (Ta_2N) приведены в табл. 4.2.

В поисках материалов для высокотемпературных резисторов, способных работать при температуре 773 K, были исследованы пленки рения и вольфрама. Для получения стабильных резисторов с низким ТКС на основе рения необходимо наносить защитное покрытие, например из монооксида кремния. На рис. 4.5 приведено относительное изменение во времени сопротивления резисторов, выполненных на пленках рения с различным удельным сопротивлением.

Анализ этих кривых показывает, что максимальное отклонение сопротивления резисторов от первоначального значения составляет 0,25%. На пленках рения с $\rho_s = 200 \text{ Ом}/\square$ можно получать стабильные резисторы и без защиты. Максимальное значение $\Delta R/R$ не превышает 1% за 1000 ч. (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Материал	Удельное сопротивление, ρ_s , Ом/□	ТКС $\alpha \times 10^{-6}$, град ⁻¹	Стабильность за 1000 ч. $\Delta R/R$, %
Хром	50 – 300	(-100)–(+600)	0,1–1,0
Тантал	50 – 500	(-100)–(+200)	0,01–0,1
Нитрид тантала	100 – 200	–(30–100)	0,01
Рений	200 – 800	(-100)–(+100)	1
Вольфрам	200 – 800	(-100)–(+200)	5,8
Вольфрам-рений	30 – 100	–(10–100)	0,1
Нихром	10 – 400	(-50)–(+500)	0,16–1,0
МЛТ-3М	200 – 500	$\pm(100-200)$	–
РС-3710	50 – 3000	–(50–100)	0,5
РС-3001	500 – 3000	–10	0,2
<i>Re – Si – W</i>	1000 – 3000	–(500–600)	0,1
X27K50TM	100 – 200	–50	0,6
<i>Cr – SiO</i>	200 – 2000	–(50–100)	–
K50C	2000 – 10000	–(80–300)	0,4

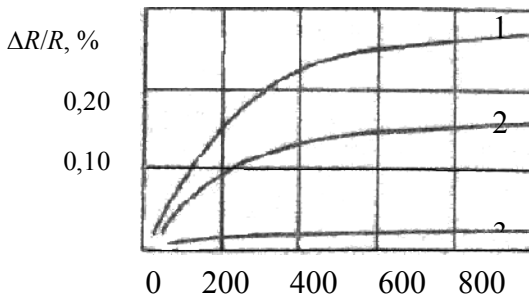


Рисунок 4.5. Стабильность рениевых резисторов с защитным покрытием:

1. $\rho_s = 2500$ Ом/□; 2. $\rho_s = 1000$ Ом/□; 3. $\rho_s = 250$ Ом/□.

На основе пленок рения можно создать стабильные резисторы с поверхностным сопротивлением 200–800 Ом/□ и ТКС минус 80×10^{-6} град⁻¹ при удельной мощности рассеяния до 10 Вт/см². Напыление пленок рения производили при помощи электронно-лучевого испарения при давлении не выше 10^{-3} Па.

Было проведено достаточно полное исследование пленок вольфрама, полученных ионным распылением.

Исследовано влияние скорости распыления и толщины пленок на ρ_s и ТКС (рис. 4.6).

При малых скоростях распыления (кривая 1) существует тенденция к образованию крупнокристаллических пленок с равномерным распределением включений по кристаллам, что приводит к преобладанию рассеяния носителей на фонах и дефектах кристаллической решетки. При этом ТКС меняет знак от отрицательного при малых толщинах до положительного при больших толщинах. С увеличением скорости распыления пленки становятся более мелкокристаллическими, но количество захватываемых молекул газов велико, и они концентрируются на границах зерен. Это вызывает преобладание активационных процессов в механизме проводимости, что подтверждается более отрицательными значениями ТКС (кривая 2).

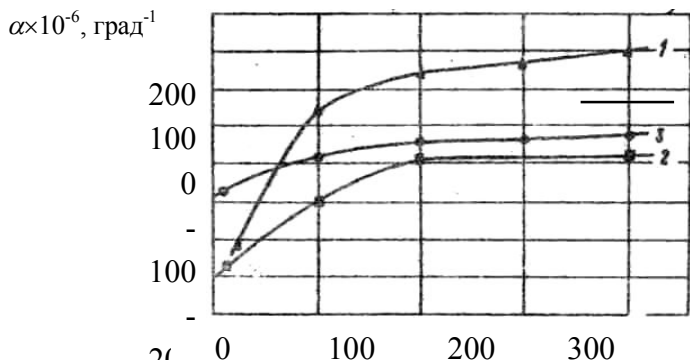


Рисунок 4.6. Зависимость ТКС пленок вольфрама от толщины при различных скоростях напыления (нм/мин): 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20

При дальнейшем увеличении скорости распыления образуются мелкокристаллические, близкие к аморфным, пленки, количество газовых включений падает и при небольших толщинах пленки становятся электрически сплошными, что объясняет слабую зависимость ТКС от толщины (кривая 3). В этом режиме можно получить резисторы с $\rho_s = 200-800 \text{ Ом}/\square$ и ТКС, не превышающий $\pm 1,5 \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Временная стабильность вольфрамовых резисторов хуже, чем для резисторов на основе пленок рения (см. табл. 4.2).

Необходимость создания резистивных пленок с большими значениями удельного сопротивления порядка сотен и тысяч омов на квадрат поверхности заставила обратиться к новым типам материалов.

4.3. Композиции на основе металлов и диэлектриков (керметы)

Керметные пленки представляют собой композиционные структуры, содержащие металлическую и диэлектрическую компоненты. Интерес к таким пленкам стимулирован тем, что их удельное сопротивление выше, чем сопротивление сплошных металлических пленок. По существу структура проводящей фазы керметных пленок аналогична структуре рассмотренных выше островковых и квазисплошных пленок. Отличие состоит лишь в том, что поры в металлической пленке заполнены не вакуумом или воздухом, а твердым диэлектриком. В связи с этим керметные пленки более стабильны, менее подвержены влиянию окружающей среды и более полезны в качестве пленочных резисторов, чем островковые и квазисплошные пленки.

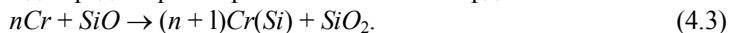
На керметных пленках ($Cr-SiO$, $Au-SiO$, $PtWO_3$, $PtTa_2O_5$ и т.д.) можно реализовать поверхностные сопротивления $2-10 \text{ кОм}/\square$ и ТКС – $(80-300) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Конкретная структура керметов зависит от природы компонентов, их относительного содержания, условий осаждения и термообработки после осаждения. Сложный характер проводимости керметов изучался многими авторами, но большинство работ посвящено изучению пленок $Au-SiO$ и $Cr-SiO$.

Пленки $Au-SiO$ представляют собой островки из золота, распределенные в диэлектрической матрице SiO . Золото, как благородный металл, по всей вероятности не образует сложных фаз. Для таких пленочных структур справедлива модель туннелирования, согласно которой энергия активации связана с различием уровней Ферми в заряженных и незаряженных островках. Электроны туннелируют из одного островка в другой, и сопротивление структуры определяется как сумма двух последовательно соединенных сопротивлений – островка и межостровкового зазора.

$$\rho = \rho_{\text{ост}} + \rho_{\text{зазора}} \quad (4.2)$$

В случае керметов $Cr-SiO$, наиболее полно изученных и наиболее подходящих для использования в качестве тонкопленочных резисторов, наблюдается диспропорционирование SiO и взаимодействие свободного Si с Cr . Глэнг и др. провели детальное исследование структуры керметных пленок $Cr-SiO$. Как оказалось, кристаллическая о.ц.к.-фаза хрома сохраняется вплоть до предела растворимости Si в Cr в твердом состоянии:

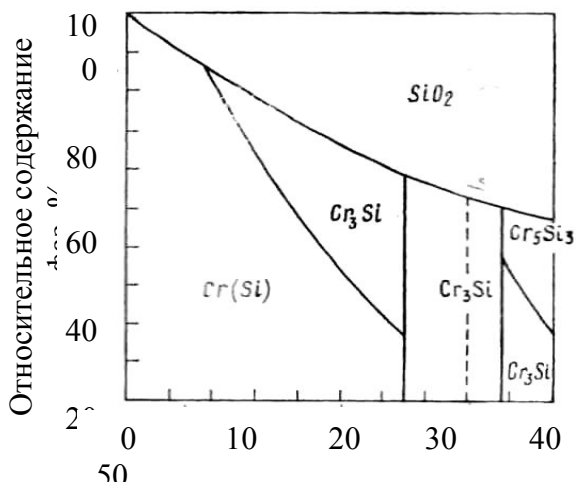


С ростом концентрации SiO начинает образовываться соединение Cr_3Si согласно реакции



Первоначально силицид хрома имеет аморфную структуру и кристаллизуется только в процессе отжига.

Керметные пленки $Cr-SiO$ в процессе реакции в твердом состоянии образуют фазы в соответствии с диаграммой состояния для массивного материала $Cr-Si$. В равновесных условиях концентрация частиц различных фаз определяется температурой осаждения пленок. Пленки неоднородны по структуре и содержат небольшие частицы Cr и силицидов, разделенные прослойками SiO_2 . Считая, что реакции протекают согласно схемам (4.3) и (4.4) можно полностью рассчитать относительные количества входящих в пленку фаз и занимаемый ими в пленке относительный объем и построить соответствующую диаграмму состава (рис. 4.7).



Рисунок

4.7.

Диаграмма состава пленки $Cr-SiO$ при полном диспропорционировании SiO и его реакции с Cr согласно фазовой диаграмме

Естественно, что механизм электропроводности кермета зависит от содержания SiO . При очень малых концентрациях образуется сплошная металлическая фаза $\alpha-Cr$ с самым низким удельным сопротивлением, причем в ней может содержаться растворенный кремний. При увеличении концентрации SiO образуются островки хрома, внедренные в изолирующую матрицу SiO_2 , что приводит к туннелированию и увеличению удельного сопротивления. Примерно при 5ат.% Si островки соединяются мостиками образующейся фазы Cr_3Si , которые препятствуют увеличению сопротивления за счет увеличения объема фазы SiO_2 . Проводимость при этом

определяется двумя механизмами одновременно – межстрочковым туннелированием и проводимостью по тонким металлическим нитям. Считая, что оба процесса проводимости независимы и протекают одновременно, результирующее сопротивление определяется, как при параллельном их соединении:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{заз}} \cdot \rho_{\text{нит}}}{\rho_{\text{заз}} + \rho_{\text{нит}}}. \quad (4.5)$$

Скорость изменения сопротивления с увеличением процентного содержания SiO может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от относительного вклада в проводимость того или другого механизма. При концентрациях SiO в интервале 32–44% пленка содержит фазу Cr_3Si со все более увеличивающимся содержанием фазы SiO_2 , а сопротивление возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации SiO хотя и появляется фаза Cr_5Si_3 , но объемное содержание SiO_2 еще более возрастает, приводя к дальнейшему увеличению сопротивления.

4.4. Композиции на основе пленок металлов и полупроводников

Для получения резистивных пленок с жесткими допусками по сопротивлению ($\pm 0,01$ – $0,005\%$) в широком диапазоне температур используются тройные композиции рения, кремния и переходных металлов IV и V групп (Ti , Mo , Ta). Пленки заданного состава получают ионным распылением отдельных мишеней или составных мишеней. Для обеспечения равномерности пленки по составу и толщине осаждение происходит на вращающиеся подложки. Распыление осуществляется в атмосфере аргона при давлении 3–4 Па, комнатной температуре подложки. Потенциал мишени 3,8 кВ, расстояние мишень–подложка – 6 см.

Определение рационального состава пленок для обеспечения заданных удельных сопротивления и ТКС использовались симплексы «состав – свойство» неполной кубической модели. Были исследованы пленки приблизительно равной толщины (30 нм) составов, соответствующих точкам 1–7 симплекс–центроидного плана (рис. 4.8).

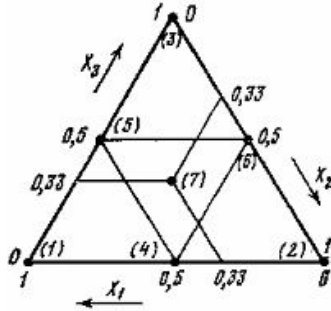


Рисунок 4.8. Расположение экспериментальных точек (1-7) симплекс-центроидного плана для трехкомпонентной пленки

Значения ТКС и удельного сопротивления в этих точках приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Система	Y_1	Y_2	Y_3	Y_{12}	Y_{13}	Y_{23}	Y_{123}
<i>Si-Re-Ti</i>	-3000/100000	250/350	350/400	90/2000	150/2800	200/500	225/900
<i>Si-Re-Mo</i>	-3000/100000	250/350	400/200	90/2000	-200/1000	200/400	-80/900
<i>Si-Re-Ta</i>	-3000/100000	250/350	300/400	90/2000	-90/2000	250/450	-110/1120
<i>Nb-Re-Ti</i>	800/100	240/350	350/400	650/400	210/500	200/500	80/560
<i>Nf-Re-Mo</i>	450/250	250/350	400/200	225/450	300/310	200/400	120/470
<i>Zr-Re-Ti</i>	350/300	250/350	350/400	200/500	200/480	200/500	250/540
<i>W-Re-Nb</i>	300/350	250/350	800/100	250/430	615/450	650/400	200/500

Для построения диаграмм состав – свойство с помощью ЭВМ формировался массив координат концентрационного треугольника, которые наряду с экспериментальными данными подставлялись в уравнение неполной кубической модели

$$\dot{Y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (4.6)$$

где $\beta_1 = Y_1$; $\beta_2 = Y_2$; $\beta_3 = Y_3$; $\beta_{ij} = 4Y_{ij} - 2Y_i - 2Y_j$;

$\beta_{123} = 27Y_{123} - 12(Y_{12} + Y_{13} + Y_{23}) + 3(Y_1 + Y_2 + Y_3)$, а символ Y относится к обозначению свойства.

Полученные по этой модели с помощью ЭВМ диаграммы состав–ТКС и состав– ρ приведены на рис. 4.9 и 4.10.

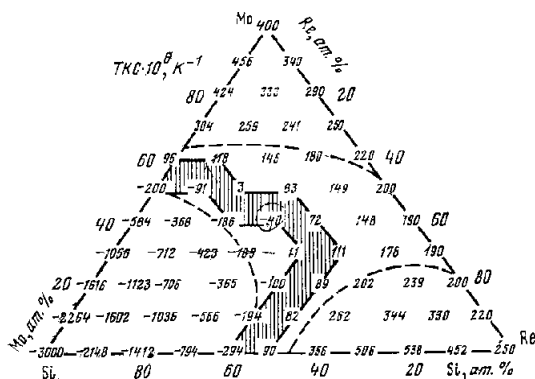


Рисунок 4.9. Диаграмма состав–ТКС системы *Si-Re-Mo*, полученная с помощью ЭВМ

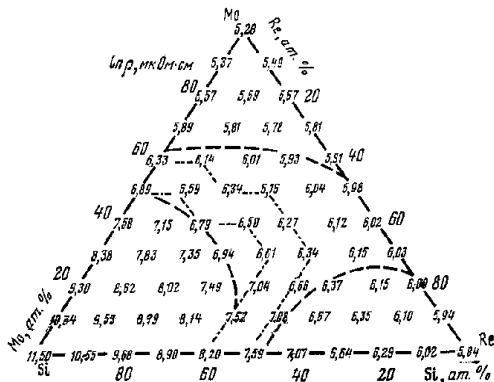


Рисунок 4.10. Диаграмма состав–электросопротивление системы *Si-Re-Mo*, полученная с помощью ЭВМ

Определив по рассчитанным диаграммам требуемый состав пленки для обеспечения заданных ρ и ТКС, можно рассчитать распыляемые площади составной мишени. При этом следует учитывать значение коэффициентов распыления каждой компоненты, чтобы сделать корректировку площадей.

4.5. Механизм проводимости резистивных пленок

Для объяснения механизма проводимости резистивных пленок, которые имеют квазиаморфную структуру, чаще всего исходят из принципа сложения эффектов, наблюдаемых в отдельных фазах структуры. Вклад в полное удельное сопротивление ρ вносят, как и в случае проводящих пленок, рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки, на примесях и на дефектах структуры.

Если число свободных электронов с зарядом e в единичном объеме металла составляет n , то при их подвижности μ проводимость σ будет определяться выражением

$$\sigma = e \cdot n \cdot \mu. \quad (4.7)$$

Электрическое сопротивление в металлических структурах возникает из-за нарушения периодичности кристаллической решетки вследствие колебаний атомов. Последние рассеивают электронные волны и тем самым создают электросопротивление.

Подвижность электронов, а соответственно и электропроводность при температуре выше температуры Дебая θ_D обратно пропорциональна энергии теплового движения. Учитывая, что практический интерес представляет исследование электрических свойств резистивных материалов в области рабочих температур эксплуатации, что обычно не входит за пределы 200-500 K, то можно считать справедливой линейную зависимость удельного сопротивления от комнатной температуры и выше:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (4.8)$$

ρ_T – удельное сопротивление при температуре T ;

ρ_0 – исходное удельное сопротивление, измеренное при температуре T_0 , указанное в справочнике;

α – температурный коэффициент сопротивления.

Учитывая, что толщина резистивных пленок соизмерима с длиной свободного пробела, следует принимать во внимание, что наряду с рассеянием электронов на тепловых колебаниях атомов происходит рассеяние на поверхностях пленки, т.е. имеет место размерный эффект.

Поэтому следует в уравнении (4.8) вместо ρ_0 для массивности материала использовать значение ρ_0 пленки, рассчитанное по уравнению (3.16).

Среди примесных дефектов в кристаллической структуре наиболее простыми являются точечные.

Помимо твердых примесей, попадающих в пленку, следует учитывать влияние газовых включений на электропроводность пленок. При сравнении пленок различных металлов, напыленных термическим испаре-

нием в вакууме или ионным распылением, было установлено различие в удельном сопротивлении. При получении пленок при высоких давлениях (ионное распыление) в среде Ar , O_2 , H_2 сопротивление пленок было обычно выше, чем у пленок, полученных в высоком вакууме. Кроме того сопротивление пленок возрастает с увеличением энергии ионов, бомбардирующих пленку. При изменении энергии от 0,25 до 4 кэВ вначале наблюдался спад сопротивления, вероятно, из-за удаления адсорбированных газов, а затем рост сопротивления из-за вносимых дефектов.

Количественные исследования изменения электропроводности вследствие адсорбции показали, что снижение электропроводности зависит от числа газовых молекул n , адсорбированных на пленке, состоящей из N атомов,

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = x \frac{n}{N}, \quad (4.9)$$

где $\Delta\sigma$ – изменение электропроводности;

n – число адсорбированных молекул на пленке;

N – число атомов в пленке;

x – небольшое число ≈ 2 . Это число определяет на сколько электронов проводимости в пленке оказывает влияние адсорбированные молекулы.

Расстояние электронов на дефектах чаще всего является результатом расстояния на границах двух фаз. Известно, что по проводимости резистивные материалы охватывают нижний диапазон металлов и сплавов и верхний диапазон полупроводников и диэлектриков, поэтому их следует считать гетерогенными системами с металлической и термоактивной (полупроводниковой или диэлектрической) фазами.

На рис. 4.11 представлены некоторые характерные структурные состояния резистивных материалов. Даже металлы, не являющиеся монокристаллами, из-за наличия в них границ зерен, состоят из двух фаз: металлической (кристаллиты) и термоактивной (границы зерен).

В реальных кристаллических структурах термоактивные эффекты наблюдаются также в областях примесных дефектов, пор, дислокаций. В сплавах эти структурные состояния и специально внесенные добавки присадки создают термо-компенсированный эффект в интервале рабочих температур. В более сложных структурах (на основе керметов или других композиционных материалов) метод термокомпенсации является определяющим фактором в сознании резистивных пленок с заданными характеристиками.

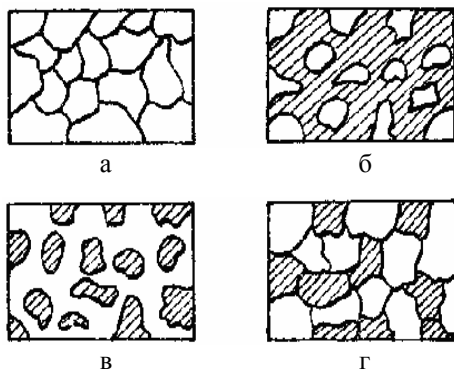


Рисунок 4.11. Характерные структурные состояния резистивных материалов:

- а – металлические кристаллиты с границами зерен;
- б – металлическая фаза в диэлектрической матрице;
- в – диэлектрическая фаза в металлической матрице;
- г – гетерогенная система со статистически распределенными элементами металлической и диэлектрической фаз.

Поэтому сопротивление резистивных пленок даже чистых металлов не определяется только расстоянием на тепловых колебаниях и на примесях, а добавляется составляющая, обусловленная рассеянием электронов на границах зерен. Пленки тугоплавких металлов очень чувствительны к окислению и загрязнению границ зерен, как во время формирования пленок, так и при их старении. Поэтому структуру таких пленок, как *Ta*, *Mo*, *W*, *Re* можно представить в виде металлических зерен – гранул размером 2-30 нм, окруженных тонким слоем, обладающим диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами. Аналогичную структуру имеют пористые пленки, в которых рассеяние электронов происходит на поверхностях зерен. Наиболее наглядно рассеяние на границах двух фаз проявляется на пленках керметов. Для пленок описанной туры результирующее сопротивление представляет собой сумму сопротивления зерна в металлических пленках или островка в пленках кермета *Au-SiO* и сопротивления туннелирования через границу (уравнение 4.2). Если же островки еще соединены нитями, по которым происходит перенос зарядов, как в случае кермета *Cr-SiO*, для расчета используется уравнение (4.5).

При определении сопротивления зерна, островка $\rho_{ост}$ и сопротивления нитей $\rho_{нит}$ учитывается расстояние электронов на тепловых колебаниях атомов решетки (4.8).

Однако следует принимать во внимание влияние размерного эффекта на величину удельного сопротивления ρ_o . Так как диаметр островка (2–30 нм) и диаметр нитей (2–5 нм) меньше или соизмеримы с длиной свободного пробега электрона, то не происходит полного зеркального отражения электронов, а часть их диффузно рассеивается. Удельное сопротивление островка ρ_o определяется как удельное сопротивление пленки (ρ_n) по уравнению (3.16). Величина γ равна:

$$\gamma = \frac{D_{ост}}{\lambda}, \quad (4.9)$$

где $D_{ост}$ – диаметр островка;

λ – длина свободного пробега электрона в массивном материале.

Удельное сопротивление нитей рассчитывается из уравнения:

$$\frac{\rho_M}{\rho_n} = q \frac{3q^2}{8} \left(\ln \frac{1}{q} + 1,059 \right) - \frac{2q^3}{15}, \quad (4.10)$$

где q определяется диаметром нитей D_n и длиной свободного пробега в массивном материале

$$q = \frac{D_n}{\lambda}. \quad (4.11)$$

При этом следует учитывать, что в керметной пленке $Cr-SiO$ нити образованы соединением Cr_3Si .

Сопротивление зазора $\rho_{зав}$ определяется тунелированием электронов из одного островка в другой через потенциальный барьер, обусловленный межостровковыми поверхностями, и описывается уравнением

$$\rho_{зав} = \rho_o \exp\left(+\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.12)$$

где ρ_o – максимальное предельное значение сопротивления при $T \rightarrow 0$;

E_a – энергия активации.

При определении $\rho_{зав}$ используются две модели для объяснения эффекта тунелирования между островками. Основное отличие моделей обусловлено различными подходами к вопросу о природе энергии активации процессов.

Основоположником одной из моделей является Хартман. Модель Хартмана основана на предположении о существовании квантованных электронных энергетических уровней в металлических частицах конечного размера. Расстояние между такими энергетическими уровнями увеличивается при уменьшении размера частиц и составляет $\sim 10^{-2}$ эВ для частиц Cr

линейными размерами ~ 10 нм. В модели предполагается, что пленка состоит из однородной системы кубов и рассмотрение сводится к одномерному случаю с направлением, которое выделяет приложенное поле.

Рассмотрим ряд одномерных потенциальных ям шириной $2r$, ориентированных вдоль направления x и разделенных потенциальными барьерами шириной S . Энергетические уровни электронов в потенциальной яме имеют вид:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m(2r)^2}, \quad n=1,2,3\dots \quad (4.13)$$

где h – постоянная Планка;

n – квантовое число;

m – масса электрона;

r – радиус островка (зерна).

Тогда разность энергии ΔE_n между основным уровнем E_n и первым возбужденным уровнем E_{n+1} будет:

$$\Delta E_n = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8m(2r)^2} (2n+1), \quad (4.14)$$

где n – квантовое число самого верхнего заполненного уровня при температуре абсолютного нуля.

Энергия ΔE_n и является энергией активации E_a в уравнении (4.12), которая обеспечивает переход электрона с уровня E_n на уровень ΔE_{n+1} .

Используя выражение для туннельного тока, в случае электрического поля, приложенного в направлении x , было получено значение ρ_o в следующем виде:

$$D(E_{n+1}) \sim \exp \left[-\frac{4\pi S}{h} (2m\varphi)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (4.15)$$

φ – работа выхода металла островка.

Необходимо отметить, что реальная пленка трехмерна, а сами островки имеют различные размеры и форму. Однако Хартман пришел к выводу, что ошибка при вычислении энергии активации не превышает 25% и значительно меньше для большинства размеров частиц. Следовательно значение сопротивления зазора $\rho_{заз}$ можно определить, используя выражение:

$$\rho_{заз} = \frac{h^3}{8\pi m e^2 S(2r+S)D(E_{n+1})} \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right). \quad (4.16)$$

Согласно второй модели – модели Нейгебауэра и Уэбба энергия активации имеет электростатическую природу. Это энергия необходимая для переноса заряда от одного первоначально нейтрального островка к другому, удаленному на некоторое расстояние от первого островка. Эта модель уже рассматривалась в разделе 3 и значение энергии активации определяется уравнением (3.).

Учитывая характер переноса электронов, было предложено следующее выражение для определения удельного сопротивления зазора $\rho_{\text{заз}}$ по моделям Нейгебауэра и Уэбба:

$$\rho_{\text{заз}} \sim \frac{2r}{S^2 e_2 D(E)} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4.17)$$

Формулы (4.16) и (4.17) имеют поразительное сходство. Обе формулы применимы только в случае слабых полей, и при этом условии проводимость не зависит от приложенного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. – 320 с.
2. Воробьев Г.А., Данилина Т.И., Смирнова К.И. Тонкие пленки в микроэлектронике. – Томск: Изд-во Томского университета, 1991. – 123 с.
3. Э.И. Точицкий Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника. 1976. – 362 с.
4. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. М.: Высшая школа, 1986. – 464 с.
5. Чопра К.Л. Электрические явления в тонких пленках. М.: Мир, 1972. – 435 с.
6. Технология тонких пленок. Под ред. Л. Майссела, Р.Г. Глэнга. Справочник. Том 1–2. М.: Советское радио, 1977.
7. Физика тонких пленок. Под редакцией Г.Хасса, М.Франкомба, Р.Гофмана. Том 8. М.: Мир, 1978. – 359 с.