

MEHANIZMI RASTI VAKUUMSKIH TANKIH PLASTI

Nina Jug, Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, Ljubljana, Zdravstveni inšpektorat Republike Slovenije, Parmova 33, 1000 Ljubljana

Growth mechanisms of PVD films

ABSTRACT

In the present paper the basis for the thermodynamic model of thin film growth is introduced. The evaporated material is treated as small droplet on substrate surface and the growth type depends on equilibrium between substrate, evaporated material, and intermediate layer surface tension. Further, the diffusion of evaporated atoms in the surface potential is described giving the basis for the microscopic model for thin film growth. Due to different mobility and absorption energy at nucleation sites such as surface steps and island edges, different growth modes can be distinguished. Finally, few examples of amorphous, polycrystal and monocrystal thin films are given.

POVZETEK

V članku je kratko predstavljena osnova za termodinamski model rasti tankih plasti, ki temelji na ravnovesju površinskih napetosti med naparevanjem, podlago in mejno plastjo, pri čemer naparevanec obravnava kot majhno kapljico na površini podlage. V nadaljevanju je opisana difuzija atomov naparevanca v potencialu na površini podlage, ki je osnova mikroskopskega modela rasti tankih plasti. Različni načini rasti so posledica različne gibljivosti atomov naparevanca in različnih vezavnih energij na nukleacijskih mestih, kot so površinske stopnice in robovi že obstoječih otočkov. Za konec je navedenih nekaj primerov amorfni, polikristalnih in monokristalnih tankih plasti.

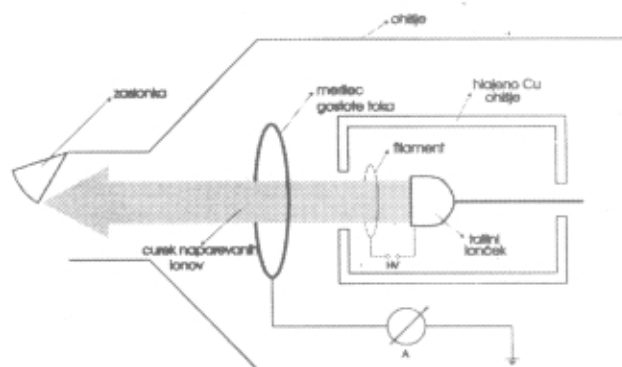
1 Uvod

Tanke plasti lahko pripravimo na veliko načinov, predvsem z naparevanjem v vakuumu. Uporovni čolniček, napolnjen z materialom, ki ga želimo naporiti na podlago, segrevamo z električnim tokom. Manj kot eno monoatomska plast (ML) debele nanose lahko naparevamo s Knudstvenovim izvirom. Shema naprave je na sliki 1. Majhen talilni lonček iz molibdena, v katerem je naparevanec, segrevamo s curkom elektronov. Nad temperaturo tališča začno iz lončka odparevati ioni naparevanca, ki jih visoka napetost pospeši proti izhodni cevi naprave. Del jih prestreže merilna zanka in gostota toka naparevanih ionov je sorazmerna z električnim tokom I_{flux} skozi njo. V principu je takšno napravo mogoče umeriti na desetiko monoatomske plasti (ML) natančno. Običajno izberejo homoepitaksialen sistem (npr. Au na Au(111)) in in-situ analizirajo odbiti curek elektronov ali žarek laserske svetlobe. Ko je ena epitaksialna plast popolnoma zaključena, ima odbojnost vzorca močan maksimum. Krivulja intenzitete odbitega elektronskega curka ali žarka laserske svetlobe v odvisnosti od časa da torej zaporedne maksimume, od katerih vsak ustreza zaključeni monoatomski plasti.

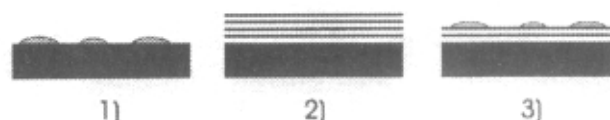
2 Mehanizmi rasti

Atome ali molekule, ki izhlapevajo iz čolnička ali Knudstvenovega izvira in naletavajo na podlago, lahko obravnavamo kot dvodimenzionalni plin. Naparevana snov se na površini kondenzira v tanko plast, zato mora biti tlak v curku večji, kot je ravnovesni tlak naparevane snovi pri temperaturi podlage. Naparevanje mora potekati v čim boljšem vakuumu, če hočemo, da bo tanka

plast čista. Plini, ki ostanejo v vakuumski posodi, se tudi kondenzirajo na podlagi in vgrajujejo v tanko plast. Ko atom prileti na podlago, lahko takoj spet desorbira nazaj v vakuum, lahko nekaj časa difundira po podlagi in potem desorbira, lahko pa ostane na podlagi in prispeva k rasti tanke plasti. Atomi, ki ostanejo na podlagi, se ujamejo na nukleacijska mesta, ki so za atome naparevane snovi energijsko najbolj ugodna. To so navadno defekti na podlagi, kot so stopnice, napake v skladu, vijake dislokacije in podobno. Na takih nukleacijskih mestih se potem začne nabirati naporjena snov. Dokler otočki naparevanca niso dovolj veliki, lahko spet razpadejo, ko pa presežejo neko kritično velikost, so stabilni.



Slika 1: Shema Knudstvenovega izvira



Slika 2: 1) otočna rast, 2) plastna rast, 3) način rasti Stanski-Krastanov

Razlikujemo tri načine rasti tankih plasti, ki so prikazani na sliki 2. Način rasti je odvisen od razmerja površinskih napetosti podlage σ_p , naparevanca σ_n in mejne površine σ_i . Te količine povezuje enačba /1/:

$$\sigma_p = \sigma_i + \sigma_n \cos \varphi \tag{1}$$

pri čemer je φ kot omočitve, ki je definiran na sliki 3. Upoštevati moramo še koherentno napetost, zaradi elastične prilagoditve medatomske razdalje naparevanca in podlage.

2.1 Otočna rast

Otočki okoli nukleacijskih mest rastejo tridimenzionalno. Majhni otočki se med nadaljnjo rastjo združujejo v večje predvsem z zlivanjem in deloma s prehlapeva-

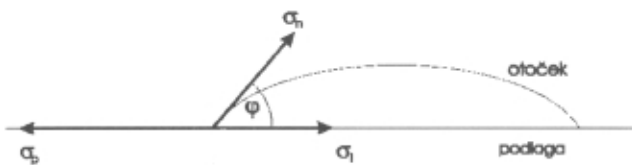
njem ali s premikanjem otočkov. Velja, da je $\varphi > 0$ in $\sigma_p > \sigma_i + \sigma_n$.

2.2 Plastna rast

Tanka plast raste v plasteh. Šele ko je ena monoatomska plast naparevanca popolnoma zaključena, začne rasti naslednja. Velja, da je $\varphi = 0$ in $\sigma_p \geq \sigma_i + \sigma_n$, pri čemer mora biti energija zaradi koherenčnih napetosti v plasti majhna v primerjavi s σ_n .

2.3 Način rasti Stranski-Krastanov

Najprej nastane ena ali dve monoatomske plasti naparevanca, nadaljnja rast pa je otočkasta. Velja $\varphi = 0$ in $\sigma_p \geq \sigma_i + \sigma_n$, pri čemer mora biti energija zaradi koherenčnih napetosti v plasti velika v primerjavi s σ_n .



Slika 3: Definicija kota omočitve φ ; σ_p je površinska napetost podlage, σ_n je površinska napetost naparevanca, σ_i je površinska napetost mejne površine

Zgornji termodinamski opis velja strogo le za termodinamično ravnovesje. Rast tankih plasti je večinoma močno neravnotežen pojav, zato je ustrežnejši mikroskopski opis [2].

Gostoto toka naparevanih atomov ali ionov, ki padajo na podlago lahko zapišemo kot*:

$$j = \frac{Cp}{\sqrt{2\pi m T_i}} \quad (2)$$

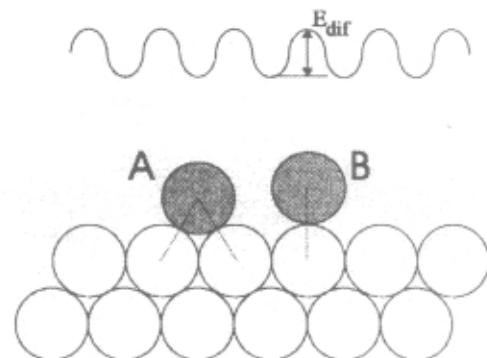
C je konstanta, odvisna od geometrije naparevanja, p je tlak atomov v curku, m je masa atoma in T_i je temperatura izvira. Ker je temperatura izvira navadno dosti višja od temperature vzorca, imajo atomi naparevanca presežek energije. Atomi lahko desorbirajo nazaj v vakuum, ali pa difundirajo po površini, dokler se ne ujamejo na absorpcijsko mesto ali na že obstoječi otoček. Desorbirajo lahko samo tisti atomi, ki imajo za to dovolj energije in verjetnost za to je sorazmerna z vibracijsko frekvenco podlage. Verjetnost za desorpcijo na enoto časa je torej podana z:

$$P_{des} = \nu e^{-\beta E_{des}} = \frac{1}{\tau} \quad (3)$$

kjer je ν vibracijska frekvenca kristalne mreže (značilno velikosti 10^{13} s^{-1}), E_{des} energija, potrebna za desorpcijo, in $\beta = 1/kT$. kT je energija atoma, termaliziranega na temperaturo T, ki je med temperaturo izvira in temperaturo vzorca. τ je povprečni čas, ki ga atom preživi

na podlagi. E_{des} med 1 - 4 eV ustreza 10^4 K. Ker je temperatura izvira navadno dosti nižja, je verjetnost za desorpcijo majhna.

Atomi, ki se ne desorbirajo in difundirajo po površini, se gibljejo v potencialu kristala na njegovi površini. Pri tem preskakujejo med potencialnimi minimumi, ki so navadno razmaknjeni kot atomi podlage. Situacija je prikazana na sliki 4. Atom, ki tvori dve vezi s podlago, je v energijsko najugodnejšem položaju med dvema atomoma podlage (bridge site), kar ustreza minimumu v efektivnem potencialu na površini podlage (A na sliki 4). Pri difuziji mora tak atom preiti skozi vmesno stanje s samo eno vezjo (B na sliki 4), ki ima za E_{dif} višjo energijo kot stanje med dvema atomoma podlage in ustreza maksimumu v efektivnem potencialu.



Slika 4: Potencial, v katerem se gibljejo atomi, naparejeni na površino kristala. Atom, ki tvori dve vezi s podlago, mora pri difuziji priti v vmesno stanje z eno vezjo (B), ki je energijsko manj ugodno kot stanje A.

Interakcije med atomi naparevanca in podlago so lahko več vrst. Najšibkejša je dipolna Van der Waalsova (VdW) interakcija zaradi induciranih dipolnih momentov, sicer nevtralnih atomov naparevanca in podlage. Taka interakcija je privlačna, šibka in ima dolg doseg. V primeru šibko vezanih atomov naparevanca na podlago govorimo o fizisorpciji. Kadar so atomi naparevanca močno vezani na podlago, govorimo o kemisorpciji. Pri tem se tvorijo kemijske vezi med naparevancom in podlago, ki so lahko kovalentne ali ionske. Interakcija je močnejša in ima krajši doseg. Med obema vrstama adsorpcije ni ostre meje, v splošnem pa rečemo, da gre za fizisorpcijo, če je $E_{des} < 0,5 \text{ eV}$ in za kemisorpcijo, če je $E_{des} > 0,5 \text{ eV}$.

Skok med dvema potencialnima minimumoma na površini podlage zmorejo le tisti atomi naparevanca, ki imajo za to dovolj energije. Verjetnost za difuzijo je:

$$P_{dif} = \nu e^{-\beta E_{dif}} \quad (4)$$

kjer je E_{dif} energija, potrebna za preskok med dvema potencialnima minimumoma. Atomi difundirajo popolnoma naključno kot molekule pri Brownovem gibanju, zato je verjetnostna porazdelitev v odvisnosti od koordinate in časa podana z Gaussovo krivuljo:

* $j = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$; $n = \frac{3p}{m \langle v^2 \rangle}$, kjer sta $\langle v \rangle$ in $\langle v^2 \rangle$ povprečji Maxwellске porazdelitve $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$; $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$

$$w(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-r^2/2Dt} \quad (5)$$

pri čemer je:

$$\sigma^2 = Dt \quad (6)$$

σ je disperzija v Gaussovi porazdelitvi, D je difuzijski koeficient in r je razdalja od izhodišča na površini. Po času t se atom v povprečju oddalji od izhodišča za:

$$\sqrt{r^2} = \sqrt{Dt} \quad (7)$$

V času $1/P_{dif}$ se atom oddalji za a od izhodišča, tako da velja:

$$D = a^2 P_{dif} = a^2 v e^{-\beta E_{dif}} \quad (8)$$

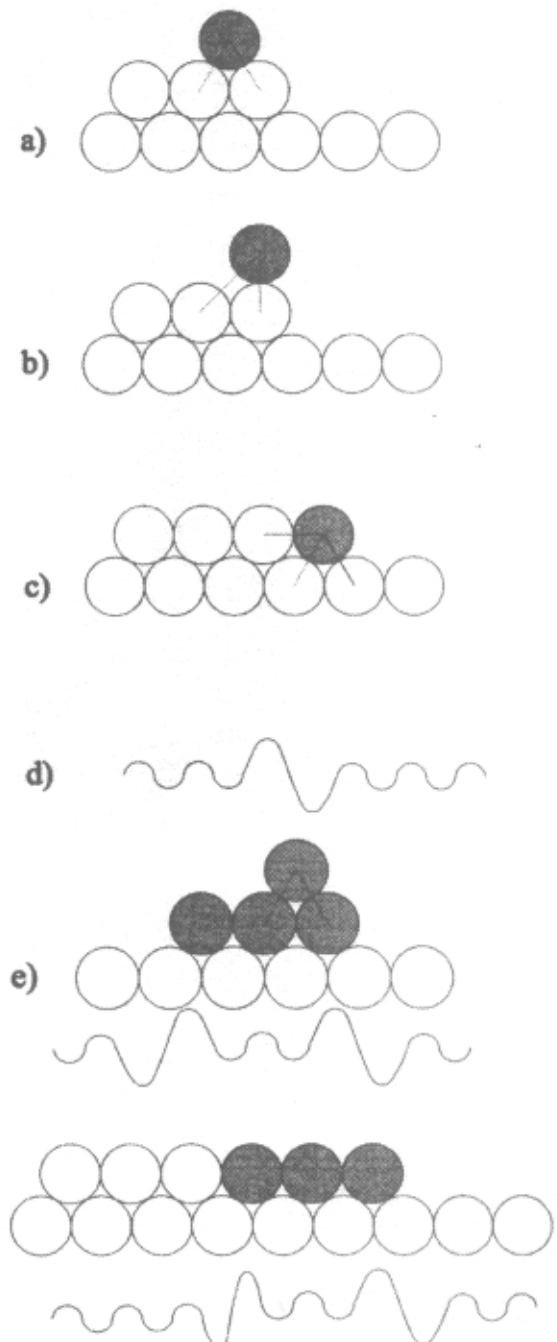
Na neizotropnih površinah je lahko E_{dif} in s tem difuzijski koeficient D odvisen od smeri. V tem primeru difuzija poteka preferenčno. Primer takšnih površin so nagubani diteluridi prehodnih kovin /3/, nekateri trihalkogenidi prehodnih kovin /4/ in površine polprevodnikov ali kovin z višjimi indeksi.

Razdaljo, ki jo atomi povprečno prepotujejo med difundiranjem po podlagi, imenujemo povprečna prosta pot. Na razdalji povprečne proste poti od že obstoječega otočka ni drugih zametkov, ker otoček posrka atome, ki se znajdejo na razdalji, krajši od povprečne proste poti. Atomi se lahko ujamejo tudi na površinski stopnici. Pojav razložimo s spremembo potenciala v bližini stopnice in otočka /2/, kot je prikazano na sliki 5.

Atomi, ki se stopnici približujejo z zgornje strani, naletijo na potencialno oviro, ki jo imenujemo Schwoeblova pregrada /5, 6/. Atom naparevanca se na samem robu ne more vezati na manjkajoči atom podlage (slika 5b), kar se kaže kot dodatni maksimum v efektivnem potencialu ob stopnici. Nasprotno pa se atomi, ki se stopnici približujejo s spodnje strani, ujamejo v potencialni minimum, ker so atomi na tem mestu močnejše vezani na podlago kot atomi na ravni površini (slika 5c). Tako tik ob spodnjem robu stopnice ni zametkov, ker vse atome posrka rob stopnice. Pas brez zametkov je širok približno eno povprečno prosto pot. Na vrhnjem robu stopnice je potencialni maksimum. Če je dovolj nizek, da atomi zdrsnejo čez stopnico, je tudi na vrhni strani stopnice pas brez zametkov. Če pa je potencialna ovira dovolj visoka, da atomi ne morejo čez stopnico, najdemo otočke tudi tik ob njenem vrhnjem robu.

Na podoben način je efektivni potencial spremenjen tudi ob robu že obstoječega otočka (slika 5e). Atomi na površini podlage čutijo potencialni minimum ob otočku. Atom, ki difundira po podlagi, se prej ali slej ujame v potencialni minimum na robu otočka ali stopnice. Za atom, ki je pri naparevanju priletel na otoček, ima potencial maksimum na robu otočka. Če je potencialna ovira dovolj velika, ostane atom ujet na platoju. Posledica tega je otočna rast. Kadar pa je potencialna ovira dovolj nizka, da jo atom z lahkoto premaga, zdrknejo atomi čez rob platoja in se ujamejo v potencialni minimum na robu otočka. To pomeni, da otoček raste dvodimenzionalno. Tanka plast torej raste po plasteh. Oblika otočkov je odvisna od gibljivosti atomov ob robu otočka. Pri velikih gibljivostih nastanejo kompaktni otočki, katerih robovi se navadno ujamejo z geometrijo podlage. Kadar pa je gibljivost atomov ob robu otočka majhna ali celo enaka nič, rastejo otočki v obliki drevesastih struktur /2/.

Tudi kadar je spodnji rob že zapolnjen z naparevancem, ima lahko potencial ob stopnici minimum na njenem zgornjem robu (slika 5f). V tem primeru se material nabira tudi na vrhnjem robu. Vpliv stopnice se pozna tudi pri tvorbi naslednjih nekaj plasti.



Slika 5: Efektivni potencial na površini podlage: a) atom naparevanca na podlagi tik ob stopnici; b) atom naparevanca na mestu, kjer naleti na potencialno oviro, ker se ne more vezati na manjkajoči atom podlage; c) atom naparevanca ob spodnjem robu stopnice, kjer je močnejše vezan na podlago kot na ravni podlagi; d) odgovarjajoči efektivni potencial, prečno čez površinsko stopnico; e) efektivni potencial v bližini otočka; f) efektivni potencial v primeru, ko je spodnji rob stopnice zapolnjen z naparevancem.

Struktura tankih plasti je odvisna od pogojev, pri katerih je bila pripravljena. V grobem razlikujemo tri oblike tankih plasti: amorfne, polikristalne in monokristalne.

Amorfne strukture pri sobni temperaturi dobimo, kadar je gibljivost neparjenih atomov na površini podlage majhna. Tako atomi »primrznejo« na površini, še preden prispejo na energijsko najbolj ugodno mesto. Takšne plasti so metastabilne in pri povišani temperaturi rekristalizirajo v navadno kristalno strukturo naparevanca. Takšne plasti dobimo na primer pri naparevanju C, Si, Ge, Se, Te, nekaterih spojin Se in Te in nekaterih oksidov /1/.

Amorfna plast je lahko tudi posledica primesi. Če naparevamo snov, ki zlahka oksidira v atmosferi, kjer je tlak kisika večji od 10^{-5} mbar, potem oksid, ki se tvori, prepreči zlivanje otočkov in plast ostane neurejena.

Čiste kovine kristalizirajo pri naparevanju v zelo majhne kristalčke (≈ 5 nm) celo pri temperaturi tekočega helija /1/. Če so kristalčki manjši od 2 nm, se uklonska slika takšne plasti ne razlikuje od tiste, ki jo da amorfna plast. Kovinska plast je amorfna tudi, če naparevamo dva primerno izbrana materiala v pravih razmerjih (na primer kositer z 10 % bakra /1/). Takšna plast rekristalizira pri približno $0,3 T_t$, kjer je T_t povprečna temperatura tališča obeh snovi.

Če snov kristalizira, imajo lahko kristalčki različne orientacije. V primeru, ko so orientirani popolnoma naključno, je uklonska slika takšne plasti enaka kot pri praškastem vzorcu. Primer polikristalne tanke plasti je nanos srebra na grafitu pri sobni temperaturi /7/. Če je pri rasti ena smer preferenčna, je ta navadno pravokotna na ravnino podlage. Kadar imajo vsi kristalčki enako orientacijo, je uklonska slika enaka kot pri monokristalni snovi.

Kadar se medatomska razdalja naparevanca in podlage približno ujemata (razlika 0,2 % ali manj), naparevanec posnema podlago. To pomeni, da se medatomska razdalja naparevanca prilagodi medatomska razdalja podlage do debeline nekaj nm. Tak primer je rast Au na (111) na površini Ag /8/. Če je razlika med medmrežnima razdaljama večja, se prilagodi samo prvih nekaj plasti. Kadar postanejo napetosti v plasti prevelike, pride do tvorbe dislokacij in defektov v kristalni zgradbi plasti.

V začetni fazi naparevanja lahko nastanejo površinske zlitine materialov, ki se sicer ne mešajo. Atomi naparevanca zamenjajo atome podlage v prvi plasti in tvorijo zlitino.

Nekatere kovine, ki sicer kristalizirajo kot kubični telesno centrirani kristali, kristalizirajo v tanki plasti kot ploskovno centrirani. Takšne strukture so relativno stabilne, vendar rekristalizirajo pri višjih temperaturah. Najdemo tudi kovine, ki kristalizirajo najprej kot fcc (ploskovno centrirana kocka), po nekaj plasteh pa kot bcc (telesno centrirana kocka). Takšen primer je rast Fe na Cu(100) /9/.

Orientirani rasti tankih plasti pravimo epitaksija. Če gre za naparevanje materiala na isto podlago, je to homoepitaksija (na primer Au na Au), sicer pa heteroepitaksija (na primer Ag na NaCl). Pogoji za epitaksijsko

rast so drugačni za vsak par materialov, vendar obstaja neka temperatura, nad katero je rast epitaksijska, pod njo pa je epitaksija nepopolna, ali pa je sploh ni. Temperatura prehoda je za različne materiale zelo različna in je odvisna od mnogih dejavnikov, kot so tlak, pri katerem naparevamo, prenasičenje in podobno. Pri večini primerov se pojavi prehodna plast, ki je debela najmanj dve atomski plasti in je lahko celo amorfna /1/. Prehodna plast lahko sprva oponaša podlago in se z debelino počasi približuje mrežnemu parametru naparevanca. Nekatere prehodne plasti izravnavajo napetosti, ki nastanejo zaradi neujemanja mrežnih parametrov naparevanca in podlage z dislokacijami in drugimi defekti, najdemo pa tudi primere, ko je prehodna plast zlitina obeh.

Tako na primer srebro epitaksijsko raste na NbSe₂, pri čemer so ravnine (111) srebra vzporedne ravninam (001) NbSe₂ in je smer [110] srebra vzporedna smeri [110] NbSe₂ /7/.

Ker je površinska napetost najmanjša za ravnine z nizkimi indeksi, rastejo kovine na gladkih površinah najčešče z ravninami (111) ali (110) vzporedno s podlago. Včasih pa naparevanec izbere orientacijo, za katero je sicer površinska energija večja, vendar je energija zaradi napetosti v plasti bistveno manjša. Tak primer je rast zlata na kristalih β -MoTe₂ /3/. Telurjevi atomi na površini β -MoTe₂ tvorijo grebene in jarke. (111) orientacija zlata, vzporedno s podlago, ni več ugodna, zato nanos raste z ravnino (112), vzporedno ravnini (001) β -MoTe₂ in s smerjo [110] vzporedno smeri [010] β -MoTe₂.

3 Sklepi

Tanke plasti pripravimo največkrat z naparevanjem v vakuumu. Poznamo tri tipe rasti: rast po plasteh, način rasti Stranski-Krastanov in otočno rast. Morfologija tanke plasti je odvisna od mnogih parametrov, kot so temperatura podlage, površinska napetost naparevanca, podlage in vmesne plasti, razmerje mrežnih parametrov podlage in naparevanca, gostota površinskih defektov podlage, mobilnost neparjenih skupkov na izbrani podlagi in njena nagubanost, močno pa vplivata tudi čistoča izvira in kvaliteta vakuumu. Tako v grobem ločimo amorfne, polikristalne in monokristalne plasti.

Literatura

1. L. Eckertová: Physics of thin films, Plenum press, New York, London, 1986
2. C. Günther, S. Günther, E. Kopatzki, R. Q. Hwang, J. Schröder, J. Vrijmoeth, R. J. Behm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993), 522
3. S. W. Hla, Doktorska disertacija, Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani (1997)
4. N. Ramšak, A. Prodan, V. Marinković, Surf. Sci. 377-379 (1997), 975.
5. R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, J. Appl. Phys. 37 (1966), 3682
6. R. L. Schwoebel, J. Appl. Phys. 40 (1968), 614
7. N. Ramšak, Diplomsko delo, Oddelek za fiziko Fakultete za naravoslovje in tehnologijo, Univerza v Ljubljani (1994)
8. K. Meinel, M. Klaua, H. Bethge, Phys. Stat. Sol. A 110 (1988), 189
9. J. Giergiel, J. Kirschner, J. Landgraf, J. Shen, J. Woltersdorf, Surf. Sci. 310(1994), 1