

Р.О. 2013 Тарасов Ф.А.
1.03.2014 Курцев Ф.А.
1.01.2015 Суворов Ф.А.
1.03.2016 Суворов Ф.А.

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

Н. Н. ФЕДОСЕНКО, А. А. РОГАЧЕВ, М. А. ЯРМОЛЕНКО

**ИОННО-ЛУЧЕВЫЕ
И КОРПУСКУЛЯРНО-ФОТОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ**

ПРАВЕРАНА
2014

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
по спецкурсу для студентов специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника» специализации
1-31 04 03 09 «Медицинская электроника»

УДК 621.0



Гомель
УО «ГГУ им. Ф. Скорины»
2009

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. Ф. СКОРИНЫ

УДК 621.38:616 - 7(075.8)
ББК 32.85: 5с51я73
Ф 338

Рецензенты:
Г. Ю. Тюменков, доцент, кандидат физико-математических наук;
В. В. Андреев, доцент, кандидат физико-математических наук;
кафедра оптики УО «Гомельский государственный университет
им. Ф. Скорины»

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
учреждения образования «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»:

Федосенко, Н. Н.
Ф338 Ионно-лучевые и корпускулярно-фотонные технологии:
практическое пособие по спецкурсу для студентов
специальности 1-31 04 03 «Физическая электроника» /
специализации 1-31 04 03 09 «Медицинская электроника» /
Н. Н. Федосенко, А. А. Рогачев, М. А. Ярмоленко; под общ.
ред. проф. А. В. Рогачева; М-во образования РБ, Гомельский
государственный университет им. Ф. Скорины. – Гомель : ГГУ
им. Ф. Скорины, 2009. – 66 с.
ISBN 978-985-439-372-8

Практическое пособие включает семь лабораторных работ,
содержит основные понятия по отдельным темам, описание
постановки лабораторных работ и требования по их выполнению
по спецкурсу «Ионно-лучевые и корпускулярно-фотонные
технологии» и адресовано студентам специальности «Физическая
электроника» специализации «Медицинская электроника».

УДК621.38:616 - 7(075.8)
ББК 32.85: 5с51 я73

ISBN 978-985-439-372-8

© Федосенко Н. Н., Рогачев А. А.,
Ярмоленко М. А., 2009
© УО «Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины», 2009

Содержание

Введение.....	4
Тема 1 Электрофизические свойства тонких покрытий.....	5
Тема 2 Определение оптических характеристик тонких покрытий.....	30
Тема 3 Механические свойства покрытий.....	38
Тема 4 Стабильность тонких покрытий.....	46
Литература.....	66

Введение

Технологии тонких плёнок являются одной из наиболее интенсивно развивающихся областей техники. Они нашли широкое применение в машино- и приборостроении, микроэлектронике, лазерной технике и медицине. Использование современных электронно-, ионно-плазменных, лазерных технологий является высокоэффективным, активно развиваемым в настоящее время направлением поверхностного модифицирования материалов и позволяет, в ряде случаев, придать им комплекс специфических, реализуемых только при такой обработке, свойств. Следует отметить, что технологии тонких плёнок являются актуальными и с точки зрения развития ресурсосберегающих технологий. В настоящее время технологии тонких плёнок получили свое второе рождение в связи с бурным развитием во всем мире нанотехнологий.

Изучение технологий получения тонких плёнок является неотъемлемой частью современного образования специалиста в области новых материалов и технологий.

Целью практического пособия является оказание помощи студентам в усвоении материала наиболее сложных тем спецкурса «Ионно-лучевые и корпускулярно-фотонные технологии».

Практическое пособие включает семь лабораторных работ, описание постановки лабораторных работ и требования по их выполнению.

Тема I

Электрофизические свойства тонких покрытий

- 1 Квантовые представления теории проводимости металлов
- 2 Характеристики электрических свойств покрытий
- 3 Особенности проводимости островковых покрытий
- 4 Четырёхзондовый метод измерения удельного сопротивления

Основные понятия по теме

В соответствии с современной квантовой теорией электрическая проводимость в металлах обусловлена электронами. Электрическое сопротивление металлов возникает в результате рассеяния электронов решёткой металла. Обладающие волновыми свойствами электроны проходят через совершенную решетку без рассеяния (без затухания), поэтому удельное сопротивление ρ является мерой совершенства, структуры кристаллической решётки. В действительности совершенных решеток не существует. Имеющие место нарушения химического состава (наличие атомов примеси), а также структурные дефекты (вакансии, атомы внедрения, дислокации и т. д.) служат источниками рассеяния электронов. Удельное сопротивление повышается с ростом концентрации дефектов. Типичными величинами увеличения удельного сопротивления за счет вакансий и внедрений являются $\sim 10^6$ Ом·см на 1 атомный процент дефектов, за счет дислокаций – $2 \cdot 10^{19}$ Ом·см на одну дислокацию на 1 см^2 . Установлено, что удельное сопротивление покрытий особенно чувствительно к наличию дефектов, к примеру, в плёнках имеет место 10–100 кратное увеличение удельного сопротивления на один атомный процент примеси по сравнению с массивным материалом.

Решётка, которая не имеет структурных дефектов, также не может считаться абсолютно совершенной при любой температуре, так как ее атомы совершают колебательное движение около своих положений равновесия; иначе говоря, в кристалле при любой $T \neq 0 \text{ K}$ существуют фононы, являющиеся источником рассеяния электронов. Минимальная длина волны фонона имеет порядок межатомного расстояния. Соответствующая ей частота ν_{max} определяет дебаевскую температуру кристалла:

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

$$\Theta = \frac{h\nu_{max}}{\kappa}$$

где κ – постоянная Больцмана.

Установлено, что $\rho \sim T$ при $T \gg \Theta$ и $\rho \sim T^n$ ($n \approx 3$) при $T \ll \Theta$.

Так как дебаевская температура Θ для многих металлов не превышает комнатную температуру, то можно считать, что в обычных условиях (без охлаждения) удельное сопротивление металлов пропорционально температуре.

Анализ природы электрического сопротивления в металлах привел к открытию правила (правило Маттисена), в соответствии с которым удельное сопротивление образца представляет собой сумму удельных сопротивлений, обусловленных фононами ρ_T и дефектами ρ_g , т. е.

$$\rho(T) = \rho_T(T) + \rho_g \quad (1.1)$$

Введя температурный коэффициент сопротивления

$$\alpha = \frac{d\rho}{\rho dT}$$

с учетом (1.1) получим:

$$\rho = \rho_T + \frac{d\rho_T}{\alpha dT} \quad (1.2)$$

Так как в обычных условиях $\rho_T \sim T$, то запись правила Маттисена в форме (1.2) показывает, что с увеличением ρ данного материала его α падает. Его удобно использовать для определения удельного сопротивления покрытий, когда легче измерить α .

Для характеристики электрических свойств покрытий введено специфическое понятие – сопротивление слоя R_s . Пусть толщина покрытия – d , а ширина и длина измеряемого участка – b и l , соответственно. Тогда электрическое сопротивление этого участка выразится:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{d \cdot b}$$

Если выбрать $l = b$, то

$$R = \frac{\rho}{d} = R_s, \quad (1.3)$$

где R_s – сопротивление слоя, измеряемое в Ом/□ (Ом на квадрат). Измерив R_s и d , легко определить удельное сопротивление покрытия.

На удельное сопротивление покрытия влияет толщина. Связано это с незеркальным отражением электронов от поверхностей покрытия, являющегося источником их рассеяния. По мере уменьшения толщины покрытия число соударений электронов с поверхностью начинает составлять все более значительную часть из общего количества соударений. Заметное увеличение значения удельного сопротивления покрытия с уменьшением его толщины наблюдается в том случае, когда толщина становится сравнимой со средней длиной свободного пробега электронов. Эксперименты показали, что поверхностное рассеяние электронов при комнатной температуре оказывается существенным, если $d < 30$ нм, тогда как при $T \sim 200$ °С влияние поверхностного рассеяния обнаруживается при $d \sim 300$ нм.

Теория электропроводности тонких металлических покрытий в условиях, когда средняя длина свободного пробега λ электронов соизмерима с толщиной покрытия d , построена Фуком. В этой теории введен параметр зеркальности P , характеризующий долю электронов, зеркально отраженных от поверхности. В рамках этой теории в предположении, что P одинаков для обеих поверхностей покрытия и не зависит от траекторий электронов, а λ является изотропной величиной, получены следующие выражения для удельного сопротивления ρ_d и температурного коэффициента сопротивления α_d , как функций толщины покрытия d :

– при $K = \frac{d}{\lambda} \ll 1$:

$$\frac{\rho_d}{\rho_0} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{1+2P} \cdot \frac{1}{K \ln \frac{1}{K}}$$

$$\frac{\alpha_d}{\alpha_0} \approx \frac{1}{\ln \frac{1}{K}} + 0,423 \quad (1.4)$$

— при $K \geq 1$:

$$\frac{\rho_d}{\rho_0} \approx 1 + \frac{3}{8}(1-P)\frac{1}{K},$$

$$\frac{\alpha}{\alpha_0} \approx 1 - \frac{3}{8}(1-P)\frac{1}{K},$$

где ρ_0 и α_0 — удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления в массивном образце ($\alpha \rightarrow \infty$). Зависимости (1.4) графически выражаются кривыми, представленными на рисунке 1.1.

Экспериментальная проверка теории Фукса для большой совокупности металлических покрытий дала удовлетворительные результаты.

До сих пор полагалось (и этот факт отражен в правиле Маттисена), что температурный коэффициент сопротивления имеет лишь положительные значения. Это означает, что с ростом температуры удельное сопротивление покрытий увеличивается. Однако эксперименты, проведенные для очень тонких покрытий, показали, что α может принимать и отрицательные значения.

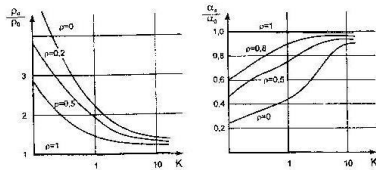


Рисунок 1.1 — Влияние толщины покрытия на удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления

Так, для тонких золотых покрытий получено $\alpha \approx -0,017$ $1/^\circ\text{C}$. В этих случаях зависимость электрического сопротивления покрытий от температуры может быть описана следующим выражением:

$$R = AT^{-\phi} \exp \frac{\theta}{kT}, \quad (1.5)$$

где A , ϕ , θ — постоянные величины для данного покрытия. Анализ наблюдаемого явления привел к следующему объяснению. Очень тонкие покрытия ($\sim 1-10$ нм толщиной) находятся еще на стадии формирования и имеют островковую структуру, т. е. не являются сплошными для электронов. При повышении температуры создается энергия активации необходимая для преодоления электронами промежутков между островками, и сопротивление падает. Этот факт и характеризуется отрицательным значением α .

Отрицательные значения температурного коэффициента сопротивления проявляются и в случае сплошных металлических покрытий, прошедших в своем формировании стадию островков и имеющих толщину ~ 100 нм. Это имеет место при значительной концентрации примесей в пленке. В данном случае существенную роль играют границы зерен. Примеси, захваченные в пленку во время ее осаждения, впоследствии мигрируют к границам зерен, где их скопление обуславливает прерывистый характер в структуре покрытия. Так же, как и в случае островковых покрытий, преодоление границ зерен требует дополнительной энергии активации, которая может быть обеспечена повышением температуры. Т. е. электрическое сопротивление покрытия падает с ростом температуры.

Электрические свойства металлических покрытий существенно изменяются в результате термообработки покрытий (отжига). Во время отжига происходит движение структурных дефектов, активированное повышением температуры. В результате близко расположенные вакансии и дефекты внедрения взаимно компенсируются, примеси и дислокации перемещаются к поверхностям покрытия, и структура покрытия становится более совершенной. В результате отжига удельное сопротивление покрытий падает.

С другой стороны, нагревание (даже незначительное) металлического покрытия на воздухе часто приводит к увеличению удельного сопротивления. Это происходит вследствие окисления металла покрытия, причем, как показали исследования, не только на ее поверхности, но и на границах зерен за счет диффузии кислорода внутрь пленки.

Двухзондовый метод применяют для измерения удельного сопротивления образцов, имеющих правильную геометрическую форму с известным поперечным сечением. Через торцовые грани образца (рисунок 1.2) с нанесенными на них омическими контактами, пропускается электрический ток. На поверхности образца вдоль

линии тока располагается два зонда на расстоянии друг от друга, и измеряется разность потенциалов между ними U .

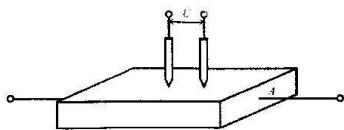


Рисунок 1.2 – Измерение удельного сопротивления двухзондовым методом

Если образец однороден, то его удельное сопротивление (Ом·см):

$$\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot s}, \quad (1.6)$$

где I – сила тока, протекающего через образец, A ; U – разность потенциалов между измерительными или потенциальными зондами, В; s – расстояние между зондами, см; A – площадь поперечного сечения, см².

Ток через образец подается от регулируемого источника постоянного тока, гарантирующего достаточную его стабильность во времени. Сила тока измеряется миллиамперметром, разность потенциалов – полуавтоматическим компенсирующим потенциометром или электронным цифровым вольтметром с высоким входным сопротивлением.

Двухзондовый метод может быть применен для измерения удельного сопротивления в диапазоне 10^2 – $4 \cdot 10^5$ Ом·см.

Погрешность измерения напряжения и тока при использовании приборов с цифровой индикацией не превышает 0,1 %. Однако систематическая погрешность измерения напряжения между потенциальными зондами зависит от сопротивления контакта зонда с образцом, которое может в 10^3 – 10^4 раз превышать сопротивление образца. Чтобы устранить влияние сопротивлений контактов на результаты измерений, необходимо уменьшить протекающий через них ток. Для этого используют вольтметры с высоким выходным сопротивлением (10^8 Ом и больше), причем сопротивление изоля-

ции каждого из зондов относительно любого элемента измерительной установки должно быть намного больше этого значения.

Точное соблюдение геометрических размеров образца ведет к отклонению формы эквипотенциальных поверхностей от плоских поверхностей, параллельных торцевым граням образца, и возникновению систематической погрешности. Искажение формы эквипотенциальных поверхностей и одномерного пространственного распределения линий тока имеет место в образце правильной геометрической формы вблизи омических контактов, если они неоднородны по площади. В предельном случае использования точных токовых контактов эту погрешность можно свести к значению, не превышающему 0,5 %, при следующих соотношениях геометрических размеров образца:

$$a \geq 3b, \quad s \leq \frac{a}{2}, \quad \frac{b}{2} \leq W \leq b,$$

где a , b , W – длина, ширина и толщина образца. При этом потенциальные зонды следует располагать на расстоянии от торцевых граней образца, большем $3b$.

Отклонение реального контакта зонда от теоретической модели точечного потенциального контакта также вносит систематическую погрешность в результат измерений.

Случайная составляющая относительной погрешности измерений, обусловленная невозможностью расстояния между зондами при независимой фиксации каждого из зондов со среднеквадратическим отклонением Δs , определяется соотношением при доверительной вероятности 0,95:

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = 1,41 \left(\frac{2\Delta s}{s} \right) \quad (1.7)$$

На контакте металл – полупроводник при протекании электрического тока может возникать ряд физических эффектов и явлений, которые вносят существенную погрешность на результаты измерений. Основными из них являются: инжекция носителей заряда контактом, влияющая на проводимость образца; эффект Пельтье, приводящий к возникновению градиента температуры на образце и соответствующей этому градиенту термо-ЭДС; нагрев образца электрическим током, протекающим через образец. Указанные явления необходимо учитывать не только при измерении удельной

проводимости, но и во всех случаях, когда через измеряемый образец с металлическими контактами протекает электрический ток. Чтобы уменьшить погрешности, вызванные этими явлениями, ток через образец выбирается минимальным, но обеспечивающим необходимую точность измерения тока и напряжения. Торцевые грани образца шлифуются абразивным порошком, после чего электролитически металлизуются. Абразивная обработка обеспечивает подавление инжекции носителей заряда.

Неоднородность в распределении удельного сопротивления. Практически любой полупроводниковый образец обладает некоторой неоднородностью в распределении удельного сопротивления. Измеренное на неоднородном образце значение удельного сопротивления характеризуется эффективным удельным сопротивлением $\rho_{\text{эф}}$ и представляет собой значение, усредненное по некоторой области образца. Интерпретация результатов измерений эффективного удельного сопротивления на неоднородном образце, т. е. нахождение соотношения между эффективным и действительным или средним значением удельного сопротивления, предполагает знание конкретной функции $\rho(x, y, z)$ и требует выполнения соответствующих теоретических расчетов. Решение этой задачи в аналитической форме возможно для простых одномерных случаев: линейного, экспоненциального и периодического распределения удельного сопротивления. В ряде практически важных случаев для образцов с одномерной неоднородностью, а именно для диффузионных, эпитаксиальных и ионно-легированных слоев, распределение удельного сопротивления по толщине слоя измеряют с помощью последовательного удаления слоев.

В объемных образцах наиболее часто встречаются локальные флуктуации удельного сопротивления, распределенные по объему образца и обусловленные флуктуациями концентрации и подвижности носителей заряда. Если линейный размер локальных неоднородностей превышает длину свободного пробега носителей заряда и дебаевскую длину экранирования, но мал по сравнению с геометрическими размерами образца, то эффективная удельная проводимость $\sigma_{\text{эф}}$ связана с ее средним значением σ соотношением:

$$\sigma_{\text{эф}} = \sigma \left[\frac{1 - (\sigma - \sigma)^2}{3\sigma^2} \right].$$

12

Второе слагаемое в квадратной скобке представляет собой локальное среднеквадратичное отклонение удельной проводимости от ее среднего значения σ . Таким образом, измеряемое значение удельной проводимости отличается от ее среднего значения.

Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводников является самым распространенным. Кроме высоких метрологических показателей преимущество четырехзондового метода состоит в том, что для его применения не требуется создания омических контактов к образцу, возможно измерение удельного сопротивления объемных образцов самой разнообразной формы и размеров, а также удельного сопротивления слоев полупроводниковых структур.

На плоской поверхности образца вдоль прямой линии располагают четыре металлических зонда с малой площадью соприкосновения (рисунок 1.3). Расстояние между зондами равно s_1, s_2, s_3 . Через два внешних зонда 1 и 4 пропускают электрический ток I_{14} , на двух внутренних зондах 2 и 3 измеряют разность потенциалов U_{23} . По измеренным значениям разности потенциалов между зондами 2 и 3 и тока, протекающего через зонды 1 и 4, можно определить удельное сопротивление образца.

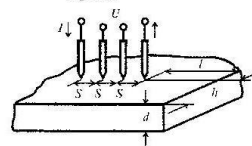


Рисунок 1.3 – Измерение удельного сопротивления четырехзондовым методом

Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления основан на следующих предположениях: 1) зонды расположены на плоской поверхности однородного изотропного образца полубесконечного объема; 2) зонды имеют контакты с поверхностью образца в точках, которые расположены вдоль прямой линии; 3) инжекция носителей заряда в объем образца отсутствует.

По принципу суперпозиции электрический потенциал в любой

13

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИИИ

точке образца равен сумме потенциалов, создаваемых в этой точке током каждого зонда. При этом потенциал имеет положительный знак для тока, втекающего в образец (зонд 1) и отрицательный знак для тока, вытекающего из образца (зонд 4). Для зондов, расстояние между которыми s_1, s_2, s_3 , потенциалы измерительных зондов 2 и 3:

$$U_2 = \frac{I_{14}\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right);$$

$$U_3 = \frac{I_{14}\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right).$$

Разность потенциалов:

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I_{14}\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3} \right).$$

Согласно последнему уравнению, удельное сопротивление образца:

$$\rho = \frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} + \frac{1}{s_3}} \cdot \frac{U_{23}}{I_{14}}.$$

Если расстояния между зондами одинаковы, т. е. $s_1 = s_2 = s_3 = s$, то

$$\rho = 2\pi s \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (1.8)$$

Используя другие комбинации включения токовых и потенциальных зондов, можно получить аналогичные выражения для удельного сопротивления, отличающиеся от последнего значениями числовых коэффициентов. Эти значения приведены в таблице 1.1.

Наиболее предпочтительны комбинации включения зондов 1 и 4, так как они обеспечивают максимальное регистрируемое напряжение.

Расположение зондов по вершинам квадрата. Линейное расположение зондов на поверхности не является единственно возможным. Можно, например, использовать систему четырех зондов, расположенных по вершинам квадрата (рисунок 1.4). В этом случае

ток протекает через зонды, образующие одну из сторон квадрата, например, через зонды 1 и 2, а напряжение измеряют на другой паре зондов 3 и 4. При этом удельное сопротивление определяется формулой 1.9.

$$\rho = \frac{2\pi s}{2 - \sqrt{2}} \frac{U_{34}}{I_{12}}. \quad (1.9)$$

Таблица 1.1 – Данные измерений

Зонды	Ток	Зонды	Напряжение	Числовой коэффициент
1-4	I_{14}	2-3	U_{23}	2π
1-2	I_{12}	3-4	U_{34}	6π
1-3	I_{13}	2-4	U_{24}	3π
2-3	I_{23}	1-4	U_{14}	2π
2-4	I_{24}	1-3	U_{13}	3π
3-4	I_{34}	1-2	U_{12}	6π

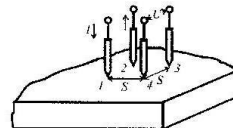


Рисунок 1.4 – Измерение удельного сопротивления четырехзондовым методом при расположении зондов по вершинам квадрата

Расположение зондов по вершинам квадрата обеспечивает снижение случайных ошибок примерно в 2 раза. Это достигается за счет выполнения измерений при пропускании тока последовательно через каждую пару соседних зондов, изменения полярности приложенного напряжения и последующего вычисления среднего значения удельного сопротивления по результатам восьми измерений.

Методика измерения четырехзондовым методом. Система из четырех зондов конструктивно оформляется в виде четырехзондо-

вой головки. Расстояния между зондами строго фиксированы, угол заточки острой зоны составляет 45–150°. Четырехзондовую головку крепят к манипулятору, с помощью которого зонды устанавливаются на поверхности образца. Зонды индивидуально прижимаются к поверхности с силой до 2Н. В качестве материала зондов используют твердые металлы и сплавы.

При проведении измерений в интервале высоких температур вплоть до 950 °С для ряда полупроводниковых материалов для изготовления зондов используют карбид вольфрама. Чтобы уменьшить разрушение поверхности, применяют зонды из жидких металлов – ртути и галлия (при температурах выше температуры плавления галлия 29,8 °С). Материал зондов не должен химически реагировать с полупроводниковым материалом.

Чтобы контактные сопротивления потенциальных зондов не влияли на результаты измерений, разность потенциалов необходимо фиксировать в отсутствие тока через них. Поэтому измерения проводят компенсационным методом с помощью полуавтоматических потенциометров. Целесообразно также применение электронных цифровых вольтметров с высоким входным сопротивлением. В таком случае ток через измерительные зонды пренебрежительно мал, что позволяет отказаться от использования компенсационных методов измерений. Применение милливольтметра с входным сопротивлением порядка 10⁸ Ом дает возможность измерять удельное сопротивление на слитках и пластинках кремния до 3000 Ом·см.

Погрешность измерения удельного сопротивления четырехзондовым методом определяется как составляющими погрешности входящих в формулу (1.8) величин, так и размером контактной площадки зонда, сопротивлением контактов, нестабильностью температуры образца, термо-ЭДС, освещенностью образца, инжекцией носителей заряда и др.

Различие в расстояниях между зондами ведет к погрешности измерения ρ . Если, например, каждый из зондов смещен относительно своего номинального положения на Δx_1 , то относительная погрешность:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{1}{4s} - (3\Delta x_1 - 5\Delta x_2 + 5\Delta x_3 - 3\Delta x_4).$$

Это соотношение можно использовать для коррекции значения удельного сопротивления, если Δx_i известны.

Когда конструкция зондовой головки допускает независимое смещение каждого зонда относительно своего номинального положения, которое характеризуется отклонением Δs , то случайная погрешность измерения:

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = 2,06\left(\frac{2\Delta s}{s}\right) \quad (1.10)$$

при доверительной вероятности 0,95.

Чтобы избежать погрешности при измерениях тока и напряжения, которые могут возникнуть вследствие утечек тока и возникновения напряжения на контактных сопротивлениях, необходимо обеспечивать высокое сопротивление изоляции и использовать приборы для измерения напряжения с входным сопротивлением, превышающим сопротивление образца и контактов в 10³ раз. Источником погрешности могут служить фотопроводимость и фото-ЭДС, возникающие под действием освещения и особенно сильно проявляющиеся в образцах с высоким удельным сопротивлением.

Так как полупроводники имеют относительно высокий температурный коэффициент сопротивления, то при измерениях за счет протекания через образец тока может произойти не только локальный нагрев, но и повышение температуры всего образца. Например, повышение температуры кремния с удельным сопротивлением 10 Ом·см на 5 °С приводит к изменению удельного сопротивления на 4,0 %. Поэтому для уменьшения нагрева образца необходимо выбирать рабочий ток минимально возможным, а температуру образца поддерживать постоянной. Рабочий ток должен обеспечить необходимую точность измерений разности потенциалов. Измерение разности потенциалов производят при двух направлениях тока, и полученные значения усредняют, исключая таким способом продольную термо-ЭДС, возникающую на образце вследствие градиента температуры. Уменьшение рабочего тока одновременно снижает модуляцию проводимости образца, вызванную инжекцией носителей заряда при протекании тока.

Для уменьшения влияния инжекции и получения малых контактных сопротивлений металлических зондов поверхность образца, на которой производят измерения, механически обрабатывают (например, шлифуют). Однако, подобная обработка, особенно для высокоомных образцов, иногда недостаточна. Например, механически обработанная поверхность германия позволяет получить малое сопротивление контакта, а поверхность кремния с металлическим

зондом, наоборот, очень высокое сопротивление. Высокое сопротивление контакта не только ограничивает протекающий ток, но, как правило, нестабильно во времени и в значительной степени затрудняет проведение измерений. Поэтому нередко контакты подвергают электрической формовке.

При выполнении всех требований к применяемым средствам измерения и соблюдении необходимых условий интервал, в котором находится случайная погрешность измерения удельного сопротивления, характеризующая сходимость результатов, равен $\pm 2\%$ при доверительной вероятности 0,95. Интервал, в котором находится погрешность измерения, определяющая воспроизводимость измерений при соблюдении требований стандарта, равен $\pm 5\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Применение четырехзондового метода к образцам простой геометрической формы. Соотношение (1.8) пригодно для вычисления удельного сопротивления образца полубесконечного объема, т. е. для образца, линейные размеры которого много больше расстояния между зондами s . Этот критерий применимости формулы (1.8), по существу, является полуквантитативным, так как не указывает точного соотношения между размерами образца и расстоянием s . Для получения более строгих критериев применимости (1.8) рассмотрим частные случаи измерения удельной проводимости образцов ограниченных размеров, которые имеют и самостоятельное значение, так как часто встречаются на практике.

Проанализируем следующий случай. Образец полубесконечного объема имеет плоскую проводящую границу; зонды расположены на линии, перпендикулярной этой границе. Наличие проводящей границы на одной из граней образца обуславливает его шунтирование и, следовательно, увеличение тока I , что приводит к уменьшению измеренного в соответствии с (1.8) значения ρ по сравнению с истинным. Практическим примером такой модели может служить образец, на одной из плоских граней которого создан омический контакт. Ввиду того, что сопротивление омического контакта очень мало, можно считать потенциал контакта постоянным.

Используем метод зеркальных изображений, который широко применяется в электростатике. Для этого на продолжении линии зондов симметрично относительно проводящей границы поместим два таких мнимых источника тока 5 и 6, чтобы удовлетворить условию на проводящей границе $U = 0$. Условие на проводящей границе

будет выполнено, если, считая образец бесконечным, в точку 5 поместить положительный источник тока I , а в точку 6 – отрицательный. В силу единственности решения задачи при данном граничном условии решение для системы источников тока 1, 4, 5 и 6 будет искомым. Вычисление потенциалов в точках 2 и 3 с учетом четырех источников тока позволяет определить удельное сопротивление образца

$$\rho = 2\pi s f_1 \left(\frac{1}{s} \right) \frac{U}{I}, \quad (1.11)$$

где

$$f_1 \left(\frac{1}{s} \right) = \left[1 + \frac{1}{2 + \frac{2I}{s}} - \frac{1}{5 + \frac{2I}{s}} - \frac{1}{1 + \frac{2I}{s}} + \frac{1}{4 + \frac{2I}{s}} \right]^{-1}$$

При $I = 0$, т. е. в случае, когда зонд 4 установлен на проводящей границе образца, $f_1 \left(\frac{1}{s} \right) \sim 2$; при $I > 3s$ функция $f_1 \left(\frac{1}{s} \right)$ практически не отличается от I . Таким образом, в рассмотренном случае выражение (1.8) можно использовать, если выполняется соотношение $I > 3s$ (I – расстояние от границы до ближайшего зонда).

Поправочную функцию можно легко вычислить и для случая, когда граница является изолирующей. При этом, используя метод зеркальных изображений, необходимо учесть, что на изолирующей границе должно выполняться иное граничное условие: нормальная составляющая тока на границе равна нулю. Это граничное условие будет выполнено, если знаки зеркальных источников тока совпадают со знаками реальных токов, протекающих через зонды 1 и 4. В результате получим:

$$f_2 \left(\frac{1}{s} \right) = \left[1 + \frac{1}{1 + \frac{2I}{s}} - \frac{1}{2 + \frac{2I}{s}} - \frac{1}{4 + \frac{2I}{s}} + \frac{1}{5 + \frac{2I}{s}} \right]^{-1}$$

Для образца полубесконечного объема при параллельном расположении линии зондов, как относительно изолирующей, так и проводящей грани, функции соответственно равны:

$$f_3\left(\frac{1}{s}\right) = \left[1 + \frac{2}{\left[1 + \left(\frac{2l}{s}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{s}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \right]^{-1}$$

$$f_4\left(\frac{1}{s}\right) = \left[1 - \frac{2}{\left[1 + \left(\frac{2l}{s}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{s}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \right]^{-1}$$

Числовые значения функций $f_1\left(\frac{1}{s}\right)$, $f_2\left(\frac{1}{s}\right)$, $f_3\left(\frac{1}{s}\right)$ и $f_4\left(\frac{1}{s}\right)$ приведены в таблице 1.2

Таблица 1.2

$\frac{l}{s}$	$f_1\left(\frac{1}{s}\right)$	$f_2\left(\frac{1}{s}\right)$	$f_3\left(\frac{1}{s}\right)$	$f_4\left(\frac{1}{s}\right)$
0	1,82	0,69	0,5	
0,2	1,365	0,79	0,533	8,07
0,5	1,082	0,882	0,658	2,08
1,0	1,06	0,947	0,842	1,232
2,0	1,01	0,992	0,965	1,038
5,0	1,004	0,996	0,9974	1,009
10,0	1,0005	0,9995	0,9996	1,0004

Анализ поправочных функций, полученных для образца полубесконечного объема с изолирующей или проводящей границей при параллельном и перпендикулярном расположении линии зондов относительно границы, показал, что во всех случаях поправка пренебрежимо мала, если $l > 5s$.

Тонкая пластина. Определение удельного сопротивления тонкой пластины, как и образца полубесконечного объема с границей, сводится к вычислению поправочной функции. Однако ее расчет для тонкой пластины более сложен, так как тонкая пластина

определенной геометрической формы имеет большее число поверхностей и для каждой из них должно выполняться соответствующее граничное условие.

Рассмотрим простой случай тонкой пластины бесконечных размеров, нижняя граница которой является проводящей. Используя метод зеркальных изображений, расположим на расстоянии $2w$ ниже проводящей границы мнимые источники тока I и $-I$, что обеспечивает выполнение на нижней проводящей границе граничного условия $U = 0$. Однако при этом нарушается требование равенства нулю нормальной составляющей тока верхней поверхности пластины. Введем на расстоянии $2w$ выше пластины два мнимых источника тока: $-I$ и I . При этом граничное условие на верхней поверхности будет выполнено, но нарушится граничное условие на нижней проводящей границе. Чтобы удовлетворить условию на нижней границе, введем два мнимых источника I и $-I$ на расстоянии $2w$ от нижней поверхности. Очевидно, введение мнимых источников тока для выполнения граничных условий нужно продолжить до бесконечности.

Значения потенциалов на измерительных зондах 2 и 3 можно вычислить путем суммирования потенциалов, создаваемых в данной точке каждым источником тока:

$$U_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \left\{ \left[b^2 + (2wn)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \left[(2s)^2 + (2wn)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\};$$

$$U_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \left\{ \left[(2s)^2 + (2wn)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \left[b^2 + (2wn)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}.$$

В результате удельное сопротивление пластины равно:

$$\rho = 2\pi w g_1 \left(\frac{w}{s} \right) \left(\frac{U}{I} \right), \quad (1.12)$$

где функция поправок $g_1\left(\frac{w}{s}\right)$ зависит только от отношения толщины пластины w к расстоянию между зондами s :

$$g_1\left(\frac{w}{s}\right) = \left[1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left\{ \left[1 + \frac{4n^2 w^2}{s^2} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\frac{4 - 4n^2 w^2}{s^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \right]^{-1}$$

Если $w \geq s$, то пластину можно считать образцом полубесконечного объема; $g_1\left(\frac{w}{s}\right) = 1$. Значения функции $g_1\left(\frac{w}{s}\right)$ представлены в таблице 1.3. При $w > 5s$ функция $g_1\left(\frac{w}{s}\right)$ отличается от единицы менее чем на 0,5%. С достаточной для практических целей точностью поправочную функцию можно принимать равной единице при $w > 3s$.

Таблица 1.3 – Значения функции $g_1\left(\frac{w}{s}\right)$

$\frac{w}{s}$	$g_1\left(\frac{w}{s}\right)$	$g_2\left(\frac{w}{s}\right)$	$\frac{w}{s}$	$g_1\left(\frac{w}{s}\right)$	$g_2\left(\frac{w}{s}\right)$
0,1	0,0000019	13,863	1,414	0,848	1,223
0,141	0,00018	9,704	2,0	0,983	1,094
0,2	0,00342	6,139	3,333	0,988	1,0228
0,333	0,0604	4,159	5,0	0,9948	1,007
0,5	0,228	2,78	10,0	0,9993	1,00045
1	0,683	1,504			

Аналогичным образом вычисляют функцию поправки для пластины с двумя изолирующими границами $g_2\left(\frac{w}{s}\right)$ (ее значения также приведены в таблице 1.3).

$$g_2\left(\frac{w}{s}\right) = \left[1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(1 + \frac{4n^2 w^2}{s^2} \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(4 + 4n^2 w^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right]^{-1}$$

В очень тонких пластинах ток распределен практически однородно по толщине, о чем свидетельствует линейная зависимость поправочной функции от w/s в интервале значений от 0 до 0,4. В этом интервале поправочная функция стремится к значению $(2 \ln 2)^{-1} \cdot w/s$, так что и не зависит от расстояния между зондами:

$$\rho = \frac{\pi w U}{\ln 2 I} \quad (1.13)$$

Реальные пластины имеют боковые грани, которые влияют на

распределение тока, и потому должны быть учтены соответствующими поправочными функциями. Поправочные функции в ряде случаев могут быть вычислены в результате решения уравнения Лапласа с соответствующими граничными условиями на боковых поверхностях пластины.

Двухслойная структура. Если допустить, что тонкая пластина с удельным сопротивлением ρ_1 находится в контакте с образцом полубесконечного объема с удельным сопротивлением ρ_2 , то два рассмотренных ранее варианта, различающиеся граничными условиями, представляют собой предельные случаи с нулевым сопротивлением ρ_2 . В общем случае, когда ρ_2 некоторое конечное значение, удельное сопротивление ρ_1 можно также выразить через поправочную функцию. Чтобы найти решение этой задачи, необходимо, прежде всего, знать распределение электрического потенциала при протекании тока через точечный контакт в двухслойной структуре, состоящей из полубесконечной подложки с удельным сопротивлением ρ_2 и слоя толщиной w и удельным сопротивлением ρ_1 . Можно показать, что в предположении сферической симметрии распределение потенциала

$$U(r, k) = \frac{I \rho_1}{2\pi} \left[\frac{1}{r} + \sum_{n=1}^{\infty} k^n \left(r^2 + 4w^2 n^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right], \quad (1.14)$$

$$\text{где } k = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_2 + \rho_1}.$$

Используя выражение (1.14) и принцип суперпозиции, нетрудно получить решение задачи для четырех зондов. При этом удельное сопротивление слоя:

$$\rho_1 = \frac{U}{I} 2\pi s g_3\left(\frac{w}{s}, k\right),$$

$$\text{где } g_3\left(\frac{w}{s}, k\right) = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{k^n}{\left[1 + \left(\frac{2nw}{s} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} - \frac{k^n}{\left[-4 + \left(\frac{2nw}{s} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \right] \right]^{-1}.$$

Тонкий слой. Четырехзондовый метод можно использовать для определения поверхностного сопротивления диффузионных, эпитаксиальных, ионно-легированных слоев и других тонких слоев.

Для получения аналитической зависимости удельного сопротивления слоя от тока и напряжения рассмотрим бесконечно тонкий слой, толщина которого много меньше расстояния между зондами: $w > 0,4s$. При соблюдении этого соотношения можно считать, что распределение тока и потенциала в слое двумерное. Тогда, учитывая цилиндрическую симметрию распределения потенциала, получаем решение двумерного уравнения Лапласа в виде:

$$U(r) = c_1 \ln r + c_2.$$

Константу интегрирования c_1 найдем по напряженности электрического поля при некотором значении r .

В общем случае концентрация и подвижность носителей заряда зависят от координаты y по толщине слоя. Сила тока, протекающего через цилиндрическую поверхность радиусом r , вычисляется по формуле 1.15.

$$I = 2\pi r e n_0(y) \mu_n(y) dy = 2\pi r e \sigma_n = 2\pi r e \rho_n^{-1} \quad (1.15)$$

где n_0, μ_n — концентрация и подвижность электронов; e — заряд электрона; $\sigma_n = e n_0(y) \mu_n(y) dy$ — поверхностная проводимость; $\rho_n = \sigma_n^{-1}$ — поверхностное сопротивление, относящееся к слою толщиной w , имеющему форму квадрата, Ом.

Объемное удельное сопротивление однородного образца связано с поверхностным сопротивлением соотношением $\rho = \rho_n w$, а

удельная проводимость $\sigma = \frac{\sigma_n}{w}$. Значение удельной проводимости,

вычисленное по этой формуле для слоя с неоднородным распределением концентрации носителей заряда, соответствует удельной проводимости слоя, усредненной по его толщине. Согласно (1.15),

напряженность электрического поля $\varepsilon = \frac{I \rho_n}{2\pi}$. Тогда $c_1 = \frac{I \rho_n}{2\pi}$.

$$U(r) = \frac{I \rho_n}{2\pi} \ln r + c_2. \quad (1.16)$$

Для системы, состоящей из двух источников тока I и $-I$, потенциал в любой точке слоя:

$$U(r) = \frac{I \rho_n}{2\pi} \ln \frac{r_2}{r_1},$$

где r_1 и r_2 — координаты точки, расчетной системы координат.

Вычислив по (1.16) значения потенциалов зондов 2 и 3, создаваемых положительным и отрицательным током через зонды 1 и 4, определим поверхностное сопротивление слоя:

$$\rho_n = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U_{23}}{I_{14}} = 4,532 \frac{U_{23}}{I_{14}}; \quad (1.17)$$

$$\rho = \frac{\pi w}{\ln 2} \frac{U_{23}}{I_{14}} = 4,532 w \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (1.18)$$

Для однородного слоя иногда удобно проводить измерение, пропуская ток через иную пару зондов. В результате вычисления получают числовой коэффициент, равный 21,84, если ток протекает через зонды 1 и 2 или 3 и 4, а измерение разности потенциалов производится на зондах 3 и 4 или 1 и 2. Числовой коэффициент равен 15,5, если ток протекает через зонды 1 и 3 или 2 и 4, а разность потенциалов измеряется на зондах 2 и 4 или 1 и 3. Формула (1.17) справедлива также и в том случае, если изменить назначение зондов и измерять разность потенциалов на зондах 1, 4.

Для более толстых слоев или пластин, когда $w/s > 0,4$, соотношение (1.18) нужно уточнить с помощью поправочной функции.

Функции поправок $f(a/b, b/s)$ и $f(d/s)$ совместно с функцией можно использовать для определения объемного сопротивления однородного тонкого слоя или пластины толщиной w , имеющей правильную геометрическую форму.

При расположении зондов в вершинах квадрата, поверхностное сопротивление бесконечного слоя:

$$\rho_n = \frac{2\pi}{\ln 2} \frac{U}{I}. \quad (1.19)$$

Это выражение отличается от (1.17) коэффициентом 2. Если слой имеет форму квадрата или круглую форму, то в (1.19) необхо-

димо ввести поправочную функцию, учитывающую конечные геометрические размеры слоя и зависящую от отношения размера стороны квадрата или диаметра круглого образца к расстоянию между зондами.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Факторы, влияющие на электрическое сопротивление материалов. Правило Маттисена.
- 2 Сопротивление слоя. Температурный коэффициент сопротивления.
- 3 Влияние толщины покрытий на их удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления.
- 4 Влияние термообработки тонких пленок на их электрические свойства.
- 5 Двухзондовый метод измерения удельного сопротивления.
- 6 Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления, учет неоднородности в распределении удельного сопротивления.
- 7 Четырехзондовый метод для случая линейного расположения зондов.
- 8 Четырехзондовый метод для случая расположения зондов по вершинам квадрата.
- 9 Применение четырехзондового метода к образцам простой геометрической формы.
- 10 Определение удельного сопротивления тонкой пластины, двухслойной структуры, тонкого слоя.
- 11 Оценка точности измерения удельного электрического сопротивления.

Лабораторная работа 1

Влияние плазмы тлеющего разряда на электрические свойства тонких покрытий

Цель работы: освоить методику измерения электрического сопротивления тонких покрытий, проанализировать влияние плазмы тлеющего разряда на электрическое сопротивление покрытий, полученных методом лазерного испарения.

Приборы и принадлежности: установка УВН-73П-2, алюминиевые электроды (Al 99), блок питания ВС-23, кислородный баллон с редуктором, лазер ЛГН-703, таблетки из In_2O_3 , легированные Sn (5 %), подложки из стекла К8, измерительный зонд для определения величины удельного сопротивления.

Ход работы

- 1 Включить вакуумный агрегат установки УВН-73П-2, загрузить в тигель таблетку испаряемого вещества, закрепить на карусели подложки для напыления, откачать вакуумную камеру до давления не выше $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.
- 2 С помощью натекателя подать в рабочую камеру кислород до давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Установить выходное напряжение 3 кВ на блоке ВС-23, включить блок питания.
- 3 Убедиться в появлении плазмы тлеющего разряда по характерному свечению в камере. Включить карусель вращения подложек для проведения очистки подложек перед напылением.
- 4 Включить непрерывный лазер ЛГН-703 и провести напыление материала In_2O_3 Sn в течение 10 мин в плазме тлеющего разряда при парциальном давлении кислорода $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.
- 5 Отключить лазер ЛГН-703 и блок питания ВС-23, закрыть редуктор и напустить воздух в рабочую камеру. Достать полученные покрытия.
- 6 Аналогичным способом путем лазерного испарения материала тигля в условиях горения плазмы тлеющего разряда получить покрытия при парциальных давлениях кислорода: $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Напыление проводить 10 мин.
- 7 Заменить мишень, установить подложки, откачать рабочую камеру до давления не выше $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., напылить покрытия In_2O_3 Sn (время нанесения – 10 мин).
- 8 Для полученных покрытий определить удельное электрическое сопротивление, величину светопропускания. Измерение величины светопропускания проводить на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне 400–700 нм. Проанализировать полученные результаты, сделать выводы.

Лабораторная работа 2
Метод измерения удельного сопротивления тонких покрытий

Цель работы: освоить методику определения удельного сопротивления пленочных покрытий четырехзондовым методом.

Приборы и принадлежности: напыленные электронно-лучевым и лазерным методом покрытия In_2O_3 , SnO_2 , CdO и др. на стекле К8, кварце С5-1; источник постоянного напряжения УИП-2, цифровой вольтметр В7-27А/1, микровольтметр-электрометр универсальный В7-29, двух- и четырехзондовая измерительная головка.

Ход работы

Используя полупроводниковые покрытия, полученные электронно-лучевым и лазерным методом, собрать схему от источника постоянного напряжения УИП-2. Пропустить ток через зонды 1 и 4. Напряжением, возникающее между зондами 2 и 3, зарегистрировать цифровым вольтметром В7-27А/1. Силу тока зафиксировать микровольтметром-электрометром универсальным В7-29. Следить за тем, чтобы расстояния между зондами были строго фиксированными. Перед измерениями зонды прижимаются к поверхности покрытия с силой 0,5–2Н. Удельное сопротивление вычисляют как среднее арифметическое значений, полученных при измерениях, различающихся направлением тока. Рассчитать удельное сопротивление (общая методика расчета приведена в теоретическом введении).

При малых значениях отношения w/s функция $f(w/s) \sim 1$. Значения функции $f(w/s)$, необходимые для расчета, приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Значения поправочной функции $f(w/s)$

w/s	$f(w/s)$	w/s	$f(w/s)$	w/s	$f(w/s)$
0,4	0,9995	0,8333	0,9600	1,4286	0,7938
0,5	0,9974	1,0	0,9214	1,6660	0,7225
0,6250	0,9898	1,25	0,8490	2,0	0,6336
0,7143	0,9798				

Для пластины прямоугольной формы при симметричном распо-

ложении зондов вдоль центральной линии, параллельной длинной стороне прямоугольника, поверхностное сопротивление:

$$\rho_n = \left(\frac{a}{b}, \frac{b}{s} \right) \frac{U_{23}}{I_{14}}$$

где a – длина прямоугольника, b – ширина прямоугольника.

При малых значениях b/s поверхностное сопротивление равно:

$$\rho_g = \frac{b}{s} f \left(\frac{a}{b} \right) \frac{U_{23}}{I_{14}} \approx \frac{b}{s} \frac{U_{23}}{I_{14}}$$

Для пластины круглой формы при симметричном расположении системы зондов

$$\rho_g = f \left(\frac{d}{s} \right) \frac{U_{23}}{I_{14}}$$

где d – диаметр образца.

Значения поправочных функций для прямоугольных и круглых образцов представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Значения поправочных функций

b/s d/s	$f(d/s)$	$f(a/b; b/s)$			
		$a/b = 1$	$a/b = 2$	$a/b = 3$	$a/b = 4$
1,0				0,9988	0,9994
1,25				1,2467	1,2248
1,5			1,4788	1,4893	1,4893
1,75			1,7196	1,7238	1,7238
2			1,9454	1,9475	1,9475
2,5			2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,266	2,457	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	2,929	3,114	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,362	3,51	3,5749	3,575	3,575
7,5	3,927	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,172	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,365	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,436	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,508	4,512	4,5129	4,5129	4,5129
	4,532	4,532	4,5324	4,5325	4,5324

Тема 2
Определение оптических характеристик тонких покрытий

- 1 Оптические характеристики тонких пленок
- 2 Методы определения и расчета оптических характеристик тонких пленок и покрытий

Основные понятия по теме

При получении тонкопленочных покрытий, используемых в качестве функциональных элементов оптики, микроэлектроники и др. областей науки и техники, важной задачей является определение их оптических свойств. К настоящему времени разработано множество методов определения оптических констант – показателя преломления n и коэффициента поглощения χ , использующих в своей основе различные экспериментальные параметры, различающихся областью применения, точностью и т. д. Рассмотрим некоторые из них.

1) **Эллипсометрия.** Для того чтобы охарактеризовать с оптической точки зрения тонкую изотропную пленку, необходимо указать значения оптических постоянных n и χ материала, а также ее толщину d . Метод эллипсометрии основан на измерении параметров, описывающих состояние поляризации отраженного от исследуемого покрытия света. Поскольку плоскополяризованный свет после отражения оказывается эллиптически-поляризованным, понятно происхождение названия этого метода. С помощью эллипсометра определяются сдвиги фаз при отражении световых волн, поляризованных параллельно плоскости падения δ_p и перпендикулярно плоскости падения δ_s , а также относительный азимут эллипса поляризации отраженного света Ψ . Эти экспериментальные параметры связаны оптическими параметрами покрытия:

$$\operatorname{tg} \Psi \cdot \exp i\Delta = \frac{\hat{r}_p}{\hat{r}_s}, \quad (2.1)$$

30

где $\Delta = \delta_p - \delta_s$, $\hat{r}_p = f(n, \chi, d)$, $\hat{r}_s = f(n, \chi, d)$ – комплексные коэффициенты отражения для параллельно и перпендикулярно поляризованного света.

Выражение (2.1), являющееся уравнением для комплексных величин, разбивается на два уравнения – для действительной и мнимой составляющих. Таким образом, решив уравнение (2.1), можно найти значения двух величин, например n и χ , если d определено из независимых измерений. Все три величины n , χ и d могут быть определены по значениям Δ и Ψ , измеренным при двух различных углах падения.

2) **Метод Крамерса-Кронига.** Метод применим для поглощающих покрытий, для которых комплексный показатель преломления \hat{n} полностью описывает оптические свойства среды при заданной толщине покрытия d :

$$\hat{n} = n - i \cdot \chi.$$

Метод позволяет определить n и χ в широкой спектральной области на основе измерения одного из спектров – спектра отражения $R(\nu)$ или спектра пропускания $T(\nu)$, что выгодно отличает его от других методов, требующих большего числа измеряемых величин.

Комплексный коэффициент отражения на частоте ν может быть представлен в виде:

$$\hat{r}(\nu) = [R(\nu)]^{1/2} \cdot \exp i\Phi(\nu), \quad (2.2)$$

где $R(\nu)$ – измеряемое значение коэффициента отражения (по мощности) на частоте ν ; $\Phi(\nu)$ – фаза комплексного коэффициента отражения.

Фаза Φ и амплитуда R комплексного коэффициента отражения связаны между собой соотношением Крамерса-Кронига:

$$\Phi(\nu_0) = \frac{-\nu_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu. \quad (2.3)$$

Оптические постоянные n и χ рассчитываются из формулы Френеля, которая для S-поляризации света имеет вид:

31

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

$$\tilde{n}^2(\nu) = [n(\nu) - i\chi(\nu)]^2 = \left[\frac{\tilde{r}_1^2(\nu) + 1}{\tilde{r}_1^2(\nu) - 1} \right] \cos^2 \theta + \sin^2 \theta, \quad (2.4)$$

где θ — угол падения света.

Таким образом, измерив спектр отражения $R(\nu)$ в диапазоне частот от ν_1 до ν_2 и экстраполируя функцию $R(\nu)$ за пределы диапазона измерений от ν_1 до 0 и от ν_2 до ∞ , в соответствии с формулой (2.3) рассчитывают значения фазы $\Phi(\nu)$ во всем спектральном диапазоне. Найденный таким образом по формуле 2.2 комплексный коэффициент отражения на частотах исследуемого диапазона используется для расчета $n(\nu)$ и $\chi(\nu)$ из выражения (2.4).

Погрешности в расчете n и χ обусловлены экспериментальными погрешностями ΔR и $\Delta \Phi$ при измерении коэффициента отражения и угла падения, а также погрешностью расчета фазы $\Delta \Phi$ источником которой являются:

- ограниченность интервала измерений $\nu_1 - \nu_2$, связанная с тем экстраполяция $R(\nu)$ за пределы области измерений;
- наличие особой точки ($\nu = \nu_0$) подынтегральной функции в выражении (2.3).

В настоящее время имеется ряд различных способов экстраполяции $R(\nu)$, а также способы устранения необходимости экстраполяции за счет коррекции полученного при интегрировании в пределах от ν_1 до ν_2 решения. Например, функция $n(\nu)$ представляется в виде:

$$n(\nu) = a + b\nu + c\nu^2 + \frac{f\Phi(\nu)}{4\pi\nu d}, \quad (2.5)$$

где a, b, c, f — константы, которые определяются из условия минимизации величины δR ; d — толщина покрытия.

Погрешности значений n и χ при этом снижаются до 5% при погрешности измерений $R \sim 1\%$.

3) Метод расчета оптических постоянных $n(\nu)$ и $\chi(\nu)$ на основе экспериментальных спектров отражения $R(\nu)$ и пропускания $T(\nu)$ разработан для поглощающей пленки на прозрачной подложке. При учете многократного отражения света в плоскопараллельном слое покрытия и интерференции коэффициенты R и T на заданной частоте ν выражаются:

$$T = \frac{16n_0 n_3 (n^2 + \chi^2)}{A'e^{i\gamma} + B'e^{-i\gamma} + C'\cos \gamma m - D'\sin \gamma m}, \quad (2.6)$$

$$R = \frac{A'e^{i\gamma} - B'e^{-i\gamma} + C'\cos \gamma m + D'\sin \gamma m}{A'e^{i\gamma} + B'e^{-i\gamma} - C'\cos \gamma m - D'\sin \gamma m},$$

где $A, A', B, B', C, C', D, D'$ — функции n_0, n_2, n, χ — показатели преломления воздуха и материала подложки; $\gamma = 4\pi\chi\nu d$.

Метод расчета реализуется следующим образом: зная произвольные значения n и χ , рассчитывают в соответствии с формулами (2.6) значения T и R , затем в координатах n, χ строят семейства кривых, соответствующих $T = \text{const}$ и $R = \text{const}$. По экспериментальным значениям коэффициентов пропускания $T_{\text{эксп}}$ и отражения $R_{\text{эксп}}$ выбирают соответствующую пару кривых $T_{\text{эксп}} = \text{const}$ и $R_{\text{эксп}} = \text{const}$, по пересечению которых находят значение n и χ .

Преимущество метода состоит в относительной простоте расчета при достаточно полной модели (учитывается поглощение, многократное прохождение и интерференция излучения).

4) Метод расчета оптических постоянных по спектральной интерференционной кривой коэффициента пропускания T (или отражения R) применяется для слабо поглощающих покрытий. К наиболее важным оптическим характеристикам покрытия относятся пропускание τ , толщина l и показатель преломления n :

$$\tau = \exp^{-kl}, \quad (2.7)$$

$$k = 4\pi \frac{\chi}{\lambda}, \quad (2.8)$$

$$\tilde{n}_2 = n_2 - i\chi, \quad (2.9)$$

где λ — длина волны, \tilde{n}_2 — комплексный показатель преломления, χ — коэффициент поглощения.

Для проведения расчетов необходима интерференционная кривая пропускания образца (покрытия на подложке) в функции длины волны λ (волнового числа ν). Обозначим показатели преломления последовательно расположенных сред: $n_1 = 1$ — для воздуха, n_2 — для покрытия, n_3 — для подложки, n_4 — для воздуха. Величина коэффициентов отражения R_1 на границе 12 и R_2 на границе 23 определяется следующим образом:

$$R_1 = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}, \quad (2.10)$$

$$R_2 = \frac{(n_3 - n_2)^2}{(n_3 + n_2)^2}.$$

Пропускание интерференционного фильтра, каким является рассматриваемая система, в максимуме полосы равно:

$$T_{\max} = \tau \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)}{(1 - \tau \sqrt{R_1 R_2})^2}, \quad (2.11)$$

$$T_{\max} = T_{\max}^* + T_{\max}^{**}, \quad (2.12)$$

где T_{\max}^* - значение максимума пропускания по экспериментальной кривой $T(\nu)$;

$$T_{\max}^* = R_3 - (1 - T_{\max}^*)R_3, \quad (2.13)$$

где T_{\max}^* - слагаемое, учитывающее R_3 - отражение на границе 34.

$$R_3 = \frac{(n_3 - n_4)^2}{(n_3 + n_4)^2}. \quad (2.14)$$

Оптическая толщина плёнок равна:

$$m_2 = \frac{1}{4(\nu_{n+1} - \nu_n)}, \quad (2.15)$$

где ν_{n+1}, ν_n - волновые числа соседних экстремумов на кривой $T(\nu)$.

Контрастность C интерференционного фильтра определяется:

$$C = \frac{T_{\max}}{T_{\min}} = \frac{(1 + \sqrt{R_1 R_2})^2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}, \quad (2.16)$$

$$T_{\min} = T_{\min}^* + T_{\min}^{**}, \quad (2.17)$$

где T_{\min}^* - значение минимума пропускания по экспериментальной кривой $T(\nu)$;

T_{\min}^{**} - слагаемое, учитывающее отражение на границе 34.

$$T_{\min}^{**} = R_3 - (1 - T_{\min}^{**})R_3. \quad (2.18)$$

Совокупность уравнений (2.11-2.18) является системой, в результате решения которой определяются значения основных оптических параметров плёнки τ , t и n_2 . Последовательность вычислений искомых величин такова. Из формулы (2.16) выразим единственный независимый в ней показатель преломления n_2 , учитывая, что R_1 и R_2 в ней задаются формулами (2.10), T_{\max} - формулой (2.11), T_{\min} - формулой (2.17).

$$n_2 = 0,5 \left[(n_1 + n_3)\sqrt{C} + \sqrt{[(n_1 + n_3)\sqrt{C}]^2 - 4n_1 n_3} \right]. \quad (2.19)$$

После расчета R_1 и R_2 по формулам (2.10) вычисляем τ , выражение для которого получим из (2.11):

$$\tau = \frac{M \pm \sqrt{M^2 - 4T_{\max}^* R_1 R_2}}{2T_{\max}^* R_1 R_2}, \quad (2.20)$$

$$M = (1 - R_1)(1 - R_2) + 2T_{\max}^* \sqrt{R_1 R_2}. \quad (2.21)$$

Толщина плёнки t определяется из (2.15), а затем на основе формул (2.7) и (2.8) рассчитываются значения k и χ . Таким образом, все оптические константы плёнки рассчитаны.

Погрешность вычислений будет зависеть в основном от неточности представления величин R_1 и R_2 по формулам (2.10), не учитывающим поглощения в плёнке. Точная запись для коэффициентов отражения R_1' на границе 12 и R_2' на границе 23 соответственно имеет вид:

$$R_1' = \frac{(n_2 - n_1)^2 + \chi^2}{(n_2 + n_1)^2 + \chi^2}, \quad (2.22)$$

$$R_2' = \frac{(n_3 - n_2)^2 + \chi^2}{(n_3 + n_2)^2 + \chi^2}.$$

Найдем, начиная с каких значений χ , относительная ошибка в определении R_1' превысит наперед заданную величину γ_1 :

$$\gamma_1 \sqrt{\frac{R_1 - R_2}{R_1}} = \left[\frac{(n_2 - n_1)^2 + \chi^2}{(n_2 + n_1)^2 + \chi^2} \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \right] \frac{(n_2 + n_1)^2}{(n_2 - n_1)^2} \quad (2.23)$$

Из (2.23) выразим χ :

$$\chi \lambda \sqrt{\frac{\gamma_1(n_2 + n_1)(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2 - (n_2 - n_1)^2 - \gamma_1(n_2 - n_1)^2}} \quad (2.24)$$

Вопросы для самоконтроля

- 1 Определение оптических свойств тонких плёнок. Эллипсометрия.
- 2 Сущность метода Крамерса-Кроннга.
- 3 Определение оптических постоянных тонких поглощающих плёнок по измеренным значениям коэффициентов пропускания и отражения.
- 4 Расчёт оптических констант прозрачных тонких плёнок по спектральной интерференционной кривой пропускания.

Лабораторная работа 3 Определение оптических характеристик тонких покрытий

Цель работы: освоить методику измерения спектров пропускания тонких диэлектрических покрытий в видимой области. Определить оптические постоянные тонких покрытий, используя спектральную интерференционную кривую пропускания.

Приборы и принадлежности: спектрофотометр СФ-46, тонкие покрытия SiO_2 , In_2O_3 , MgF_2 , IrO_3 , нанесённые на подложки из $NaCl$, стекла К8, кварца С5-1.

Ход работы

- 1 Изучить устройство, принцип действия спектрофотометра СФ - 46.

2 Зарегистрировать спектр пропускания тонкой плёнки SiO_2 на подложках $NaCl$, KBr в области 400 - 1000 нм.

3 Проанализировать полученную спектрограмму, определить экспериментальные значения T_{max}^* , T_{min}^* , V_{e+1} , V_e , занести их в таблицу, составленную по форме:

T_{max}^*	T_{min}^*	V_{e+1}	V_e	T_{max}	T_{min}	c	n_2	τ	t	χ
-------------	-------------	-----------	-------	-----------	-----------	-----	-------	--------	-----	--------

4 По известным значениям n_3 и n_4 рассчитать по формуле (2.14) значения R_1 и определить по формулам (2.13), (2.18) величины T_{max}^* , T_{min}^* и в соответствии с (2.12) и (2.17) - значения T_{max} и T_{min} . Внести значения T_{max} и T_{min} в таблицу.

5 Рассчитать контрастность c по формуле (2.16) и значение n_2 , по формуле (2.19).

6 Рассчитать R_1 и R_2 по формуле (2.10), воспользовавшись результатами расчетов, определить значение τ по формулам (2.20) и (2.21).

7 Рассчитать по формуле (2.15) значение t , по формулам (2.7) и (2.8) - значения k и χ .

8 Определить, пользуясь формулой (2.24), начав с каких значений χ , погрешность значений R_1^* , превышает 0,01.

9 Повторить расчёт n_2 , τ , t , χ для 3-4 пар экстремумов $n_2(\nu)$, $\chi(\nu)$. Изобразите графически зависимости $n_2(\nu)$, $\chi(\nu)$.

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

Тема 3

Механические свойства покрытий

- 1 Механические свойства тонких покрытий
- 2 Методы измерения механических свойств тонких покрытий

Основные понятия по теме

Интерес к изучению механических свойств тонких покрытий (адгезия, напряжения, упругость, прочность) неуклонно возрастает, поскольку эти свойства определяют многие эксплуатационные параметры тонкопленочных элементов.

Практически все покрытия, независимо от способа их формирования, находятся в состоянии внутреннего напряжения. Напряжения могут быть сжимающими (покрытие стремится расширяться параллельно поверхности подложки) и растягивающими (покрытие стремится сжаться). Для нормальных температур осаждения (от пятидесяти до нескольких сотен °С) типичные величины растягивающих напряжений в металлических покрытиях составляют $10^8 \div 10^{10}$ дин/см² (1 Дина равна силе, которая массе в 1 грамм сообщает ускорение 1 см/с². 1 Дина = 0,00001 Н). Для тугоплавких металлов величины растягивающих напряжений близки к верхнему, а для мягких – к нижнему пределу. Для диэлектрических покрытий напряжения часто оказываются сжимающими и имеют несколько меньшие значения.

Если коэффициенты термического расширения покрытия и подложки различны, то нагревание или охлаждение вызывают дополнительные напряжения в пленке, называемые термическими. При наличии внешних механических нагрузок в пленке также возникает дополнительное напряжение, называемое внешним. Общее напряжение в пленке определяется суммой всех перечисленных напряжений:

$$\sigma = \sigma_{\text{внешн}} + \sigma_{\text{терм}} + \sigma_{\text{внутр}} \quad (3.1)$$

С помощью технологических способов общее напряжение может быть сведено к минимуму. Внутреннее напряжение в большинстве систем является доминирующим и поэтому является предметом более пристального изучения.

Если покрытие в напряженном состоянии осаждено на тонкую

подложку, то подложка вместе с пленкой изгибается. Этот изгиб является мерой внутренних напряжений в пленке и может быть измерен. На этом принципе основаны наиболее общие методы измерения напряжений.

Дисковый метод. Данный метод измерения внутренних напряжений в пленке основан на измерении прогиба центра круглой пластинки после осаждения покрытия на одну из ее сторон. Для измерения прогиба диска используются интерференционные полосы, возникающие в слое между диском и оптически плоской поверхностью. Зная прогиб диска δ на расстоянии r от его центра, напряжение σ можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \frac{\delta E_s d_s^2}{3(1-\nu)r^2 d_f} \quad (3.2)$$

где E_s – модуль Юнга материала подложки; ν – коэффициент Пуассона для материала подложки; d_s – толщина подложки; d_f – толщина пленки.

Используя пластины диаметром $\approx 2,5$ см и толщиной 2 мм можно определить напряжения от 10^9 до 10^{11} дин/см².

Метод изгибания стержня. При использовании этого метода подложку выбирают длиной в 3–5 раза больше ее ширины. Кривизну этого стержня, возникшую за счет внутренних напряжений в нанесенной на него пленке, находят, измеряя отклонение одного из его концов, в то время как другой конец закреплен или по изгибу середины стержня, если закреплены оба его конца. Регистрация изгиба может осуществляться одним из способов: по изменению емкости; по изменению индуктивности; по току, пропущенному через нагретую проволоку; с помощью интерферометра Майкельсона и др. Если модуль Юнга покрытия и подложки одинаковы, напряжение в пленке σ рассчитывается по измеренному радиусу кривизны стержня ρ следующим образом:

$$\sigma = \frac{E_s d_s}{6\rho d_f} \quad (3.3)$$

Чувствительность метода составляет $\approx 10^9$ дин/см².

Наряду с методами, основанными на измерении деформации

подложки, возникающей за счет внутренних напряжений в покрытии, существуют и другие способы определения внутренних напряжений, в частности, группа методов рентгеновской и электронной дифракции. Рентгеновский метод можно использовать для определения изменений параметров кристаллической решетки, а следовательно, и напряжений в пленке. Метод применим, когда размеры кристаллитов покрытия превышают 100 нм, в противном случае наблюдается уширение дифракционных линий. Метод электронной дифракции можно применять без эффекта уширения линий, до величины кристаллитов, не превышающих 10 нм.

Прочностные характеристики тонких покрытий. Характеристики упругости тонких покрытий исследуются различными методами: измерения микроупругости, вздутия, центрифугирования, рентгеновским и электронно-дифракционным и др. Основная особенность, найденная при исследовании характеристик упругости покрытий, заключается в том, что покрытия оказываются прочнее, чем объемный материал.

Зависимость возникающих в пленке напряжений σ от величины ее деформации $\Delta l/l$ представлена на рисунке 3.1. При нагружении пленки выше предела упругости, появляется пластическая деформация (рисунок 3.2).

Установлено, что прочность, т. е. минимальные напряжения, при которых происходит разрушение покрытий, примерно в 200 раз превышает прочность объемного материала. На рисунке 3.3 показана типичная кривая зависимости прочности покрытия никеля от ее толщины.

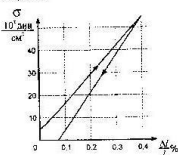


Рисунок 3.1 – Зависимость напряжений от деформации в области упругих деформаций покрытий

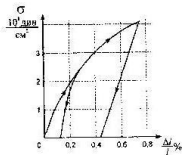


Рисунок 3.2 – Зависимость напряжений от деформации в области пластических деформаций покрытий золота

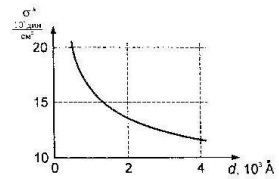


Рисунок 3.3 – Зависимость предела прочности от толщины никелевого покрытия

Из рисунка 3.3 видно, что прочность возрастает с уменьшением толщины покрытия. Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что предел прочности покрытия σ^* складывается из трех составляющих:

$$\sigma^* = \sigma_{об} + \sigma_{нес} + \sigma_d, \quad (3.4)$$

где $\sigma_{об}$ – величина, обусловленная внутренним строением вещества (идентичная объемному образцу); $\sigma_{нес}$ – величина, обусловленная наличием несовершенств структуры (структурными дефектами); σ_d – величина, обусловленная наличием поверхности и зависящая от толщины покрытия.

В целом зависимость предела прочности от толщины покрытия можно представить в виде:

$$\sigma^* = \sigma_{об} \left(1 + \frac{K}{d_f}\right), \quad (3.5)$$

где K – постоянная.

Адгезионная прочность покрытий. Важнейшей характеристикой механических свойств покрытий является адгезия. Экспериментальные исследования показали, что значения энергии адгезионного сцепления между пленкой и подложкой варьируются от десятых долей до нескольких десятков электрон-вольт. Такой широкий диапазон энергий адгезионного сцепления может быть

объяснен различной природой сил адгезионного сцепления в различных парах покрытие – подложка: физической и химической адсорбцией.

Природа физической адсорбции рассматривалась в нескольких аспектах. В соответствии с предположением Кизома между атомами покрытия и подложки возникают потенциальные силы притяжения, если на поверхности подложки присутствуют постоянные диполи. Дебай предположил, что дипольные моменты могут индуцироваться в молекуле на поверхности подложки приходящим диполем. Однако эти теории неприменимы, если имеет место адсорбция неполярных молекул. В соответствии с теорией Лондона в любом атоме каждый электрон вместе с ядром образует электрический диполь, вследствие чего вращающиеся диполи соседних атомов взаимодействуют между собой. Показано, что энергия адсорбции E_a атома конденсата и атома поверхности может быть выражена формулой:

$$E_a = \frac{-3\alpha_1\alpha_2\hbar\nu_1\nu_2}{2S^2(\nu_1 + \nu_2)}, \quad (3.6)$$

где α_1 и α_2 – поляризуемость двух атомов; ν_1 и ν_2 – характеристические частоты колебаний атомов; \hbar – постоянная Планка; S – равновесное расстояние между атомами конденсата и поверхности.

Взаимодействие между адсорбированным атомом и всей подложкой тогда выразится:

$$E_{ad} = \frac{-N\pi\alpha_1\alpha_2\hbar\nu_1\nu_2}{4S^3(\nu_1 + \nu_2)} = \frac{-N\pi\alpha_1\alpha_2U_1U_2}{4S^3(U_1 + U_2)}, \quad (3.7)$$

где N – число атомов адсорбента на единицу объема подложки; U_1 , U_2 – потенциалы ионизации взаимодействующих атомов.

Химическая природа сил адгезионного сцепления имеет место, если конденсация атомов включает химическую связь. В этом случае силы адгезионного сцепления значительно выше.

Экспериментальное измерение сил адгезионного сцепления может осуществляться методами ленты, царапания, перегрузок, изгибания, сдавливания, истирания, удара, нагрева и отпуски (механические методы).

Метод ленты. Метод ленты состоит в том, что к пленке, осажденной на подложку, припрессовывается клейкая лента, к которой

прикладывается нагрузка (рисунок 3.4). Под действием этой нагрузки (при условии, что адгезия покрытия к подложке меньше, чем ленты к пленке) пленка отрывается от подложки. По значениям прикладываемых нагрузок, необходимых для отрыва покрытия при различных углах φ , методом экстраполяции $\varphi = 0$ определяют силу адгезионного сцепления.

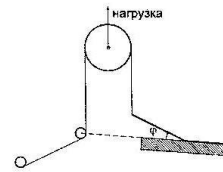


Рисунок 3.4 – Схема устройства для исследования отрыва покрытия от подложки

Метод царапания. Метод царапания состоит в том, что на поверхность покрытия нормально к ней помещается зонд с гладко заточенным острием. Зонд перемещается по поверхности, при этом вертикальная нагрузка на зонд увеличивается до тех пор, пока не достигается ее критическая величина, при которой покрытие полностью сдвигается. Критическая нагрузка определяется исследованием полученных царапин под микроскопом. По величине критической нагрузки оценивается сила адгезионного сцепления.

Метод перегрузок. Метод перегрузок состоит в том, что пленку осаждают на цилиндрическую поверхность ротора, который в подвешенном состоянии приводится во вращение с постепенно возрастающей скоростью до тех пор, пока покрытие не отстанет от подложки. Адгезию A и предел прочности σ^2 можно связать со скоростью вращения n уравнением:

$$4\pi^2 n^2 r^2 \rho = \frac{Ar}{d_f + \sigma}, \quad (3.8)$$

где r – радиус ротора; ρ – плотность пленки; d_f – толщина пленки. Для измерения собственно адгезии на пленке делают продольные

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

разрезы. В этом случае $\sigma^* = 0$, и зная скорость вращения, при которой происходит отрыв покрытия, можно, воспользовавшись формулой (3.8) определить адгезию.

Метод изгибания. Заключается в изгибании подложки до удаления покрытия.

Метод сдавливания. Подложку сдавливают до тех пор, пока не произойдет удаление пленки.

Метод истирания. Для удаления покрытия поверхность шлифуют до момента разрушения пленки.

Метод удара. Разрушение пленки проводят под действием динамически прикладываемой нагрузки.

Метод нагрева и отпуска. Покрытие удаляется вследствие напряжений, обусловленных термическим расширением и последующим сжатием.

Кроме механических методов определения прочности адгезионного сцепления используются косвенные методы, основанные на микроскопических исследованиях процесса зародышеобразования и роста покрытий. В их основу положены измерения таких параметров, как скорость зародышеобразования, плотность островков новой фазы, критическая температура конденсации, время адсорбции.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Напряжения в тонких покрытиях и методы их измерения.
- 2 Особенности упругих и прочностных характеристик тонких покрытий.
- 3 Адгезия. Природа сил адгезионного сцепления.
- 4 Методы измерения прочности адгезионного сцепления.

Лабораторная работа 4

Прочностные и энергетические характеристики металлических покрытий, полученных при различных технологических режимах

Цель работы: изучение способов измерения и методики определения прочностных и энергетических характеристик адгезии металлических покрытий, полученных резистивным, электронно-

лучевым и лазерным методами.

Приборы и принадлежности: установка УВН-73П-2, подложки из стекла К8, кварца С5-1, металлы *Al*, *Сu*, *Ni*, *Mo*, установка для определения адгезионной прочности и прочности покрытий на истирание, набор зондов шириной 1; 1,5 и 2,0 мм.

Ход работы

- 1 Подготовить подложки из стекла К8 и С1-5 для напыления: обезжирить хромовой смесью, промыть этиловым спиртом и высушить.
- 2 Загрузить подложки в вакуумную камеру установки УВН-73П-2. В тигель электронно-лучевого испарителя 1 загрузить алюминий. В тигель электронно-лучевого испарителя 2 загрузить медь.
- 3 Произвести откачку рабочего объема до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Нагреть подложки до температуры 250 °С и поочередно нанести слой металла на подложки (время нанесения слоя *Al* – 10 минут, *Сu* – 15 минут).
- 4 При температуре подложек 270 °С аналогично п.3 нанести слой из *Ni* и *Mo* (время нанесения *Ni* – 15 мин, *Mo* – 20 мин).
- 5 Получить покрытие *Сu* на кварцевой подложке, используя лазерную обработку растущего покрытия в процессе осаждения. Режим обработки следующий: плотность мощности для обработки $P = 5 \div 10$ Вт/см²; $\tau = 0,8 \cdot 10^{-3}$ сек; длительность облучения – 15 мин. Повторить п.5 для осаждения покрытий *Ni*, *Mo*, *Al*.
- 6 Полученные покрытия *Сu*, *Ni*, *Mo*, *Al* исследовать на адгезионную прочность. Результаты записать в таблицу.
- 7 Исследовать на истирание покрытия *Сu*, *Ni*, *Mo*, *Al*, сформированные в условиях лазерной обработки.
- 8 Оценить влияние лазерной обработки на адгезионную прочность металлического покрытия. Сделать выводы.

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

Тема 4

Стабильность тонких покрытий

- 1 Теоретические основы взаимодействия лазерного излучения с поверхностью твердого тела
- 2 Теории зародышеобразования и роста тонких пленок
- 3 Теория лазерной термической обработки материалов
- 4 Лучевая стойкость покрытий

Основные понятия по теме

Основными свойствами, отличающими лазерное излучение от излучения обычных источников света, являются высокая интенсивность, направленность, монохроматичность и когерентность. Лазерные системы позволяют получить короткие импульсы излучения высокой мощности. При изучении процессов, взаимодействия лазерного излучения с твердым телом наиболее широко используются лазеры с длительностью импульса 5–50 нс. В зависимости от типа лазера мощность излучения в импульсе может достигать 10^8 – 10^{10} Вт. Наряду с высокой интенсивностью лазерное излучение обладает малым углом расходимости луча. Благодаря этому все излучение легко собрать при помощи простой системы линз и сфокусировать лазерный луч в пятно малого диаметра. Таким образом, направленность излучения является важным фактором для создания на исследуемой поверхности твердого тела светового пятна контролируемого размера. Изменяя размер светового пятна, можно в широких пределах изменять плотность мощности падающего излучения (10^3 – 10^{15}) Вт/см². В зависимости от интенсивности падающего излучения в приповерхностной области твердого тела, в которой происходит поглощение излучения, протекают различные физические процессы. При $P < 10^8$ Вт/см² в основном преобладают процессы оптического возбуждения электронной системы твердого тела: меж- и внутривозбужденные электронные переходы, плазменные колебания, появление экситонов. В полупроводниках такие возбуждения приводят к фотопроводимости и фотогальваническим эффектам. Тепловое действие света в рассматриваемом диапазоне интенсивностей вызывает повышение температуры образца, как правило, в пределах десяти градусов, и им в рассматриваемых

эффектах пренебрегают. В диапазоне низких интенсивностей лазерное излучение используется для изучения оптических свойств твердых тел.

При $P > 10^8$ Вт/см² имеем область лазерного излучения с высокой интенсивностью. Энергия световых квантов, поглощенная в твердом теле за время действия светового импульса, может превысить энергию связи атомов в веществе и энергию их ионизации, в результате чего приповерхностный слой вещества превращается в плазму. Сильно ионизированная плазма эффективно поглощает лазерное излучение, что приводит к ее значительному нагреву.

В диапазоне энергий $10^2 < P < 10^7$ Вт/см² достаточно высокого уровня достигает возбуждение электронной системы твердого тела. Эффект теплового действия света может на сотни градусов увеличивать температуру поверхности (до температур плавления и испарения материала). При этом сильному энергетическому возбуждению подвергаются поверхностные частицы, и происходит их десорбция. Наибольший интерес представляют собой исследования лазерной десорбции при отсутствии на поверхности фазовых переходов, т. е. температурах ниже температуры плавления материала. Полупроводниковые образцы в этих условиях сохраняют свои свойства. Изучение процессов лазерной десорбции позволяет получить информацию о свойствах элементарных электронно-молекулярных процессов, происходящих на поверхности в условиях неравновесного возбуждения, а также о закономерностях энергопередачи в указанных процессах. При этом открывается возможность изучения элементарных процессов, лежащих в основе лазерного плазмообразования на поверхности твердых тел.

При взаимодействии потока световых квантов с поверхностью твердого тела, на которой находятся адсорбированные частицы, часть световых квантов будет поглощаться адсорбированными частицами. Возможность фотодесорбции в результате поглощения адсорбированной частицей кванта света позволяет переводить адсорбированную молекулу в электронновозбужденное состояние. Если возбужденному состоянию соответствует антисвязывающая волновая функция, то между возбужденной молекулой и поверхностью действуют силы отталкивания. Молекула удаляется от поверхности, приобретая некоторую кинетическую энергию. Таким образом, одна часть энергии электронного возбуждения молекулы расходуется на преодоление адсорбционного барьера, другая превращается в кинетическую энергию десорбируемой частицы.

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИИМ

Рассматриваемая десорбция получила название прямой, или резонансной фотодесорбции.

Особенностью фотодесорбции с данным механизмом является наличие максимума спектральной зависимости выхода десорбции в области резонансного возбуждения адсорбированной молекулы. Квазиготовый выход прямой фотодесорбции мал, что связано с малой вероятностью поглощения света в тонком адсорбционном слое. Следовательно, наблюдение прямой фотодесорбции возможно лишь при достаточном заполнении поверхности молекулами, при этом должна быть специально подобрана пара молекула – адсорбент, молекула которой хорошо поглощает свет, а подложка (адсорбент) прозрачна при используемой длине волны. Такая ситуация реализуется, например, при облучении в видимой области спектра молекул йода и натрия.

Наиболее часто для возбуждения десорбции используется неодимовый лазер ($h\nu = 1,17$ и $h\nu = 2,34$ эВ на первой и второй гармониках, длительность импульса в пределах $\tau_p = 1,5-30$ нс), рубиновый лазер с модулированной добротностью ($h\nu = 1,78$ эВ, $\tau_p = 20-25$ нс), NO_2 – лазер ($h\nu = 3,59$ эВ, $\tau_p = 5$ нс), KzF – эксимерный лазер ($h\nu = 7,3$ эВ, $\tau_p = 10-20$ нс). Плотность мощности, достигаемая в импульсе, соответствует $0,1-10$ МВт/см².

Массоперенос. На рисунке 4.1 представлена схема осаждения покрытия в процессе лазерного испарения металлической пленки.

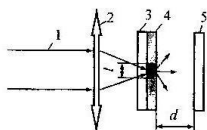


Рисунок 4.1 – Схема формирования покрытия
1 – лазерное излучение; 2 – фокусирующая линза; 3 – подложка прозрачная для используемой длины лазерного излучения;
4 – испаряемая металлическая пленка; 5 – подложка.

Для давления $< 0,1$ Па, анализ процесса разлета испаряющегося материала может выполняться в одномерном бесстолкновительном

приближении: атомы испаренного вещества летят прямолинейно, не испытывая воздействия со стороны молекул остаточного газа. В зависимости от толщины испаряемого покрытия или плотности потока мощности выделяют два режима:

1) при равномерном нагревании металлической пленки по толщине механизм разрушения является испарительным, т.е. пленка разрушается за счет «спокойного» испарения со свободной поверхности;

2) при увеличении толщины покрытия или увеличении плотности мощности, когда слой покрытия, прилегающий к подложке, нагреет до температуры кипения $T_{кип}$, а наружная поверхность покрытия не превышает температуры плавления $T_{пл}$, появляется взрывной механизм разрушения. Для импульса с длительностью $\tau \approx 10$ нс критическая толщина покрытия $h_{кр}$, при которой наблюдается смена механизма, равна приблизительно 4 сек.

Время переноса испаряемого металла может быть больше длительности импульса излучения даже при малом зазоре d между мишенью и подложкой. Для этого должно выполняться условие

$$\frac{0,5 \cdot d}{u} > \tau, \quad (4.1)$$

$$u = \left(\frac{2k_0 T}{m_0} \right)^{1/2}, \quad (4.2)$$

где u – эффективная скорость испарения; k_0 – постоянная Больцмана; T – температура пара; m_0 – масса атома или молекулы пара.

Для типичных значений $d = 1$ мм при подстройке, например, частот резонаторов и использовании лазеров на молекулярном азоте при $\tau = 10$ нс, температуре пара $T = 4000-5000$ К (материал донора – серебро) эффективная скорость переноса составляет $u = 20$ м/с. При этом скорость конденсации будет равна:

$$V_c(f) = \left[\frac{2hd^2}{(u^2 \tau)} \right] \exp \left(\frac{d}{u\tau} \right), \quad (4.3)$$

где h – толщина покрытия донора.

В этих же условиях толщина покрытия на подложке h_0 определяется выражением

$$h_0 = h \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (4.4)$$

Очевидно, что при уменьшении зазора d увеличивается толщина осаждаемого покрытия, и, следовательно, при сохранении постоянным объема испаряемого материала, повышается локальность распределения осаждаемой массы по покрытию. Превышение времени переноса над длительностью импульса сокращает вероятность переиспарения. Частичное переиспарение может происходить при превышении температуры подложки вследствие выделения теплоты конденсации. Максимальная температура поверхности подложки под действием теплового потока, определяется выражением:

$$T_{\max} = 0.5 \frac{\alpha_0 l}{\lambda} \left(\frac{\alpha_0}{d}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5)$$

где λ и α – теплопроводность и температуропроводность подложки соответственно; α_0 – удельная теплота конденсации.

Зависимость T_{\max} от зазора d представлена на рисунке 4.2. Для предотвращения переиспарения T_{\max} должна быть меньше температуры плавления осаждаемого материала. В то же время для улучшения адгезии T_{\max} не должна быть слишком малой. Так, при переносе алюминия на кварц $T_{\max} = 200$ °C (при зазоре $d = 2$ мкм) обеспечивает достаточно хорошую адгезию. При переносе в тех же условиях, но на пленку алюминия толщиной $h = 300$ нм $T_{\max} < 100$ °C, и адгезия становится недостаточной для обеспечения стабильной работы изделия. Из рисунка 4.2 видно, что с точки зрения обеспечения высокой адгезии размер зазора должен находиться для алюминия в диапазоне 1–3 мкм.

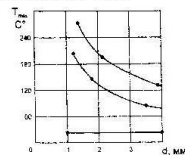


Рисунок 4.2 Зависимость максимальной температуры поверхности подложки в конце импульса напыления от зазора

На качество переноса влияет соотношение между зазором d и размером облучаемой области l . При отношении $d/l < 1$ происходит частичное переиспарение, но обеспечивается наилучшая адгезия. С увеличением d/l адгезия уменьшается, так как пар успевает охладиться и T_{\max} в значительной степени снижается. На основании экспериментальных данных можно сделать вывод: при переносе толщину покрытия донора следует выбирать около 100 нм, плотность – выше пороговой в 1,5–2 раза, а размер области облучения порядка 20–30 мкм.

Лучевая стойкость тонкопленочных покрытий. Как показывают многочисленные исследования, свойства тонких покрытий могут сильно отличаться от свойств массивного материала, особенно если толщина покрытия очень мала. Эти «аномальные» свойства обусловлены спецификой структуры покрытия, которая, в свою очередь, обусловлена процессами, происходящими во время образования покрытия.

Конденсация покрытия начинается с соединения нескольких адсорбированных атомов в небольшие скопления, которые называют зародышевыми образованиями или зародышами. Процесс их образования называют зародышеобразованием.

Во всех теориях зародышеобразования первым этапом является столкновение молекул пара с подложкой, после чего они могут адсорбироваться на подложке, а через конечный промежуток времени после адсорбции снова испариться, и, наконец, могут мгновенно отразиться от подложки.

Время пребывания атомов в адсорбированном состоянии определяется соотношением:

$$\tau_1 = \tau_{01} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.6)$$

где E_a – энергия адсорбции атома;

$$\tau_{01} = \frac{h}{kT} \left(1 - \exp\left(-\frac{h}{kT}\right)\right)^{-1}, \quad (4.7)$$

где $\tau_{01} \approx 10^{-13}$ с.

За время τ_1 адсорбированный атом мигрирует по поверхности в среднем на длину диффузионного пробега l_0 :

$$l_0 \approx \sqrt{2D\tau_1} = \sqrt{2 \frac{\tau_{01}}{\tau_{00}}} a \exp \frac{E_0 - E_0^*}{kT}, \quad (4.8)$$

где D – коэффициент поверхностной диффузии.

$$D = \frac{a^2}{\tau_{00}} \exp \frac{E_0}{kT}, \quad (4.9)$$

где E_0 – энергия активации перескоков адсорбированных атомов на расстояние a , $\tau_{00} \approx \tau_{01}$.

Находящиеся в адсорбированном состоянии подвижные атомы можно рассматривать как «двумерный пар», обладающий температурой. В результате столкновений атомы образуют комплексы, зародыши, благодаря чему уменьшается вероятность реиспарения атомов. Структура образующегося конденсированного слоя будет определяться в значительной степени зародышей и их взаимной ориентацией.

Согласно термодинамической теории зародышеобразования, предложенной Фольмером и Вебером, начальная стадия конденсации представляет собой процесс возникновения зародышей критического размера в условиях пересыщения пара. Образование крупных частиц термодинамически выгодно благодаря выигрышу в объемной свободной энергии ΔF_V . При достижении критического размера r^* дальнейший рост частицы сопровождается уменьшением полной свободной энергии. В стационарных условиях

$$r^* = - \frac{2\sigma}{\Delta F_V} = \frac{2\sigma V}{kT \ln \frac{P}{P_s}}, \quad (4.10)$$

где V – молекулярный объем; P_s – давление насыщенного пара; σ – поверхностная энергия.

Соответствующая критическому размеру полная свободная энергия ΔF^* определяет вероятность образования критических зародышей и соответственно их равновесную концентрацию:

$$n^* = n \exp \frac{\Delta F^*}{kT}, \quad (4.11)$$

где n – концентрация адсорбированных атомов.

Скорость образования зародышей описывается выражением:

$$b = \alpha_c Z 4\pi r^{*2} \left[\frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \right] \frac{P}{kT} \exp \frac{\Delta F^*}{kT}, \quad (4.12)$$

где m – масса атома; α_c – коэффициент конденсации; Z – неравновесный фактор, учитывающий рост и распад зародышей, размер которых близок к критическому размеру.

Сомножитель в квадратных скобках учитывает частоту соударений атомов в паре при давлении P .

Учет частоты столкновений атомов, определяемой их временем жизни (4.6) и диффузионным пробегом (4.8), приводит к следующему выражению для скорости образования зародышей:

$$b = c\nu \exp \frac{E_0 - E_0^* - \Delta F^*}{kT}, \quad (4.13)$$

где ν – плотность молекулярного пучка; c – постоянная, зависящая от природы конденсата и условий конденсации.

Результаты термодинамической теории качественно согласуются с экспериментально наблюдаемыми закономерностями. Однако вызывает сомнение допустимость использования таких микроскопических термодинамических параметров, как плотность и поверхностная энергия для описания свойств критических зародышей малого размера.

В рамках статистической (атомистической) теории процессы зарождения и роста частиц описываются на основании характеристик межатомного взаимодействия. 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. Для скорости образования зародышей получено выражение:

$$b = n a^2 n_0 \left(\frac{V T_0}{n_0} \right)^i \exp \frac{E_0 + (i-1)E_2 - E_0^*}{kT}, \quad (4.14)$$

где i – число атомов в зародыше критического размера; n_0 – плотность мест адсорбции; E_0 – энергия диссоциации критического зародыша; E_2 – энергия адсорбции одного атома.

Как видим, формула (4.14), полученная для скорости образова-

ния зародышей в статической теории подобна выражению (4.13), полученному при термодинамическом описании.

Следует отметить, что получить количественные значения для энергии адсорбции, энергии образования критического зародыша, энергии активации поверхностной диффузии и т. д. из экспериментальных данных для скорости образования зародышей (см. формулы (4.13), (4.14)) не представляется возможным без привлечения дополнительных весьма произвольных предположений о размере критического зародыша или числе атомов в нем. Из теорий зародышеобразования следует, что процесс конденсации и структура образующегося покрытия существенно зависят от температуры подложки, плотности падающего молекулярного пучка, характера взаимодействия осаждаемых атомов с подложкой, ее потенциальным рельефом и т. д.

Как показали исследования, при некоторых характерных температурах происходят качественные изменения механизма и кинетики образования тонких покрытий, что приводит к резким изменениям структурных характеристик и физических свойств покрытий. Конденсация молекулярного пучка на неориентирующей подложке осуществляется лишь в том случае, если ее температура ниже некоторой критической температуры T_c . Эффект критической температуры конденсации легко объяснить на основе представлений о зародышеобразовании из двумерного пара. В начальный период осаждения молекулярного пучка концентрация адсорбированных атомов быстро возрастает по закону:

$$n = \nu \tau_1 \left(1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau_1} \right) \right), \quad (4.15)$$

достигая значения $n_{\max} = \nu \tau_1$, причем с ростом температуры согласно (4.6) n_{\max} убывает. Образование зародышей конденсата будет происходить в том случае, если n_{\max} превосходит поверхностную плотность n_s атомов в насыщенном двумерном паре. Следовательно, условие достижения насыщения двумерного пара ниже некоторой температуры определяет пороговую скорость образования зародышей. Можно увидеть (см. (4.13)), что связь между плотностью молекулярного потока ν и критической температурой конденсации T_c должна иметь вид:

$$\nu = A \exp \frac{-E_a - E_p - \nu \tau_1^2}{kT_c} = A \exp \frac{Q}{kT_c}. \quad (4.16)$$

Энергия процесса Q имеет порядок теплоты испарения металла; коэффициент $A \sim 1/a^2 \tau_0$ и имеет порядок $10^{13} - 10^{15} \text{ А} \cdot \text{С}^{-1}$. Зависимость критической температуры конденсации от плотности молекулярного пучка (4.16) была экспериментально подтверждена серией работ. Показано, что значение T_c для данного вещества и выбранной плотности потока ν существенно зависит от физико-химических свойств подложки. Так, например, при конденсации молекулярного потока висмута плотностью $10 \text{ А} \cdot \text{С}^{-1}$ получены следующие значения T_c : на окисленном конденсате алюминия $255 \text{ }^\circ\text{С}$, на стекле $340 \text{ }^\circ\text{С}$, на ацетатном лаке $360 \text{ }^\circ\text{С}$, на конденсате кварца $440 \text{ }^\circ\text{С}$.

Исследования процесса конденсации выявили наличие характерной температуры T_e , при которой резко меняются структура и физические свойства тонких покрытий. При $T > T_e$ процесс конденсации из двумерного пара проходит через жидкую фазу, при $T < T_e$ конденсация твердой фазы протекает непосредственно из пара. Покрытия, полученные в условиях $T < T_e$, состоят из ограниченных плоских кристаллов, а при $T > T_e$ — из сферических частиц. Возникающая при $T > T_e$ жидкая фаза сохраняется тем больше, чем выше температура подложки. Значение T_e при конденсации на неориентированных подложках близко к значению $\frac{2}{3} T_s$ (T_s — температура плавления металла), для кристаллических подложек это значение несколько выше. Температура T_e слабо зависит от плотности молекулярного пучка, но заметно изменяется при изменении рода подложки.

В ряде работ описана еще одна характерная температура T_m , при которой происходит изменение внешнего вида и структурных характеристик тонких покрытий. С помощью рентгенографии установлено, что в конденсате, полученном при $T < T_m$, размер кристаллов значительно выше, чем при $T > T_m$ (для меди $\sim 10 \text{ мкм}$ и $\sim 1 \text{ мкм}$ соответственно). Покрытия, полученные при $T < T_m$, обладают высоким уровнем упругих напряжений. В переходной области температур ($20 - 30 \text{ }^\circ\text{С}$) вблизи T_m обнаружены провал микротвердости и снижение прочности покрытий, а также увеличе-

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИИМ

ние плотности покрытий и их адгезии. Установлено, что $T_m \approx \frac{1}{3} T_s$. Таким образом, при температуре T_m изменяются структурные характеристики конденсата, что влияет на механические и другие физические свойства покрытий.

Особенности структуры сплошных покрытий в зависимости от условий их формирования.

1 При повышении температуры конденсации средний размер кристаллов в пленке увеличивается как результат уменьшения поверхностной плотности зародышей на начальной стадии, так и под влиянием коалесценции (слияния островков) и рекристаллизационных процессов.

2 С ростом толщины покрытия размер кристаллитов увеличивается, что является чаще всего следствием процесса конкурентного развития наиболее благоприятно ориентированных и быстро растущих кристаллитов, в других случаях – следствием процесса рекристаллизации.

3 В большинстве случаев границы кристаллитов вытянуты в направлении падающего молекулярного потока.

4 Ухудшение вакуумных условий, приводящее к загрязнению поверхности кристаллизации, приводит к уменьшению размера кристаллитов и снижению показателей структурного совершенства покрытий.

5 Высокая плотность дефектов кристаллического строения преимущественно по границам кристаллитов является результатом формирования конденсата из большого числа центров зародышеобразования.

6 Кристаллиты в покрытиях обладают, как правило, совершенным строением.

7 В толстых покрытиях, полученных в условиях сильного переохлаждения, выявляются значительные неоднородные микродеформации.

8 Отжиг покрытий, как правило, приводит к улучшению их структурных характеристик. Наиболее эффективным является не отжиг сформированных покрытий при некоторой температуре, а получение покрытий при этих температурах, так как первичные (поверхностные) процессы при кристаллизации активируются легче, чем объемные процессы перестройки структуры.

9 Релаксационные процессы и эффективность отжига сильно

зависят от чистоты конденсата. При загрязнении примесями увеличиваются степень несовершенства покрытия и стабильность ее начальной структуры.

10 Для всех процессов определяющей является не истинная, а приведенная температура T/T_s .

Методика исследования лучевой прочности диэлектрических покрытий. Излучение неодимового лазера ГОС-301 (рисунок 4.3) с помощью объектива 2 (фокусное расстояние $\Phi = 50$ см) и 3 ($\Phi = 10$ см) фокусируется на исследуемом покрытии 4 в пятно диаметром 8,0 мм.

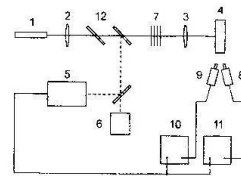


Рисунок 4.3 – Установка исследования лучевой прочности диэлектрических покрытий

Средняя глубина модуляции импульса операции, регистрируемого с помощью ФЭК-14 (5), должна составлять $\sim 5\%$. Вход в квазипрерывный режим не имеет пиковых выбросов с амплитудой, превышающей огибающую гладкого импульса. Энергия в импульсе контролируется угольным калориметром 6 и поддерживается постоянной в пределах 10%. Интенсивность облучения изменяется с помощью набора комбинированных светофильтров 7. Появление световой вспышки (факела) перед облучаемой поверхностью на расстоянии 1–3 мм регистрируется с помощью ФЭУ-51 (8). Тепловой поток облучаемого объекта регистрируется пирометром 9. Приемник экранируется от лазерного излучения при помощи германиевого светофильтра и интерференционного зеркала на $\lambda = 1,06$ мкм на подложке из флюорита с коэффициентом отражения 99,6%. Это позволяет наблюдать тепловые процессы во время действия лазерного импульса. Тепловой сигнал и импульсы генерации подаются

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

на входы запоминающих осциллографов СФ-2 (10, 11). Для экрановки ФЭУ от излучения ламп накачки на выходе генератора был установлен светофильтр из стекла КС-19 (12) под углом 10° к оптической оси. За порог разрушения пленок принимается минимальное значение плотности мощности, при котором на поверхности исследуемого образца появляется световая искра и следы заметных разрушений при наблюдении покрытия в микроскоп.

Влияние лазерного отжига на лучевую стойкость диэлектрических покрытий. Процессы, обуславливающие структурные изменения в деформированных металлах, происходящие при нагреве, в зависимости от температуры и длительности отжига условно делятся на следующие стадии:

1) возврат: а) отдых (возврат первого рода); б) полигонизация (возврат второго рода);

2) рекристаллизация: а) первичная рекристаллизация или рекристаллизация обработки; б) собирательная рекристаллизация; в) вторичная рекристаллизация.

В настоящее время нет единой классификации процессов разупрочнения. При отжиге упрочненных металлов трудно иногда разграничить возврат и рекристаллизацию, так как в зависимости от условий деформирования и последующего отжига процессы, определяющие данные стадии отжига, могут протекать одновременно. Отдых – термообработка, в процессе которой происходит частичное восстановление структурночувствительных физических свойств упрочненных металлов, не связанное с изменением микроструктуры либо кристаллографической ориентации, а обусловленное перемещением и аннигиляцией неравновесных точечных дефектов.

Полигонизация – процессы, связанные с миграцией и перераспределением дислокаций, в результате которых образуются свободные от дислокаций области кристаллита, разделенные малоугловыми дислокационными границами.

Рекристаллизация – последующая стадия отжига упрочненных металлов. На этой стадии разупрочнения происходит образование и рост новых неискаженных областей кристаллов, ориентация которых, как правило, отличается от исходной ориентации. Рекристаллизация сопровождается полным восстановлением физических и механических свойств кристаллических тел. В отличие от полигонизации, в процессе которой также образуется более совершенная

структура, зерна, возникающие при рекристаллизации, отделены от деформированной матрицы не малоугловыми, как субзерна, а большеугловыми границами. Образование и рост зерен с более совершенной структурой, окруженных большеугловыми границами, за счет деформированных зерен той же фазы называют первичной рекристаллизацией или рекристаллизацией обработки.

Структура тонких металлических покрытий, полученных методом термического испарения в вакууме, отличается от структуры массивных материалов. Как правило, тонкие покрытия имеют более мелкодисперсную структуру и содержат большее количество дефектов кристаллической решетки. При нагревании тонких покрытий в них начинают протекать процессы, вызывающие структурные и субструктурные изменения, приводящие к уменьшению свободной энергии системы. Процессы возврата и рекристаллизации характеризуются рядом внутрифазовых переходов, при которых неравновесные структурные и субструктурные состояния переходят в более равновесные. Эти процессы весьма удобно изучать на тонких покрытиях, поскольку они позволяют реализовать очень большой диапазон многообразных неравновесных состояний, некоторые из которых в массивных материалах не наблюдаются. Л. С. Палатник и Г. В. Федоров показали в своих работах, что переход из одного состояния в другое происходит через ряд этапов, смена неравновесных состояний характеризуется последовательностью ступенчатых переходов:

$$\Psi_H > \Psi_1 > \Psi_2 > \dots > \Psi_K, \quad (4.17)$$

где $\Psi_H, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_K$ – значения свободной энергии в начальном (Н), промежуточных (1, 2, ...) и конечном (К) состояниях.

Структурные изменения, происходящие в тонких покрытиях при отжиге, вызывают изменение их физических свойств. Следует отметить, что в литературе, посвященной отжигу тонких покрытий, нет единой точки зрения на процессы, протекающие в покрытиях при нагреве. Л. Н. Александров, основываясь на формализме вероятностно-статистической теории флуктуационного роста зародышей Колмогорова и Мейля, разработал кинетическую теорию рекристаллизации тонких покрытий. Согласно этой теории, доля рекристаллизованного объема зависит от времени рекристаллизации t , температуры отжига $T_{отж}$, энергии активации рекристаллизации и других параметров:

$$\eta_p = 1 - \exp\left\{-\frac{\pi h_{sp}}{3} V_p v_p^2 t^3 \left[\frac{U_p}{h} \frac{t_p}{t} + \left(1 - \frac{t_p}{t}\right)^3\right]\right\}, \quad (4.18)$$

где V_p – скорость зарождения центров рекристаллизации; v_p – скорость роста зерен; h_{sp} – толщина покрытия; t_p – время прорастания зерен до поверхности.

Время завершения рекристаллизации по теории Александра определяется следующим выражением:

$$t = \frac{3h\beta_p}{\pi\Delta G_p R_{am}^3 T_x} \left[\frac{\ln(1-\eta_p)\Delta G_p T_{am}^2 R_{am}}{12kn_p h_{sp}} \times \frac{\beta_p}{\alpha_p \delta_p^3} \right]^{\frac{1}{3}} \times \exp\left(\frac{U_p + \frac{1}{3}F_p}{U_p + 3kT}\right)$$

или

$$t = A \exp\left(\frac{U_p}{kT}\right) \quad (4.19)$$

где β_p , δ_p – коэффициенты заполнения атомами объема и поверхности кристаллов соответственно; α_p – структурный коэффициент; $n_{v,p}$ – плотность атомов в объеме; F_p – работа образования критического зародыша; ΔG_p – изменение свободной энергии при образовании рекристаллизованного объема; R_{am} – радиус атома; T_x – характеристическая температура; h – постоянная Планка; U_{sp} – эффективная энергия активации; A – число Авогадро.

Однако теория Александра для массивных образцов является формальной и не раскрывает физической сущности явлений, протекающих при рекристаллизации тонких покрытий. В частности, наблюдается расхождение экспериментальных результатов и теоретической кривой, рассчитанной по формуле Александра для отжига покрытий серебра. Несоответствие результатов экспериментов и теории, а также наличие большого количества противоречивых данных, полученных разными исследователями, связаны со спецификой протекания процессов отжига и различных материалов, с особенностями их дефектов кристаллической решетки и со значительным различием исходных структур и состава материалов.

Исследование структурных изменений, происходящих в поликристаллических покрытиях при отжиге их на различных подлож-

ках, показало, что подложка оказывает существенное влияние на кинетику первичной, собирательной и вторичной рекристаллизации. При нагреве покрытий на подложках в них возникают внутренние напряжения, которые служат дополнительной движущей силой, стимулирующей структурные превращения, увеличивающей скорость роста зерен и их конечные размеры. Отличительной особенностью покрытий на подложках является более интенсивное протекание коалесценции в процессе первичной и собирательной рекристаллизации. В покрытиях, отжигаемых на подложках, рекристаллизация начинается при температурах отжига более низких, чем температура напыления. Скорость миграции границ зерен экспоненциально уменьшается с увеличением времени отжига и находится в экспоненциальной зависимости от обратной величины температуры отжига.

Основной особенностью воздействия лазерного излучения на материалы является локальный характер теплового источника, обеспечивающий формирование жесткого термического цикла при поверхностной обработке с высокими скоростями перемещения источника нагрева и высокими скоростями нагрева и охлаждения материала.

Требуемые свойства поверхности при лазерном термоупрочнении получают созданием соответствующего термического цикла с заданными оптимальными параметрами, определяемыми максимальной температурой нагрева, скоростью нагрева, скоростью охлаждения, временем пребывания материала выше характерной температуры.

В зависимости от плотности мощности лазерного излучения лазерная термическая обработка осуществляется как нагревом до температур плавления, так и нагревом до температур ниже температуры плавления T_m . Используются уровни плотности мощности лазерного излучения $E = 10^8 - 10^9$ Вт/см², обеспечивающие локальный разогрев до температур $T \leq T_m$ без заметного испарения материала. Обычно рекомендуется значение плотности мощности для лазерной термообработки E устанавливать из условия $E < E^*$, где E^* – пороговая плотность мощности излучения, с превышением которой происходят активное расплавление и испарение материала. Значения E^* для различных металлов составляет $10^8 \dots 5 \cdot 10^{10}$ Вт/м².

При воздействии лазерного излучения на поверхность обрабатываемого металлического покрытия происходит лишь частичное поглощение излучения, характеризующее эффективным коэффици-

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

ентом поглощения:

$$A_{\text{эф}} = 1 - R_{\text{отп}}, \quad (4.20)$$

где $R_{\text{отп}}$ – коэффициент отражения.

Энергия поглощенного лазерного излучения преобразуется в тепловую в тонком поверхностном слое толщиной 10^{-6} – 10^{-7} м. Плотность мощности теплового источника g_n , действующего на поверхность облучаемого тела, можно представить в следующем виде:

$$g_n = A_{\text{эф}} E, \quad (4.21)$$

где $A_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент поверхностного поглощения. Физический смысл этого коэффициента заключается в том, что он характеризует отношение части энергии (или мощности) лазерного излучения, поглощенной металлом в процессе лазерного воздействия, к энергии (или мощности) лазерного излучения. Можно записать также соотношение:

$$g = A_{\text{эф}} P, \quad (4.22)$$

где P – мощность лазерного излучения. Значение g характеризует интенсивность теплового воздействия и используется для расчетов тепловых процессов при лазерной обработке. Определение мощности лазерного излучения P не вызывает затруднений и легко осуществляется непосредственными измерениями на лазерной установке.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Воздействие лазерного излучения на поверхность твердого тела и механизм лазерной десорбции.
- 2 Принципы лазерной термодесорбции.
- 3 Прямая резонансная фотодесорбция.
- 4 Прямые и косвенные методы регистрации фотодесорбции.
- 5 Метод локального переноса вещества.
- 6 Конденсация, образование зародышей и рост тонких покрытий.
- 7 Характерные температуры конденсации тонких покрытий.
- 8 Формирование структуры тонких покрытий.

- 9 Методика определения лучевой стойкости покрытий.
- 10 Процессы, протекающие при нагреве кристаллических тел.
- 11 Структурные изменения в тонких металлических покрытиях при отжиге.
- 12 Кинетика отжига поликристаллических покрытий.
- 13 Параметры лазерного излучения, влияющие на процессы отжига тонких покрытий.

Лабораторная работа 5 Исследование явлений массопереноса при воздействии лазерного излучения

Цель работы: ознакомиться с методом локального переноса вещества под действием лазерного излучения

Приборы и принадлежности: лазер ГОС-301, оптическая скамья, набор фокусирующих линз с фокусным расстоянием 10, 15, 20 см, держатель образцов, световой микроскоп МБС-8, полимерные подложки с покрытиями *Cu*, *Ni*, *Mo*, предметные стекла из К8.

Ход работы

1 Подготовить макет для проведения исследований: в держателе образцов закрепить фотобумагу, согласно инструкции по эксплуатации включить лазер ГОС-301. В режиме одиночных импульсов с помощью диафрагмы и фокусирующей линзы с $F = 10$ см получить отпечаток лазерного луча.

2 Установить требуемый размер лазерного пятна ($d = 4, 6, 10$ мм) и закрепить подложку с нанесенным металлическим покрытием (поочередно с *Cu*, *Ni*, *Mo*).

3 Закрепить с зазором 2 мм, 5 мм, 7 мм, 9 мм, 12 мм предметное стекло марки К8 и используя юстировочный столик (перемещая его перпендикулярно лазерному лучу), получить поочередно отпечатки вещества покрытия на подложке при действии лазерного моноимпульса.

4 Опыт повторить для каждого покрытия из *Cu*, *Ni*, *Mo* при постоянном увеличении зазора (см. п. 3). Значение импульса лазерного воздействия: $\tau = 0,8 \cdot 10^{-3}$ с; $P = 5 \cdot 10$ Вт/см² время воздействия –

один моноимпульс.

5 Исследовать полученные покрытия на микроскопе МБС-8. Представить значения полученного отпечатка в зависимости от контактного зазора.

6 Оценить величину адгезионной прочности полученных покрытий, сделать выводы. Измерить электропроводность полученных покрытий, оценить влияние величины d/l на удельное сопротивление полученных покрытий.

Лабораторная работа 6

Измерение пороговых значений лучевой стойкости тонкопленочных покрытий

Цель работы: изучение методики определения пороговых значений лучевой стойкости тонкослойных покрытий.

Приборы и принадлежности: покрытия из Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , а также полимера «ВИКСИНТ» на подложках из стекла К8, кварца С5-1; лазер ГОС-301; объективы с $F = 10, 15, 25$ см; диафрагма, юстировочный столик; микроскоп МБС-8.

Ход работы

1 На оптической скамье закрепить фокусирующую линзу с $F = 10$ см, в держателе образцов закрепить фотобумагу. Согласно инструкции по эксплуатации включить лазер ГОС-301. В режиме одиночных импульсов получить отпечаток лазерного луча минимальных размеров.

2 Поочередно закрепить в юстировочном столике на месте максимальной фокусировки подложки с нанесенными покрытиями. Установить лазер на минимальную выходную мощность.

3 Произвести моноимпульсную лазерную обработку покрытия при минимальной выходной мощности, а также при более высоком значении выходной мощности.

4 Нарастивать выходную мощность лазера до тех пор, пока при моноимпульсной обработке не появятся следы заметных разрушений покрытия.

5 Определить значение пороговой лучевой стойкости для каждого типа покрытия.

Лабораторная работа 7

Влияние лазерного отжига на лучевую стойкость диэлектрических покрытий

Цель работы: изучить технологические особенности получения диэлектрических покрытий Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , подверженных лазерному отжигу, а также исследовать влияние отжига на лучевую стойкость покрытий.

Приборы и принадлежности: вакуумная установка УВН-73П-2, непрерывный CO_2 -лазер ЛПН-701, импульсный лазер ГОС-301, таблетки из Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , световой микроскоп МБС-8, подложки из стекла К8, кварца С5-1.

Ход работы

1 Включить вакуумный агрегат установки УВН-73П-2 и вывести на рабочий режим паромасляный насос Н-5.

2 В тигли для испарения загрузить поочередно таблетки из SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , HfO_2 , установить подложки для осаждения покрытий.

3 Закрыть вакуумную камеру, получить вакуум не выше $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

4 Включить непрерывный CO_2 -лазер и произвести напыление покрытий в течение 10 мин. В процессе осаждения производить лазерный отжиг осаждаемых слоев с помощью импульсного лазера ГОС-301. Плотность мощности лазерной обработки должна составлять $4 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^5$ Вт/см².

5 Получить покрытия SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , HfO_2 с помощью электронно-лучевого испарения.

6 Определить лучевую прочность полученных покрытий с помощью импульсного лазера ГОС-301. Оценить степень разрушения покрытий, полученных при лазерном отжиге, без него и в результате электронно-лучевого испарения. Сделать выводы.

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДИНА

Литература

- 1 Технология тонких плёнок: в 2 т. Т. 2 / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – 768 с.
- 2 Ефимов, И. Е. Микроэлектроника / И. Е. Ефимов, М. Я. Козырь, Ю. И. Горбунов. – М.: Высш. шк., 1986. – 464 с.
- 3 Павлов, Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: учеб. для вузов по специальности «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы» / Л. П. Павлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1987. – 239 с.
- 4 Черёмухин, Г. С. Расчёт оптических характеристик плёнок // ОМП – 1976. – №6. – С. 13–15.
- 5 Новое в исследовании поверхности твёрдого тела / под ред. Т. Джайдевая, Р. Ванселова. – М.: Мир, 1977. – 372 с.
- 6 Варчяня, С. А. Прочностные и энергетические характеристики адгезии конденсатов металлов к кремнию и кварцу / С. А. Варчяня, Г. П. Улит. – Препринт: ЛАФИ 045, 1981. – 48 с.
- 7 Физика тонких покрытий: в 5 т. Т. 5 / под ред. Г. Хасса, Р. Э.Туна. – М.: Мир, 1972. – 250 с.
- 8 Действие излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов [и др.]. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
- 9 Лазнева, Э. Ф. Лазерная десорбция / Э. Ф. Лазнева. – Л.: ЛГУ, 1990. – 200 с.
- 10 Свечников, М. Б. Лучевая прочность тонких слоев из двуокиси титана // ОМП – 1963. – №2. – С. 39.
- 11 Введенский, В. Д. Повышение прочности покрытий из фтористого магния / В. Д. Введенский, М. Д. Левина // ОМП – 1983. – №5. – С. 35.
- 12 Виноградский, А. Б. Некоторые особенности поглощения интенсивного излучения диэлектрическими покрытиями / А. Б. Виноградский, И. Е. Моричев, В. Г. Савинов // ЖТФ – 1975. – Т. 45. – С. 1452.
- 13 Летохов, В. С. Мощные лазеры и их применение / В. С. Летохов, Н. Д. Устинов. – М.: Сов. радио, 1980. – 112 с.
- 14 Вейко, В. П. Лазерная обработка пленочных элементов / В. П. Вейко. – Л.: Машиностроение, 1986. – 248 с.
- 15 Точицкий, Э. И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / Э. И. Точицкий. – Мн.: Наука и техника, 1976. – 376 с.

Учебное издание

ФЕДОСЕНКО Николай Николаевич
РОГАЧЕВ Александр Александрович
ЯРМОЛЕНКО Максим Анатольевич

Ионно-лучевые и корпускулярно-фотонные технологии

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
по спецкурсу для студентов специальности
1-31 04 03 «Физическая электроника» специализации
1-31 04 03 09 «Медицинская электроника»**

Редактор *В. И. Шкредова*
Корректор *В. В. Калугина*

Лицензия № 02330/0133208 от 30.04.04.
Подписано в печать 10.01.09. Формат 60x84 1/16.
Бумага писчая №1. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 3,89.
Уч.-изд. л. 4,19. Тираж 100 экз. Заказ № 18.

Отпечатано с оригинала-макета на ризографе
учреждения образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Лицензия № 02330/0056611 от 16.02.04.
246019, г. Гомель, ул. Советская, 164

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМ. П. П. СМОЛДЯКОВА

РЕПОТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ