

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

С.В. Антоненко

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия для студентов высших
учебных заведений

Москва 2008

ББК 22.37я7
УДК 539.23 (075)
А72

Антоненко С.В. Технология тонких пленок: Учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. – 104 с.

Учебное пособие посвящено основам технологических процессов получения тонких пленок, исследованию их свойств, изготовлению и применению изделий из них.

Учебное пособие может быть рекомендовано для студентов, специализирующихся в области технологии тонких пленок, обучающихся по специальности «Физика конденсированного вещества» на кафедре «Физика твердого тела и наносистем». Пособие также может быть рекомендовано для студентов, аспирантов, слушателей групп повышения квалификации и переподготовки специалистов промышленности в области получения и исследования тонких пленок и наносистем.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент канд. физ.-мат. наук А.А. Лаврухин

ISBN 978-5-7262-1036-0

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	5
Глава 1. Общие закономерности роста пленок.....	6
1.1. Основные типы тонких пленок и методы их формирования.....	6
1.2. Подложки.....	9
1.2.1. Материалы подложек.....	9
1.2.2. Свойства подложек.....	11
1.3. Подложки и их поверхность.....	12
1.3.1. Требования, предъявляемые к подложкам.....	12
1.3.2. Поверхность подложек.....	14
1.4. Десорбция и очистка подложек.....	16
1.4.1. Сорбция и десорбция.....	16
1.4.2. Очистка подложек.....	16
1.5. Синтез пленок.....	18
1.5.1. Процессы формирования пленок.....	18
1.5.2. Зародышеобразование.....	19
1.6. Рост пленок от зародышей до сплошного покрытия.....	21
1.6.1. Зародышевый рост пленок.....	21
1.6.2. Послойный и спиральный рост пленок.....	23
1.7. Эпитаксия.....	24
1.7.1. Процессы роста эпитаксиальных слоев.....	24
1.7.2. Монослой.....	27
1.8. Низкоразмерные монокристаллы.....	28
1.9. Немонокристаллические структуры.....	30
1.10. Образование дефектов роста пленок.....	34
Глава 2. Свойства пленок и их изучение.....	37
2.1. Устройства по контролю роста пленок.....	37
2.2. Измерение толщины пленок.....	39
2.3. Адгезия.....	42
2.3.1. Адгезия и методы ее измерения.....	42
2.3.2. Влияние подложки на характеристики пленки.....	44
2.4. Механические и структурные параметры пленок.....	45
2.4.1. Механические характеристики пленок.....	45
2.4.2. Анализ структуры пленок.....	46
2.5. Электрофизические свойства пленок проводников.....	49
2.5.1. Пленки проводников.....	49

2.5.2. Тонкопленочные резисторы.....	52
2.6. Тонкие пленки диэлектриков.....	52
Глава 3. Методы получения и обработки тонких пленок..	56
3.1. Напыление пленок термическим способом.....	56
3.2. Синтез пленок с помощью электронного луча.....	59
3.3. Осаждение пленок с помощью ионного распыления	61
3.4. Магнетронные напылительные системы.....	64
3.4.1. Описание метода магнетронного напыления.....	64
3.4.2. Магнетронные установки.....	67
3.5. Химические способы осаждения пленок.....	69
3.6. Электрохимические методы формирования пленок	71
3.6.1. Электролитический способ осаждения пленок.....	71
3.6.2. Электрофоретические покрытия.....	72
3.7. Приготовление пленок с помощью лазера.....	73
3.8. Керамические и механические технологии.....	75
3.8.1. Керамический синтез пленок.....	75
3.8.2. Механические методы	76
3.9. Модификация пленок и создание изделий из них.....	77
3.9.1. Обработка пленок.....	77
3.9.2. Создание пленочных изделий.....	79
3.10. Литография.....	81
Глава 4. Сверхпроводящие пленки и устройства из них....	85
4.1. Пленки сверхпроводников и их формирование.....	85
4.1.1. Классификация сверхпроводников.....	85
4.1.2. Синтез пленок традиционных сверхпроводников....	86
4.2. Пленки соединений со структурой $A15$	88
4.3. Формирование пленок ВТСП	90
4.3.1. Синтез ВТСП слоев с помощью магнетрона.....	90
4.3.2. Лазерное осаждение ВТСП и другие методы.....	92
4.4. Методы модификации сверхпроводящих пленок.....	94
4.5. Обработка пленок и устройства из них.....	96
4.6. Сверхпроводниковые приемники и датчики излу- чения.....	99
Список литературы.....	102

ПРЕДИСЛОВИЕ

Технология тонких пленок касается вопросов общих закономерностей роста пленок, методов их получения, свойств, способов обработки и создания устройств из них. В курсе дается краткая характеристика пленок проводников и диэлектриков. Более подробно рассмотрены сверхпроводящие пленки. Покрытия и изделия из них широко используются в различных областях науки, техники, производства и в повседневной жизни. Особое внимание уделяется описанию физических аспектов технологии выращивания пленок, их обработке, присущим им свойствам и созданию устройств из них.

Технологии тонких пленок посвящен целый ряд монографий, справочников и учебных пособий. Опубликованные достаточно давно, но наиболее известные из них: «Технология тонких пленок» [1] и «Физика тонких пленок» [2].

В данной области знаний смена информации происходит очень быстро и, поэтому есть настоятельная необходимость постараться дать представление о современном состоянии дел в вопросах физики и технологии тонких пленок.

Учебное пособие «Технология тонких пленок» призвана дать краткое описание основных понятий и представлений о свойствах тонких пленок, методах их приготовления и охватывает ряд вопросов, которые лишь частично освещены в других учебных пособиях.

Тонкие пленки – объекты толщиной менее 1 мкм. Поэтому получение, обработку пленок и изготовление изделий из них можно отнести к нанотехнологиям. Технология модификации пленочных и низкоразмерных наносистем – необходимое звено для получения материалов и объектов с новыми химическими и физическими свойствами, которые найдут широкое применение в современном производстве.

Автор признателен Фроловой В.А. за помощь в оформлении материала и Малиновской О.С., Тимофееву А.А., Толкачевой С.М. за получение микрофотографий.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ПЛЕНОК

1.1. Основные типы тонких пленок и методы их формирования

Технология (от греч. *Téchne* – искусство, мастерство, умение и *логия* – изучение) – в общем смысле совокупность методов и инструментов для достижения желаемого результата; способ преобразования данного в необходимое. Поэтому технология тонких пленок в данном случае – совокупность методов приготовления и модификации тонких пленок и оборудование для этого. Также тесно связаны между собой условия приготовления пленок и их свойства. Поэтому в технологии тонких пленок затрагиваются вопросы характеристик образцов и методы изучения их параметров.

Пленка – тонкий слой связанного конденсированного вещества. Нужно четко отличать пленку от порошков или осадочных слоев, нанесенных на подложку. В отличие от пленки порошок или осадок состоит из отдельных частиц, практически не связанных друг с другом. Следует отметить, что на поверхности конденсированного вещества также адсорбируются атомы газа из атмосферы. В таком «газообразном слое» атомы или молекулы, как правило, значительно удалены друг от друга, не образуют сплошного слоя и обычно сильнее взаимодействуют с поверхностью, чем друг с другом. Поэтому такие «слои» также не являются предметом данной работы.

Тонкая пленка – пленка толщиной менее 1 мкм. Свыше 1 мкм слои конденсированного вещества называют толстыми пленками, покрытиями или фольгами. Пленки и покрытия обычно наносят на основу – подложку, а фольга – слой свободного конденсированного пластичного материала толщиной от 2 до 100 мкм. Соответственно, пленка без подложки – свободная пленка.

Для тонкой пленки присущи в основном свойства объемного тела, но из-за размерных эффектов ее характеристики могут заметно меняться. К тому же следует отметить, что на поверхности пленки и в ее приповерхностном слое (до $10 \div 20$ нм) особенно явно проявляются эффекты квантовой механики.

Следует отметить, что пленочные технологии лежат в основе многих методов приготовления наноструктур. Гетероструктуры, сверхрешетки и другие структуры создаются на основе тонких полупроводниковых пленок. Диэлектрические, в том числе оксидные пленки, выступают часто в качестве защитных, изолирующих покрытий. Металлические пленки обычно используют в качестве проводников в электронных изделиях.

Полностью устоявшейся классификации тонких пленок нет, но для удобства их можно систематизировать по толщине, агрегатному состоянию, кристаллической структуре, химической связи, химическим и физическим свойствам, технологии обработки, типу изделий из них и т.д.

1. По толщине тонкие пленки обычно делят на нанометровые ($0,1 \div 100$ нм) и субмикронные ($0,1 \div 1$ мкм). Также используют термин – ультратонкие пленки толщиной до нескольких атомных монослоев ($0,1 \div 10$ нм). В таких слоях большую роль играют размерные и квантово-размерные эффекты. Свыше 10 нм пленки считаются просто тонкими.

2. По агрегатному состоянию пленки в принципе обычно находятся в твердом или жидком состоянии – конденсированном состоянии.

3. Пленки по структуре могут быть монокристаллическими, поликристаллическими, стеклообразными, аморфными, керамическими, полимерными, жидкокристаллическими, жидкими и т.д.

4. По размерности пленки могут обладать обычной трехмерной структурой, могут быть слоистыми – квазидвумерными, могут обладать цепочечным строением – квазиодномерным, могут быть кластерного или островкового типа – квазинульмерными.

5. По однородности строения пленки могут быть сплошными и многосвязными – композитами, пленками дендритного или колончатого типа, керамическими, гранулированными, пористыми, островковыми и т.д.

6. Химические связи внутри пленки также могут быть различными, как и в объемном теле: металлическими, ковалентными, ионными, водородными и т.д. [3].

7. По химическим и физическим свойствам разнообразие пленок не меньше, чем для объемных тел: элементы, сплавы, соединения, твердые растворы и т.д.

8. Способы использования пленок и изделий из них чрезвычайно широки: пленочные конденсаторы, резисторы и целые схемы из них; защитные, износостойкие, декоративные, тонирующие, просветляющие покрытия и т.д.

Основные методы формирования тонких пленок можно условно разделить на четыре категории.

I. Преимущественно физические способы – напыление пленок в вакууме или в газовых средах, проходящее практически без протекания химических реакций. В основе этих методов лежат два основных физических процесса: испарение атомов или молекул с поверхности конденсированного материала или выбивание атомов из мишени, изготовленной из необходимого вещества, под действием потоков высокоэнергетических частиц.

II. Химические способы – приготовление пленок при протекании химических реакций, как во время ее осаждения, так и при последующей химико-технологической обработке. Такие химические реакции могут быть как гетерогенными, так и гомогенными, как гомофазными, так и гетерофазными. Как правило, они проводятся в химических реакторах или других установках. Химические реакции могут протекать при дополнительном воздействии тепла, света, плазмы и т.д.

III. Механические способы – формирование образцов, связанное с механическим нанесением пленки на подложку. Это может быть механохимический синтез пленки, создание монофазных, гетерофазных, коллоидных покрытий и т.д. на поверхности подложки.

IV. Керамические способы – приготовление пленок по керамической технологии. По данному методу производится смешивание и спекание оксидных порошков с формированием покрытия.

Так как деление между этими методами условное, то в ряде методов формирования пленок могут присутствовать процессы разнотемпературного характера. Подробнее эти вопросы обсудим в главе 3.

1.2. Подложки

1.2.1. Материалы подложек

Подложка – объект, предназначенный для фиксации пленки. В идеальном случае подложка не взаимодействует с пленкой, но она обеспечивает механическую жесткость пленки и необходимую адгезию. Однако на практике подложка может оказывать заметное влияние на характеристики тонкой пленки. Чаще всего подложки имеют форму прямоугольной или круглой пластины. В некоторых случаях они имеют форму цилиндров, прутков, лент и вообще могут обладать произвольной формой.

Рассмотрим основные материалы подложек.

1. Стекланные подложки обычно производятся с помощью процесса стеклообразования. Первоначально производится обработка сырья: порошков оксидов. Затем на одном конце конвейерной печи смешиваются исходные материалы в шихту, в печи происходят процессы стеклообразования и из печи выходит расплавленное стекло, которое пропускают через соответствующие валики. Полученные ленты разрезают на необходимые пластины. Иногда стекло пропускают с постоянной скоростью через калибр и получают цилиндрические стержни. Основные виды стекол для подложек (далее в скобках будут указаны основные компоненты типовых составов, вес в %) [1]: 1) натрий-кальциевое (67,7% SiO_2 , 15,6% Na_2O , 5,6% CaO , 4% MgO и другие добавки); 2) боросиликатное (80,5% SiO_2 , 12,8% B_2O_3 , 4,1% Na_2O и т.д.); 3) алюмосиликатное (61,5% SiO_2 , 18,7% Al_2O_3 , 8,2% MgO , 11,4% CaO); 4) плавленый кварц (99,5% SiO_2). Стекланные подложки отвечают ряду требований, предъявляемым к подложкам, и обладают высокой популярностью из-за их дешевизны и простоты в обращении.

2. Керамические подложки обычно изготавливаются по керамической технологии. Для формирования керамических подложек используют сырье в виде очищенных порошков оксидов, которые смешивают, перемалывают и иногда разбавляют органическими компонентами, действующими в виде пластификаторов, связок или смазок. Затем из них прессуют изделия необходимой формы или

литьем изготавливают листы, из которых нарезают пластины необходимых размеров. После этого для удаления пластификатора проводят предварительный отжиг при $300 \div 600$ °С, а затем образцы спекают в печах. При этом мелкие частицы соединяются в процессе рекристаллизации, при котором крупные частицы растут за счет мелких кристаллов. Таким способом получают керамические подложки. Иногда их еще покрывают тонким слоем стекла, называемым глазурью для уменьшения шероховатости. Наиболее часто в качестве керамических подложек используют спеченный Al_2O_3 , BeO , BaTiO_3 , MgSiO_2 и т.д. Например, для приготовления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ иногда используют спеченную керамику того же состава в качестве подложки.

3. Монокристаллические подложки получают из больших кристаллов посредством их разрезания на пластины с необходимой кристаллографической ориентацией. Большинство кристаллов выращивают по методу Чохральского, в котором маленький затравочный кристалл касается поверхности расплавленного материала подложки и медленно вытягивается. Поскольку затравка несколько холоднее расплава, последний затвердевает, образуя монокристалл большого размера. Таким образом, получают кристаллы Si (диаметром $5 \div 7$ см и длиной 30 см). Другим методом является плавление в пламени (метод Вернейля). В этом методе тонкий порошок (например, Al_2O_3) сплавляется и формируется кристалл (сапфира) в виде стержня. У монокристаллических подложек может быть разнообразная кристаллическая структура: кубическая, гексагональная, тетрагональная и т.д. Как правило, для работы необходимы подложки, кристаллографические параметры и ориентация которых как можно лучше совпадают с параметрами выращиваемой пленки. Например, рассогласование решеток пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и подложек минимально для следующих материалов: NdGaO_3 , LaAlO_3 , SrTiO_3 .

4. Металлические подложки обычно изготавливаются из фольги, лент или тонких пластин металлов. Для обеспечения хорошего качества осаждаемой пленки на металлы необходимо, чтобы исходные подложки обладали отполированной поверхностью. Поэтому такие подложки полируют механическими, химическими или электрическими методами. Иногда в качестве подложек используют

монокристаллы металлов, у которых есть гладкая поверхность. В качестве подложек используют W, V, Ta, Cu и ряд благородных металлов: Au, Pt, Ag, Pd и другие. Благородные металлы в качестве подложек используют в случае, если необходимо снизить вероятность протекания химических реакций между пленкой и подложкой. Тугоплавкие металлы используются при нанесении пленок при высоких температурах.

5. Полимерные подложки обычно изготавливают из лент, фольги и пластин полимеров. Часто используют такие подложки не только прямоугольной формы или в виде круглой пластины, но и цилиндрической или вообще произвольной формы. В качестве подложек используют фторопласт (тефлон), полистирол, нейлон, полиэтилен и даже бумагу. Например, в качестве экранно-вакуумной теплоизоляции гелиевых низкотемпературных сосудов используют алюминированную фольгу (димплар) из полиэтилен-трифталатной ленты толщиной $5 \div 12$ мкм с осажденной с двух сторон пленкой из алюминия толщиной 0,025 мкм.

1.2.2. Свойства подложек

Подложки обычно подбирают таким образом, чтобы их свойства позволяли получать пленку с необходимыми характеристиками. Во многих случаях необходимо, чтобы подложка не мешала обработке пленки или ее применению. В подложке должны отсутствовать дефекты, у нее должна быть атомно-гладкая поверхность. В целом можно отметить, что хотя большинство подложек достаточно хрупкие (например, стеклянные), но они обладают высокой твердостью, определенной стойкостью к воздействию механических и термических напряжений. Подложки из благородных металлов или полимерные подложки, как правило, обладают стойкостью к воздействию химических реагентов. Монокристаллические подложки, изготовленные определенным образом, используют для приготовления эпитаксиальных монокристаллических пленок и для изготовления целого ряда устройств (гетеропереходов, сверхрешеток и т.д.). Таким образом, свойства приготавливаемых пленок во многих случаях неразрывно связаны со свойствами подложек для них.

1.3. Подложки и их поверхность

1.3.1. Требования, предъявляемые к подложкам

1. Плоскостность. Свойство подложки, означающее наличие идеальной плоскости на ее лицевой стороне (на которую осаждают пленку), она должна быть строго параллельна тыльной поверхности. Это необходимо как для литографии, так и для уменьшения температурных градиентов во время термообработки пленки.

2. Отсутствие пор, трещин, впадин, углублений в подложке. Это требование является необходимым для исключения разрывов в приготовленной пленке, а также для избегания появления грязи и избыточного газовойделения из пор в вакууме.

3. Высокое удельное электросопротивление для целого ряда подложек. Необходимо для электроизоляции пленки и контактов к ней от корпуса измерительного устройства, а также для изготовления пленочных устройств на подложке, например, пленочных конденсаторов.

4. Высокое значение диэлектрической постоянной. Данное требование относится к непроводящим подложкам. Необходимо для предотвращения пробоя пленки на корпус при подаче высокого напряжения, для уменьшения электрических потерь при подаче ВЧ и СВЧ сигнала. Это также одно из условий работы пленочного конденсатора.

5. Стойкость к воздействию химических реагентов. Это требование является необходимым при проведении литографии, травлении и химической обработки пленки.

6. Водоотталкивание, или гидрофобия. Необходимо для того, чтобы на поверхности подложки не было молекул воды. Невыполнение этого требования может привести к плохой адгезии пленки и к избыточному выделению паров воды с поверхности подложки в вакууме.

7. Высокие значения температур рекристаллизации и плавления. Это требование необходимо для приготовления стабильных пленок при высоких температурах. Также это необходимо для того,

чтобы в пленках не было фазовых и структурных превращений по вине подложки.

8. Близость значений коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Это необходимо для того, чтобы избежать появления термических напряжений в пленке и ее повреждения при нагреве, отжиге, закалке и термоциклировании.

9. Оптимальная теплопроводность необходима во многих случаях для отвода тепла от пленки и других пленочных изделий во избежание их перегрева.

10. Стойкость к термоударам и термическим напряжениям. Означает способность подложек без напряжений выдерживать высокие температурные градиенты. Она необходима при пайке, сварке, резке, лазерной гравировке пленок и подложек и т.д. Показателем стойкости к термоударам и термическим напряжениям служит коэффициент термической стойкости, F , вычисляемый по формуле [1]:

$$F = \frac{p}{\alpha E} \sqrt{\frac{k}{\rho c}},$$

где p – прочность на растяжение; α – коэффициент термического расширения; E – модуль Юнга; k – теплопроводность; ρ – плотность; c – удельная теплоемкость. Например, для плавленого кварца $F = 13$, а для стекла $F = 0,9$. Следовательно, плавленый кварц более стоек к обработке, чем стекло.

11. Стойкость к механическим воздействиям необходима для сохранения целостности подложки при изгибе, кручении, изломе и т.д.

12. Стойкость к истиранию и царапанию необходима для технической обработки подложки и царапанию (скрайбированию алмазным зондом).

13. Оптическая гладкость подложки необходима для литографии, для приготовления однородных пленок с воспроизводимыми характеристиками, а также для приготовления сверхрешеток и гетероструктур.

14. Низкая стоимость и доступность необходимы для серийного производства большого количества образцов.

1.3.2. Поверхность подложек

Поверхность подложки должна быть оптически гладкой с минимальной шероховатостью, минимальной волнистостью и идеальной плоскостностью. Шероховатость подложки – нерегулярные отклонения профиля подложки от определенной средней ее толщины. Среднеарифметическая шероховатость $AA = (y_1 + y_2 + \dots + y_n) / n$, где y_i – отклонение размеров впадин и пиков от средней линии поверхности подложки. Среднеквадратичная шероховатость (RMS): $\sigma = [(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2) / n]^{1/2}$ рассчитывается как среднеквадратичная величина отклонений размеров пиков и впадин от средней линии поверхности подложки.

Все эти параметры определяются с помощью сканирующих зондовых микроскопов при снятии профиля или профилометрами. На рис. 1.1 приведены: а) трехмерное изображение пленки $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$, полученное с помощью СТМ; б) гистограмма процентного содержания кристаллитов по ширине на поверхности образца; в) профиль поверхности пленки. Это позволило определить среднюю ширину кристаллитов $\sim 0,11$ мкм и шероховатость пленки: среднеквадратичная $RMS = 0,74$ мкм и среднеарифметическая $AA = 0,31$ мкм.

Волнистость поверхности подложки – регулярное отклонение ее профиля от среднего (т.е. с неким периодом).

Отклонение от плоскостности подложки – непараллельность лицевой и тыльной сторон подложки или отклонение от среднего ее профиля, соизмеримое со всей ее поверхностью.

Все нерегулярности ухудшают свойства подложек. Поверхность подложек формируется при литье, прессовании керамики, при прокатке лент и фольг металлов, при обрубке и резке кристаллов и т.п.

Для уменьшения шероховатости подложки при необходимости проводят механическую шлифовку ее поверхности (неровности уменьшаются до микронного уровня). Затем используют механическую полировку, при которой размер дефектов уменьшается до субмикронного уровня [4].

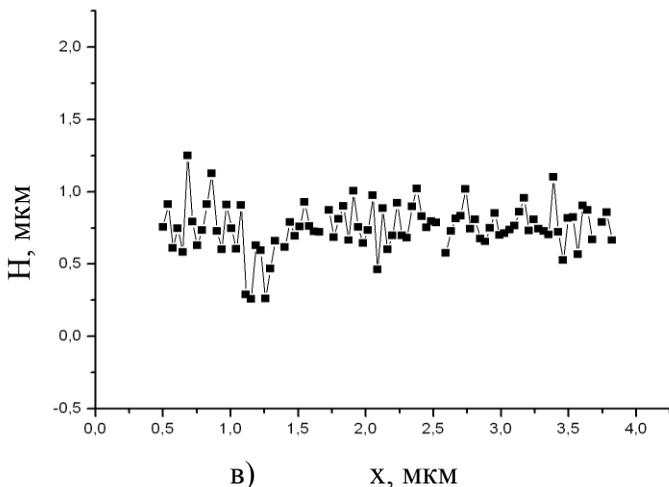
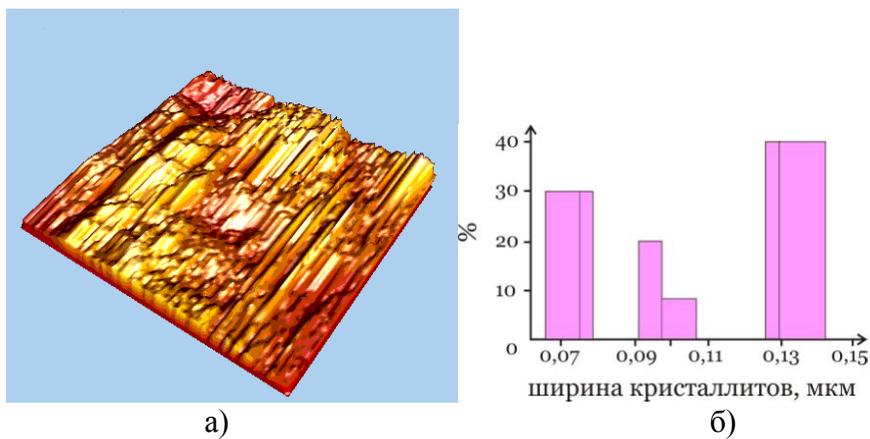


Рис. 1.1. Изучение поверхности пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$: а) трехмерное изображение пленки, покрытой нанокристаллитами, полученное с помощью СТМ, размер области сканирования поверхности: $2,21 \cdot 2,21 \cdot 0,69$ мкм; б) гистограмма процентного содержания кристаллитов по ширине на поверхности образца; в) профиль поверхности пленки, снятый на отрезке 3,5 мкм, высота профиля H

Специальными методами полировки, электрополировки или отжигом в вакууме получают оптически гладкую поверхность подложки с неровностями в десятки нм. При скалывании слоистых кристаллов в вакууме или при выращивании монокристаллов поверхность подложек может быть атомно-гладкой, но могут остаться точечные дефекты, одноатомные ступеньки или дислокации.

1.4. Десорбция и очистка подложек

1.4.1. Сорбция и десорбция

Сорбция (от лат. *Sorbeo* – поглощаю) – это процесс поглощения конденсированным веществом (сорбентом) жидкости или газа из окружающей среды (сорбата).

Десорбция – процесс, при котором сорбат покидает объем или поверхность сорбента. То есть, это процесс, обратный сорбции.

Основные разновидности сорбции — адсорбция, абсорбция.

Абсорбция – поглощение газа или жидкости конденсированным телом в объеме. Примером абсорбента является активированный уголь. Окклюзия – абсорбция газов металлами. Этот процесс лежит в основе принципа действия гетерных вакуумных насосов.

Адсорбция – поглощение конденсированным телом газа или жидкости преимущественно на его поверхности. Адагом – адсорбированный атом. Физическая адсорбция происходит за счет сил межмолекулярного взаимодействия. Если поглощение происходит только в одном слое, то это мономолекулярное поглощение.

В случае образования химических связей, процесс сорбции называется хемосорбцией. Хемосорбция – поглощение веществом газа или жидкости в результате образования химического связи между молекулами или атомами сорбента и сорбата.

1.4.2. Очистка подложек

Очистка подложек заключается в разрыве связей между молекулами или атомами примесей и подложки с последующим удалением этих примесей.

Очистка подложек производится следующими способами.

1. Воздействием растворителями (водными растворами кислот и щелочей; органическими растворителями – спиртами, эфирами, хлористыми углеводородами CCl_4 , ацетоном, бензолом и т.д.)

2. Воздействием парами или газами. Для этого используются пары кислот, щелочей, растворителей, летучие химические реагенты (HCl), сжатые газы и т.д.

3. Ультразвуковым воздействием на подложку. Данный метод часто сочетается с обработкой растворителями. Ультразвуковая очистка позволяет легко удалить загрязнения, отпечатки пальцев и т.д. Схожим методом является метод воздействия волнами Релея – это упругие волны, распространяющиеся вдоль поверхности твердого тела и затухающие при проникновении вглубь подложки.

4. Воздействием поверхностно-активными веществами (ПАВ): солями карбоновых кислот, мылами, спиртами и т.д. Молекулы ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, т.е. способностью адсорбироваться на межфазных границах и сильно снижать поверхностное натяжение жидкости. Это приводит к разрыву связей между атомами подложки и загрязнения.

5. Нагреванием. Термообработка подложки проводится в вакууме при температуре $500 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к дегазации подложки и уменьшению ее шероховатости. Дегазация – удаление из материала растворённых в нем газов, а также молекул или атомов газов из пор, капилляров и трещин в подложке.

6. Воздействием тлеющим разрядом. Производится в вакуумных установках, оснащенных ионными или магнетронными распылительными узлами. Подложку помещают на мишень, включают разряд и происходит распыление проводящей мишени и подложки на ней. Для непроводящих мишеней и подложек используют высокочастотное (ВЧ) распыление. Эта процедура особенно эффективна непосредственно перед напылением пленки.

7. Десорбцией полем. Электрические поля с достаточно высокими напряженностями $E \sim 10^7 - 10^8 \text{ В/см}$ приводят к удалению адсорбированных на поверхности проводящей пленки ионизированных частиц.

8. Десорбцией электронными, ионными, атомными и молекулярными пучками, производимой при их воздействии на поверхность материала.

9. Воздействием луча лазера. Очистка подложки производится расфокусированным лучом лазера или с помощью сканирования луча оптико-механическими устройствами по поверхности подложки. Помимо очистки подложки происходит ее дегазация и сглаживание поверхности за счет частичного испарения и оплавления дефектов подложки.

1.5. Синтез пленок

1.5.1. Процессы формирования пленок

Синтез пленок в вакууме термическим методом, молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ) и т.п. или в газовых средах магнетронным, ионным и другими методами проходит в такой последовательности: 1) переход атомов или молекул из конденсированного вещества в парообразное состояние; 2) перенос паров до подложки; 3) конденсация атомов или молекул на подложке с образованием адатомов; 4) образование изолированных трехмерных зародышей и их рост либо послойный рост пленки.

Как уже говорилось выше, на первом этапе происходит переход атомов или молекул из первоначального конденсированного вещества в парообразное состояние. В основе этого могут лежать два физических процесса: 1) парообразование; 2) выбивание атомов или молекул из мишени высокоэнергетическими частицами. Второй процесс рассмотрим в главе 3, § 3.3, 3.4.

Остановимся на первом процессе. Если парообразование происходит из жидкой фазы, то этот процесс называется испарением, если из твердой фазы – сублимацией, или возгонкой. Процессы парообразования нужно отличать от абляции, при которой с поверхности конденсированного вещества, под действием лазерного излучения или искрового разряда помимо паров вылетают кластеры или капли материала.

На следующем этапе происходит перенос потока паров от испарителя до подложки. На этом этапе возможно взаимодействие потока паров с остаточной атмосферой вакуумной установки. Для этого необходимо минимизировать давление остаточных газов до уровней $10^{-5} \div 10^{-9}$ Торр, чтобы обеспечить необходимую чистоту конденсируемой пленки.

На третьем этапе атомы или молекулы паров вещества долетают в вакууме до подложки и могут адсорбироваться, мгновенно отразиться или испариться с подложки. Так как энергия атомов достаточно высокая, то при осаждении они интенсивно мигрируют по подложке, теряя энергию, пока не произойдет их адсорбция с образованием адатомов. Конденсация – переход газообразного вещества в конденсированное состояние (жидкое или твердое).

На последнем этапе начинают формироваться скопления адатомов, если поток осаждаемых атомов достаточен, т.е. больше потока реиспаряющихся с подложки атомов. Скопления адатомов могут разрастаться в виде трехмерных зародышей либо может быть послойный рост. Описание роста пленок представлено тремя типами [5]: 1) зародышевый механизм роста пленок по модели Фольмера-Хирса-Паунда; 2) послойный механизм роста пленок по модели Косселя-Странского-Каишева; 3) спиральный (или дислокационный) механизм роста пленок по модели Бартона-Кабреры-Франка. В § 1.5.2 и 1.6.1 будем рассматривать первый механизм роста пленок, а в § 1.6.2 – остальные.

1.5.2. Зародышеобразование

Зародыш – скопление адатомов. Зародышеобразование – процесс формирования скоплений адатомов до уровня формирования критического зародыша. Критический зародыш – зародыш критического размера, после достижения которого рост зародыша становится необратимым, т.е. невозможен его распад на отдельные адатомы или кластеры. Такой зародыш преодолевает барьер зародышеобразования – потенциальный энергетический барьер роста зародыша, после преодоления которого рост зародыша становится устойчивым. Кластер – система из большого числа слабо связанных атомов или молекул.

В процессе роста зародышей происходит захват окружающих их адатомов с результирующим обеднением адатомами зон захвата вокруг зародышей. К тому же разросшиеся зародыши соприкасаются друг с другом и срастаются с образованием островка, занимающего площадь меньше, чем сумма площадей двух начальных зародышей, что приводит к увеличению свободной поверхности подложки.

Для некоторых материалов скопление из двух адатомов уже считается зародышем. При наличии $10 \div 100$ адатомов начинает формироваться кристаллическая решетка материала.

У тугоплавких металлов (V, W, Mo, Ta) устойчивые зародыши могут быть очень маленькими (вплоть до двух атомов). Следовательно, при осаждении таких металлов возникает большое количество зародышей и формируется мелкозернистая пленка.

Для более легкоплавких металлов (Cd, Mg, Zn) устойчивы более крупные зародыши. Следовательно, образуется более крупнозернистая пленка.

Кроме того, при осаждении пленок существует температура, выше которой невозможно зародышеобразование, и она называется критической температурой конденсации атомов на подложке.

Процессы зародышеобразования и роста зародышей описывают две модели – капиллярная и атомная. По первой модели постулируется следующее: для того, чтобы из пересыщенного пара образовывались зародыши конденсированной фазы, необходимы положительные флуктуации свободной энергии, приводящие к преодолению барьера зародышеобразования и к формированию критического зародыша. Эта модель позволяет вычислить размеры и свободную энергию критического зародыша и скорость зародышеобразования.

По атомной модели рассчитывается энергия связи объединения двух и более адатомов, рассматривается только их дискретное расположение и дискретное изменение размеров зародыша и его свободной энергии.

1.6. Рост пленок от зародышей до сплошного покрытия

1.6.1. Зародышевый рост пленок

Критические зародыши по мере поступления адатомов разрастаются до размеров, при которых они могут соединиться друг с другом. После срастания они образуют островок. При этом возможны два процесса. Один из них коалесценция (от лат. *coalesco* – срастаюсь, соединяюсь), срастание двух или нескольких зародышей с образованием общего островка с единой кристаллографической ориентацией. Этот процесс проходит легче при более высокой температуре подложки и при сходной кристаллографической ориентации объединяющихся зародышей. При другом процессе, если кристаллографическая ориентация зародышей сильно отличается друг от друга, то они срастаются с образованием границы раздела и с разной кристаллографической ориентацией зерен.

В случае если рост пленки прекращается на стадии образования островков, то формируется островковая пленка. Такой тип пленок необходим для изготовления специальных пленочных резисторов.

Коалесценция обычно проходит с уменьшением суммарной площади исходных островков, но с увеличением их высоты. До соединения островки часто имеют кристаллическую огранку, во время срастания огранка становится более сглаженной, а после появления общего островка огранка восстанавливает свою форму. Движущей силой процесса коалесценции является уменьшение поверхностной энергии. Поэтому результирующий островок приобретает предпочтительную кристаллографическую ориентацию.

В дальнейшем, при продолжении осаждения атомов или молекул вещества на подложку, островки приобретают вытянутую форму, и иногда сетчатая структура формируется из них. В узлах этой сетчатой структуры располагаются островки, а между ними располагаются длинные узкие каналы шириной $50 \div 200 \text{ \AA}$. Хотя каналы обеднены адатомами, в них все равно происходит возникновение новых зародышей и затем срастание их с островками.

В других случаях при росте пленки сразу возникает структура, состоящая из сросшихся островков с каналами между ними. В каналы попадают адатомы и образуются зародыши, которые, срастаясь друг с другом, формируют мостики через каналы. Хотя такие каналы обычно бывают нерегулярными, граничные области островков обладают кристаллической огранкой. Таким образом, поверхность подложки постепенно заполняется пленкой, но в ней еще присутствуют дырки. Процессы исчезновения каналов и дырок являются проявлением минимизации полной поверхностной энергии растущей пленки посредством ликвидации областей с высокой кривизной поверхности. Когда заполняются атомами дырки, формируется сплошная пленка. Пример этапов роста пленки золота в зависимости от ее толщины показан в табл. 1.

Как уже говорилось выше, если не происходит коалесценция островков растущей пленки, то между островками формируются границы и образуется поликристаллическая пленка. Между зернами присутствуют другие фазы, аморфный материал, дефекты. Если островки, из которых формируются кристаллики пленки, малы (от 1 до нескольких десятков нанометров), то формируется нанокристаллическая пленка.

Чаще всего островки срастаются друг с другом при рекристаллизация, так что размер зерен в готовой пленке много больше первоначального размера островков. Рекристаллизация – процесс образования и роста зерен поликристаллической пленки за счет других зерен той же фазы. Процессы рекристаллизации стимулируются повышением температуры пленки во время ее напыления или отжига, при пластической деформации образца. Скорость рекристаллизации экспоненциально возрастает с температурой. При рекристаллизации уменьшается количество структурных дефектов. В итоге вырастает поликристаллическая пленка с более крупными зернами по сравнению с их первоначальным видом.

Таблица 1. Пример этапов роста пленки золота в зависимости от ее толщины

Толщина, Å	Этапы роста пленки
0 ÷ 30	Появление зародышей
30 ÷ 200	Коалесценция зародышей и островков
200 ÷ 350	Образование сетчатой структуры
350 ÷ 450	Образование пленки с каналами и дырками
Свыше 450	Формирование сплошной пленки

1.6.2. Послойный и спиральный рост пленок

Послойный механизм роста пленок реализуется на ступенчатых кристаллических подложках. Первоначально происходит адсорбция осаждаемых атомов в виде адатомов. Затем происходит диффузия адатомов к ступени, миграция вдоль нее и закрепление на изломе ступени. Излом ступени ограничивает адатом с трех сторон, поэтому первому атому энергетически выгодно занять данное положение. Затем остальные атомы начинают выстраиваться вдоль ступени, формируя атомный или мономолекулярный слой. Таким образом, на первый слой начинают нарастать последующие слои пленки, рост пленки происходит по нормали, поэтому он называется нормальным ростом пленки. Постепенно зарастают все ступени подложки, и формируется сплошная однородная пленка.

Спиральный механизм роста пленок реализуется на подложках, на поверхности которых находятся винтовые дислокации, которые представляют собой ступени с изломом закрученные вокруг какого-либо центра. Поэтому рост пленки в определенной степени аналогичен послойному механизму роста пленок, но адатомы вы-

страиваются не вдоль прямой ступени, а вдоль закрученной, образуя спиральную поверхность роста одноатомного или мономолекулярного слоя. В дальнейшем происходит спиральное застраивание осаждаемыми атомами или молекулами первого слоя с формированием сплошной пленки после зарастания всех дислокаций.

1.7. Эпитаксия

1.7.1. Процессы роста эпитаксиальных слоев

Эпитаксия – процесс наращивания монокристаллических слоев вещества на подложку, при котором кристаллографическая ориентация слоев повторяет кристаллографическую ориентацию подложки. Имеется несколько видов эпитаксии.

1. Гомоэпитаксия (автоэпитаксия) – эпитаксия, при которой напыляемое вещество и подложка сходны по химическому составу и различаются только примесями. В этом случае реализуется монослойный рост через двухмерные зародыши. При когерентном срастании зародыша с подложкой растет ориентированный зародыш, полностью повторяющий кристаллографическую ориентацию подложки, и постепенно вырастает монокристаллическая эпитаксиальная пленка. При некогерентном срастании на границе раздела возникает малая кристаллографическая разориентация зародыша по отношению к кристаллографической ориентации подложки, что может привести к возникновению двойников, доменов, дефектов решетки и т.д.

2. Гетероэпитаксия – эпитаксия, при которой напыляемое вещество и подложка различаются по химическому составу и кристаллической структуре. В этом случае зародышеобразование часто реализуется в соответствии с моделью трехмерного (куполообразного) зародыша и моделью двухмерного (дискообразного) зародыша [3, 6].

3. Диатаксия (графоэпитаксия, искусственная эпитаксия) – эпитаксия, при которой пленка наращивается на аморфной подложке с искусственно созданным микрорельефом.

Иногда к эпитаксии относят реоаксию, при которой подобная пленка наращивается на жидкой поверхности другого вещества.

Эпитаксиальные слои – однородные тонкие монокристаллические пленки, которые получают с помощью эпитаксии. Эпитаксия обычно легко осуществляется при условии несоответствия параметров решеток $H < 10 - 15\%$. Данное несоответствие определяется как:

$$H = 100 \cdot \left(\frac{b - a}{a} \right) \%,$$

где b – период решетки пленки, a – период решетки подложки. В случае $H > 10 - 15\%$ (при гомо- и гетероэпитаксии) может быть сформирована пленка с искаженной структурой, с дефектами упаковки и дислокациями несоответствия. В некоторых случаях при этом нужная фаза пленки вообще не формируется, получается поликристаллическое или аморфное покрытие.

Подложки для роста эпитаксиальных пленок должны удовлетворять следующим требованиям: совместимость параметров решеток и кристаллографической ориентации кристаллической структуры пленки и подложки; отсутствие поверхностных дефектов; химическая инертность при температурах осаждения; совместимость коэффициентов термического расширения пленки и подложки.

Подготовка поверхности подложки для получения эпитаксиальных слоев проводится разными способами: выращивание подложки с идеальной поверхностью; скол слоистого кристалла в вакууме; механическая полировка кристаллов с последующим химическим травлением либо лазерным отжигом, либо термическим отжигом в вакууме.

Обычно рассматривают на феноменологическом уровне три основных механизма роста эпитаксиальных пленок на подложке [7]. Эти механизмы различаются по поведению величины изменения поверхностной энергии системы $\Delta\alpha$:

$$\Delta\alpha = 2\alpha - \alpha_s,$$

где α – энергия связи между атомами пленки и подложки, α_s – свободная энергия адгезии.

1. Механизм Франка – Ван-дер-Мерве характеризуется зарождением на поверхности подложки псевдоморфного слоя пленки, т.е. такой неравновесной кристаллической структуры, в которой происходит переход параметров кристаллической решетки подложки и ее кристаллографической ориентации к параметрам кристаллической решетки пленки и к ее ориентации. Этот слой упруго деформирован и при дальнейшем послойном росте пленки происходит полная релаксация упругих напряжений. Обусловливается полным смачиванием и сильной адгезией (сцеплением) между пленкой и подложкой. В этом случае $\Delta\alpha < 0$ или $2\alpha < \alpha_s$ и тогда начинается послойный рост пленки, так как взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

2. Механизм Фольмера – Вебера характеризуется слабым взаимодействием между пленкой и подложкой, что приводит к формированию островковых пленок. Это обусловливается слабым смачиванием и слабой адгезией между пленкой и подложкой. При этом менее выражена связь кристаллографической ориентации островков с кристаллографической ориентацией подложки, т.е. наблюдается разориентация растущих островков. В этом случае $\Delta\alpha > 0$ или $2\alpha > \alpha_s$ и преобладает взаимодействие между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой.

3. Механизм Странского – Крастанова характеризуется первоначально двухмерным послойным ростом пленки с последующим образованием и ростом трехмерных островков из этого промежуточного слоя. Такой механизм роста пленки является промежуточным между первыми двумя механизмами и обусловливается многими факторами, в частности заметным несоответствием между параметрами решеток подложки и наращиваемой пленки. Соответственно для первых слоев $\Delta\alpha < 0$, а для растущих трехмерных островков $\Delta\alpha > 0$. Этот механизм реализуется при росте квантовых точек

Росту эпитаксиальных слоев благоприятствует наличие постоянного электрического поля, стимуляция облучением электронами, ввод катализаторов или стимуляция примесями.

Монокристаллические пленки в зависимости от внешних условий могут находиться в состояниях с различной атомно-

кристаллической структурой (термодинамической фазой или полиморфной модификацией). Для простых веществ полиморфная модификация называется аллотропией. К примеру, у углерода существует несколько аллотропных модификаций: алмаз, графит, карбин и т.д. Полиморфное превращение – переход из одной кристаллической фазы в другую. Возможен и политипизм – полиморфизм кристаллов со слоистой структурой, различающихся способом и периодичностью укладки слоев.

Полиморфные превращения возникают при изменении давления, температуры, введении примесей, приложении электрического поля, под воздействием механических напряжений. Например, пленки никеля при сильных внутренних напряжениях переходят от кубической к тетрагональной структуре.

Монокристаллические слои часто выращиваются с помощью процессов ПЖК (пар – жидкость – кристалл), ПК (пар – кристалл), ЖК (жидкость – кристалл) и т.д. В случае ПЖК первоначально на подложку осаждаются пары испаряемого вещества, из которого образуется жидкая пленка иногда с катализатором для стимуляции роста кристаллов. Кристаллиты начинают расти из пересыщенной жидкости, на которую осаждаются новые поступающие атомы. И постепенно эпитаксиальные слои наращиваются, формируя неодоминимую пленку.

1.7.2. Монослой

Монослой (мономолекулярный или моноатомный слой) является адсорбционным и состоит из одного слоя молекул или атомов. Монослои возникают при адсорбции, поверхностной диффузии и в результате испарения растворителя из раствора, содержащего нелетучий компонент. Как правило, параметры монослоя отличаются от параметров объемного тела, так как в нем наблюдаются размерные и адсорбционные эффекты. Атомы и молекулы монослоя перемещаются из одного локализованного состояния в другое, если потенциальный энергетический барьер, отделяющий эти состояния, ниже уровня тепловой энергии. Если время перемещения больше времени нахождения в локализованном состоянии, то монослой можно рассматривать как двухмерный газ. Монослои, образовав-

шиеся на периодически упорядоченных подложках, характеризуются наличием дальнего порядка. В них может находиться множество поверхностных фаз с концентрационными и температурными фазовыми переходами I и II рода. Наблюдались даже монослои со сверхструктурами, в которых чередовались положительно и отрицательно заряженные домены.

1.8. Низкоразмерные монокристаллы

К низкоразмерным кристаллам относятся: монокристаллические тонкие пленки; тонкомерные (ленточные, пластинчатые) кристаллы; нитевидные кристаллы (вискеры).

Низкоразмерные кристаллы формируются из зародышевых центров кристаллизации, в качестве которых выступают затравочные кристаллы или какие-либо посторонние примеси. Маточная среда находится в пересыщенном или переохлажденном состоянии. Затравочные кристаллы помещают на поверхность среды, и начинается послойный или нормальный рост кристалла. При послойном росте вырастает монокристаллическая пленка объемного кристалла. При нормальном росте растет ленточный (нитевидный) кристалл. Выращивают их из кремния, углерода, сапфира, металлов (Fe) и т.д.

Толщина ленточных кристаллов: $0,1 \div 100$ мкм; диаметр нитевидных кристаллов: $0,01 \div 100$ мкм. Вискеры по своей форме могут напоминать иголки, нити, «усы», состоять из чередующихся шариков и перетяжек с периодическими промежутками между ними. Форма поперечного сечения вискероидов связана с типом кристаллической ячейки данного материала и может быть круглой, треугольной, квадратной, шестиугольной и т.д. Иногда низкоразмерные кристаллы имеют вид тонких трубок – микротрубок или спиралей.

Чаще всего такие кристаллы растут в процессе ПЖК. Рост нитевидных (ленточных) кристаллов часто происходит в газовой среде. В ходе данного процесса вискеры начинают расти из капелек жидкой фазы, распределенных на поверхности подложки. Если подобрать нужную кристаллографическую ориентацию подложки и периодически распределить по поверхности подложки капельки жид-

кой фазы, то можно вырастить упорядоченный «лес» вискеро, ориентированных перпендикулярно подложке. Отметим, что капля пересыщенного раствора находится на вершине растущего вискера до завершения его роста. Такие структуры вискеро используются для катодолюминесцентных источников света.

Также используется выращивание нитевидных и ленточных кристаллов с помощью затравочных кристаллов из пересыщенного или переохлажденного раствора или расплава, а также с помощью электролиза.

Нанокристаллы углерода, выращенные в графитовых пленках, приготовленных с помощью магнетронного напыления на постоянном токе, представлены на рис. 1.2.

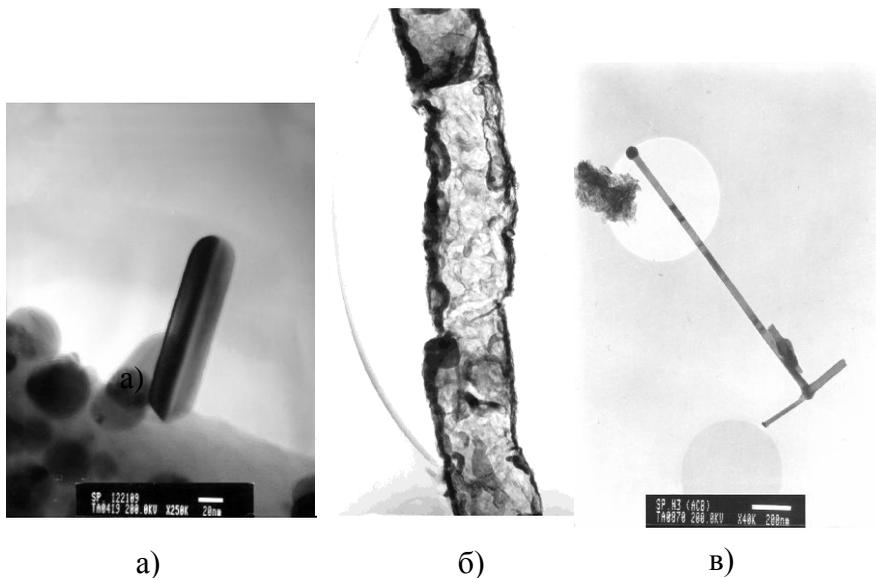


Рис. 1.2. Микрофотографии нанокристаллов углерода (с поперечными размерами): а) кристалл трубчатой формы 20 нм; б) нитевидный кристалл 200 нм; в) вискер 25 нм

Ленточные кристаллы выращивают также с помощью методов Вернейля и Степанова. Последним методом приготавливают ленты сапфира размерами $30 \cdot 1,5$ мкм. Кристаллографическая ориентация затравки осуществлялась в ростовой камере с помощью лазера с точностью до нескольких угловых минут. Это дает возможность получить зеркальные базисные грани на обеих сторонах ленты, то есть приготовить полностью ограненную с двух сторон ленту. Эти кристаллические ленты могут состоять из блоков, так и быть практически без них.

Характер растущего кристалла зависит от температуры, градиента температуры, катализаторов, поверхностно активных веществ, геометрии кристаллографической ориентации и т.д. Если температура убывает по мере удаления от фронта кристаллизации, то этот фронт неустойчив и может распадаться на отдельные пластинчатые или игольчатые кристаллы.

1.9. Немонокристаллические структуры

Неидеальные монокристаллические пленки возникают вследствие нарушения равномерных условий роста, при захвате примесей и прочих внешних воздействиях. Поэтому возникают пленки с мозаичным или блочным строением, т.е. в них возникают небольшие области (домены) размером порядка $10 \text{ нм} - 1 \text{ мкм}$, порядок внутри которых почти идеален, но они разориентированы относительно друг друга на малые углы. Образцы имеют блочное, секторальное или зонарное строение. Например, у лучших пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ кристаллографическая разориентация доменов 13 минут.

Чаще всего это бывает вызвано двойникованием, т.е. образованием в монокристалле областей с измененной кристаллической структурой. Двойники отличаются от материнского кристалла поворотом вокруг кристаллографической оси, зеркальным отражением или другим преобразованием симметрии. Если двойников достаточно много, то такую структуру называют «поликристаллическим двойником». В случае если области кристаллов с однородной структурой закономерным образом повернуты относительно друг друга или сдвинуты, то говорят о доменном строении.

На рис. 1.3. представлено изображение двойниковой структуры поперечным размером $30 \div 40$ нм в кристаллите ВТСП пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученное в просвечивающем электронном микроскопе.



Рис. 1.3. Изображение двойниковой структуры поперечным размером $30 \div 40$ нм в кристаллите пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

В кристаллах могут присутствовать фрагменты с гетеродесмической связью, т.е. помимо основной связи атомов могут присутствовать фрагменты с другим типом связи (например, в графите – ионная связь с включениями ковалентной).

Изоморфные включения в кристалл – включения, у которых химическая формула аналогична материнскому кристаллу, но присутствуют другие атомы (в KH_2PO_4 присутствует KH_2AsO_4). Изоморфизм – способность различных, но схожих по свойствам атомов, заменять друг друга в кристаллической структуре. При большом количестве замещенных атомов возникают твердые растворы замещения.

Гетерофазные структуры – многофазные образцы. Например, в поликристаллических пленках Nb-Sn могут присутствовать фазы Nb_3Sn и Nb_6Sn_5 .

Несоразмерные структуры – суперпозиция нескольких периодических структур.

Квазидвухмерные структуры – кристаллы со слоистым типом кристаллической решетки и сильной анизотропией свойств (TaS_2). Присутствуют интеркалированные соединения, т.е. слоистые двумерные структуры, в которые вводятся дополнительные атомы или молекулы, которые раздвигают эти слои. При интеркаливании MoS_2 щелочными металлами наблюдается уширение слоев в несколько раз и обнаруживается сверхпроводимость с $T_c = 6 \text{ K}$.

Квазиодномерные структуры – структуры цепочечного строения (TaS_3 , TMTSF).

Квазинульмерные структуры – островковые пленочные структуры. Электроны локализуются внутри островков.

Поликристаллы – агрегаты мелких монокристаллов (называемых блоками или зернами), обладающие разной ориентацией, между ними присутствует межзеренная граница. Если на рентгенограмме наблюдаются кристаллические структуры с небольшой разориентацией, тогда речь идет о текстуре (двойники, домены, поликристаллы).

Пленки квазикристаллов – покрытия, состоящие из атомов, которые не образуют кристаллическую решетку, но способны когерентно рассеивать падающее рентгеновское излучение (Al_6Mn , Al-Ca-Fe). Их получают из расплава закалкой или быстрым охлажде-

нием, и соответственно при нагревании они снова могут приобрести кристаллическое строение.

Неупорядоченные структуры – структуры, в которых нет строгой упорядоченности атомов. Например, у ионных суперпроводников анионы упорядочены в решетку, а катионы неупорядочены. Поэтому у них высокая ионная электропроводность. Еще пример – твердые растворы. Их структура находится в промежуточном состоянии между кристаллическими структурами исходных веществ, поэтому в целом она неупорядочена.

Стекла – твердотельные системы, не обладающие пространственным упорядочением, т.е. трансляционным и ориентационным. Но у них присутствует временное упорядочение расположения атомов в течение длительного времени – метастабильные системы. (S, Se, GeO_2).

Аморфные системы – твердые тела с полной изотропией свойств. У них, как правило, отсутствует точка плавления. Иногда их рассматривают как переохлажденные жидкости с высоким коэффициентом вязкости – они сохраняют форму (рис.1.4).

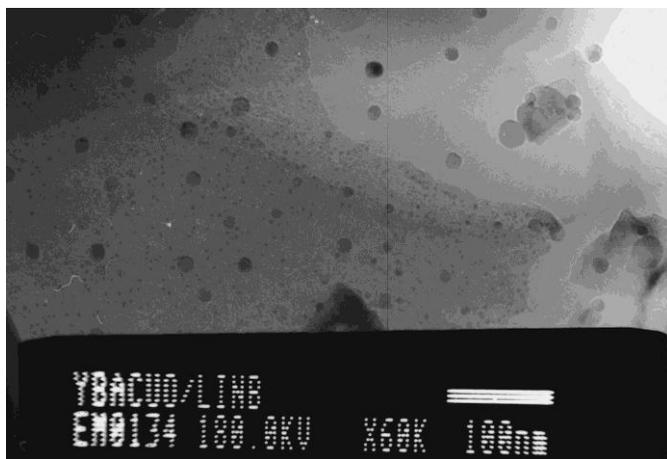


Рис. 1.4. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ аморфной фазы Y-Ba-Cu-O с зародышами кристаллической структуры размером $8 \div 20$ нм

Жидкокристаллические пленки представляют собой слой жидкости, похожий на желе, состоящий из молекул вытянутой формы, упорядоченных во всем объеме этой жидкости, и обладающих определенной анизотропией свойств (как у кристалла). Жидкие кристаллы – мезоморфное состояние вещества. Они делятся на термотропные и лиотропные. Термотропные жидкие кристаллы формируются при плавлении твердых кристаллов или при отвердевании жидкости и существуют в узком интервале температур (например, 4-метоксибензилиден-4'-бутиланилина: МББА). Жидкие лиотропные кристаллы образуются при растворении твердых органических материалов в жидкости (например, система мыло – вода). Из жидкокристаллических пленок изготавливают экраны телевизоров, детекторы давления, температуры, излучения и т.д.

Жидкие пленки могут быть жидкими металлами, полупроводниками, диэлектриками и обладать сходными электрическими свойствами с их твердотельными прототипами. Используются в электрохимии и электронике. Также в технических приложениях используются пленки коллоидов.

1.10. Образование дефектов роста пленок

Классификация дефектов.

1. Нульмерные (точечные дефекты) – их размеры соизмеримы с периодом решетки вещества. К ним относятся межузельные атомы, примеси замещения/внедрения, вакансии, кластеры и их скопления.

2. Одномерные (линейные дефекты) – цепочки точечных дефектов, дислокации (полное или частичное отсутствие цепочек атомов), двойниковые дислокации, зерноограниченные дислокации, межфазные дислокации.

3. Двухмерные (поверхностные дефекты) – дефекты упаковки, границы двойников и зерен, межфазные границы, поверхности пленки. Дефекты упаковки – ошибки в порядке чередования плоскостей кристалла.

4. Трехмерные (объемные дефекты) – поры, трещины, включения других фаз, объемные дефекты упаковки.

Для ненапряженных пленок с монокристаллической структурой количество дислокаций 10^2 на см^2 , а в напряженных пленках – 10^{12} на см^2 .

Рассмотрим механизмы образования дефектов в пленках.

1. Рост дефектов в пленке с поверхности подложек.
2. Формирование дефектов при срастании островков растущей пленки. В этом случае часто возникают двойники и дефекты упаковки.

3. Скопление точечных дефектов приводит к образованию дислокационных петель и других линейных дефектов. Из-за высокой подвижности таких дефектов они часто уходят на поверхность, где образуются их скопления.

4. Появление дефектов при пластической деформации – обнаруживается в пленках, у которых период решетки заметно отличается от периода решетки подложки. Это приводит к возникновению дислокаций, миграции точечных дефектов вплоть до растрескивания пленки.

5. Внедрение дефектов в пленку из поверхностных загрязнений чаще всего проходит при диффузии примесных атомов в пленку, иногда даже происходит формирование химических соединений.

6. Возникновение дефектов (в основном дислокаций) при термоциклировании, механических напряжениях, под воздействием сильных токов и т.п. В моменты срастания зерен или островков, когда не происходит коалесценция, на границах отверстий или каналов могут возникать дислокации или дефекты упаковки.

7. Формирование дефектов может происходить при захвате пленкой остаточных газов. Если остановить рост пленки в момент зародышеобразования, то в этом случае могут сформироваться нанокристаллы, на границе которых возникают дефекты и их скопления.

8. Образование агрегатов из дефектов и адатомов при низкой скорости осаждения пленки может привести к формированию кластерных и ультрадисперсных пленок, в которых могут присутствовать вакансии, их скопления или даже целые пустоты между кластерами или кристаллами.

9. При сглаживании несоответствий параметров решеток пленки и подложки в процессе псевдоморфного роста эпитаксиальной

пленки происходит за счет образования дислокационных линий, которые в дальнейшем разлагаются на частичные дислокации. Миграция дислокаций вызывает образование дефектов упаковки.

10. При выращивании сверхрешеток с напряженными слоями (СНС), изготавливаемых из материалов с несопадающими постоянными решетки, могут формироваться дислокации. Рассогласованность решеток может достигать нескольких процентов. Пленки в них изготавливаются настолько тонкие, чтобы согласование решеток обеспечивалось исключительно за счет напряжений в слоях, практически без образования дефектов несоответствия.

Выявляются дефекты с помощью ПЭМ, РДА, РЭМ, АСМ, СТМ и т.п. С помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения наблюдаются точечные, линейные дефекты, поры и трещины. С помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), атомного силового микроскопа (АСМ), сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [8, 9] наблюдаются дислокации, поры, трещины, включения других фаз и т.д. Рентгеновский дифракционный анализ (РДА) предназначен для получения интегральной оценки наличия дефектов в пленке.

Контрольные вопросы

1. Типы тонких пленок.
2. Какие материалы используются для изготовления подложек?
3. Каким требованиям должны удовлетворять подложки?
4. Что такое шероховатость подложки?
5. С помощью каких способов нужно проводить очистку подложек?
6. Какова последовательность роста пленок?
7. Что такое коалесценция островков?
8. Какие виды эпитаксии известны?
9. Сравнительный анализ механизмов роста пленок.
10. Что такое низкоразмерные кристаллы?
11. Какие известны немонокристаллические структуры?
12. Что такое дефекты и как они образуются?

ГЛАВА 2. СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ИХ ИЗУЧЕНИЕ

2.1. Устройства по контролю роста пленок

1. Оценка давления остаточных газов производится с помощью вакуумметров: термопарных, ионизационных, деформационных, емкостных мембранных, инверсно-магнетронных, магниторазрядных и т.д. Данная величина позволит определить возможность загрязнения растущей пленки остаточными газами. С помощью вакуумметров можно также оценить давления паров испаряемого вещества в методе термического распыления материалов.

2. Контроль потока паров проводится для определения плотности потока испаряемого вещества, что позволяет оценить толщину осаждаемой пленки. Один из способов измерения потока паров, основан на ионизации пара и регистрации ионного тока. Величина ионного тока пропорциональна этому потоку. В другом способе используются датчики измерения потока паров, основанные на эффекте давления молекул на вращающийся цилиндр, подвешенный на нити. Угол его закручивания зависит от скорости и количества воздействующих на цилиндр молекул, таким образом можно оценить поток и, просуммировав эти данные по времени, рассчитать толщину осажденной пленки.

3. Масса нанесенного вещества может измеряться с помощью микровзвешивания осажденного на подложку или эталонный образец материала с помощью аналогов рычажных весов или безменов.

Масса пленки достаточно точно измеряется с помощью кварцевых пьезокристаллических резонаторов, частота колебаний которых меняется в зависимости от массы осаждаемого вещества.

4. Оптические свойства осаждаемой пленки могут быть определены на основе анализа поглощения, пропускания и отражения света. Аппаратура для этого состоит из источника света (чаще всего лазера) и приемника излучения. С помощью этого оборудования можно оценить толщину, показатель преломления и однородность покрытия для прозрачных пленок.

5. Сопротивление пленок в процессе их нанесения измеряется с помощью четырехконтактного метода. На подложку предваритель-

но осаждают четыре контакта. Через два из них пропускают ток, а на двух других определяют напряжение при осаждении пленки. Ее напыляют до достижения расчетного сопротивления. Таким образом получают необходимые пленочные резисторы.

6. Характеристики потока паров осаждаемого вещества определяются с помощью контроля емкости конденсатора. Часть этого потока проходит внутри зазора между его пластинами параллельно им. По изменению емкости конденсатора определяется скорость испарения вещества.

7. Масс-спекроскопия – метод исследования паров вещества путем определения массы ионов или отношения массы к заряду, а также относительного числа ионов. Пары испаренного вещества вводятся в прибор, ионизируются, ионы разделяются по отношению массы к заряду и регистрируются ионные токи. С помощью масс-спектрометрии также можно проанализировать химический состав напыляемого вещества и состав остаточной атмосферы.

8. Дифракция отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) – метод, основанный на наблюдении картины дифракции отраженных от поверхности пленки электронов с энергией от 5 до 100 кэВ падающих на пленку под скольльзящим углом $1 \div 2$ градуса. Данная методика позволяет определить чистоту поверхности и ориентацию подложки перед осаждением пленки. Также этот метод дает информацию об атомной структуре, параметрах, качестве, морфологии поверхности пленки в процессе ее роста. К тому же данная методика позволяет определить распределение двумерных зародышей на поверхности зарождающейся пленки и оценить ее толщину вплоть до одного монослоя. Чаще всего используется в установках молекулярно лучевой эпитаксии (МЛЭ).

9. Дифракция медленных электронов (ДМЭ) или дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ) – методы дифракции электронов энергией от десяти до сотен эВ на поверхности пленки. Метод дает информацию о состоянии структуры, периоде и симметрии приповерхностных слоев растущей пленки толщиной 1 нм. Широко используется для контроля качества выращивания сверхрешеток и гетероструктур.

10. Для контроля уже выращенных пленок используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая элек-

тронная микроскопия (РЭМ), сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС или РЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), рентгеновский дифракционный анализ (РДА) и т.д.

2.2. Измерение толщины пленок

1. Неразрушающий метод измерения толщины пленки – снятие профиля ее поверхности в области завершения участка нанесенной пленки на подложку. Пример этого показан на рис. 2.1. Съемка пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ производилась с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). В основе этого метода лежит регистрация туннельного тока между зондом (кантилевером) микроскопа и поверхностью образца при сканировании вдоль его поверхности. Система обратной связи позволяет провести регистрацию профиля поверхности постоянного туннельного тока, которая совпадает с реальной поверхностью образца. Размер области сканирования: $0,55 \cdot 0,55 \cdot 0,44$ мкм. На рис. 2.1 (а) представлено 3-d изображение данной пленки, на котором явно прослеживается переход от кристаллической пленки к гладкой подложке. На рис. 2.1 (б) представлено 2-d изображение пленки и линия, вдоль которой снимался профиль по высоте пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Изучив полученный профиль можно определить максимальную высоту пленки: 350 нм. Аналогичные профили поверхности получаются с помощью атомного силового микроскопа. Иногда, для удобства, вытравливают ступеньку на пленке до подложки и снимают на ней профиль. Данные методы позволяют определять среднеарифметическую и среднеквадратичную шероховатость пленки, построить гистограмму высот, определить наличие периодического строения пленки и т.д. Точность измерения толщины пленки до долей Å .

2. Профилометрия. Данная методика заключается в использовании приборов с индикаторной иглой (профилометров, профилографов), сочетает в себе высокую воспроизводимость, технологию работы с малыми силами и возможности анализа и получения 3-d изображений для характеристики поверхности тонких пленок.

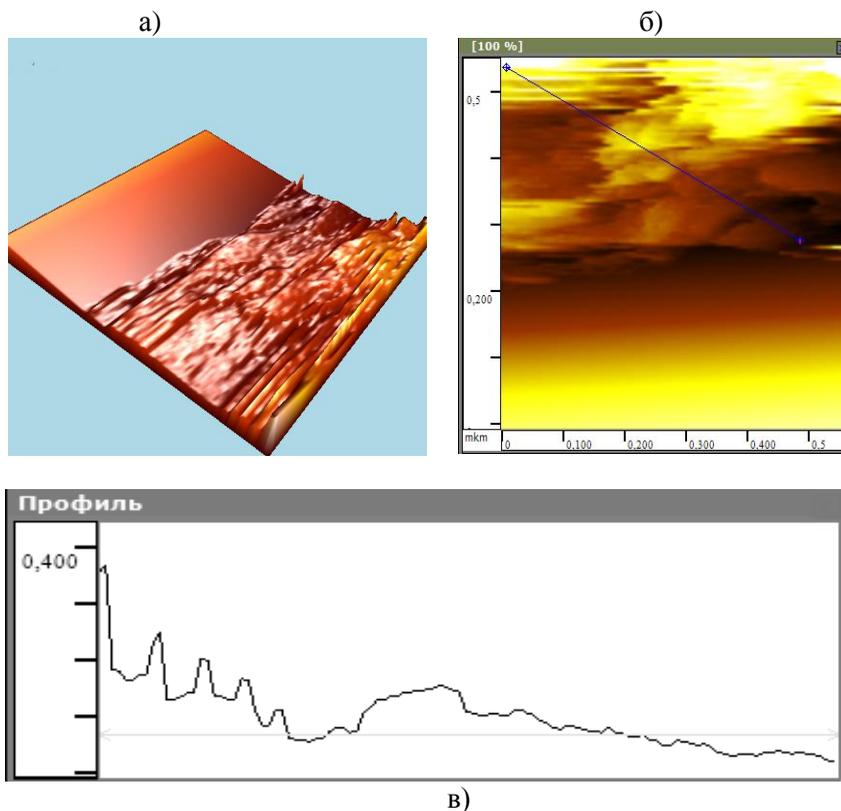


Рис. 2.1. Изображение поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Размер области сканирования: $0,55 \cdot 0,55 \cdot 0,44$ мкм: а) 3-*d* изображение, б) 2-*d* изображения, в) профиль, по глубине снятый на пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ вдоль линии, представленной на этом же рис. (б)

Для простоты, берут образец с вытравленной ступенькой на пленке до подложки, сканируют иглой профилометра поперек ступеньки и определяют перепад высот между верхней точкой пленки и подложкой. Полученное значение является толщиной пленки. С помощью иглы профилометра регистрируют на пленке ее волнистость, шероховатость, планарность, плоскостность и т.д. Профилометры обеспечивают малую силу давления зонда на поверхность пленки, до сотых долей мН. Это открывает возможности работать с

мягкими материалами, не оставляя на них царапин. Точность измерения толщины пленки до нескольких Å .

3. Одним из самых простых способов определения толщины пленок является гравиметрический метод. Он заключается в определении веса подложки до и после осаждения пленки. Затем, считая пленку параллелепипедом и зная ее плотность, определяется толщина. Точность может достигать 1%.

4. Секционирование или изготовление шлифа. Современное оборудование позволяет получать шлифы (срезы материала) толщиной до 20 нм. Пленку вместе с подложкой сошлифовывают с торца (или скалывают). При использовании оптического микроскопа с иммерсионными средами наилучшее разрешение может достигать 0,2 мкм. С помощью растрового электронного микроскопа можно определить толщину бокового среза пленки с точностью до нескольких нанометров.

5. Электрические методы.

1) Измерение емкости. Измеряется емкость конденсатора – c , одна из пластин которого – проводящая подложка с нанесенной диэлектрической пленкой. Если диэлектрическая проницаемость пленки – ϵ , известна, то можно определить толщину пленки – d :

$$d = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{c},$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; S – площадь пластин.

2) Измерение сопротивления по закону Ома. Такой метод распространен при серийном производстве пленочных резисторов:

$$d = \frac{\rho l}{Rw},$$

где d – толщина пленки, R – ее сопротивление, l – расстояние между контактами, w – ширина и ρ – удельное сопротивление пленки.

5. Оптические методы.

1) Сопоставление окрашивания прозрачных пленок. Ньютон первым установил связь между цветом окрашивания пленки и ее толщиной. В этом методе цвет нанесенной определенной пленки сравнивают с цветом эталона с известной толщиной пленки. Часто используется при изготовлении Si, SiO₂. Точность: 100 ÷ 200 Å . Диапазон толщин пленок: 0,05 ÷ 1,5 мкм.

2) Интерференционные методы. Используется пленка с вытравленной ступенькой до подложки, которая освещается монохроматическим источником. Лучи света отражаются от пленки и подложки, и получаются интерференционные полосы, которые наблюдаются в микроскоп.

$$d = \frac{\Delta N \lambda}{2},$$

где d – толщина пленки, ΔN – число полос пересекающих ступеньку, λ – длина волны света. Точность до 300 Å, причем в ультрафиолете точность повышается. Диапазон измеряемых толщин пленок: 0,03 ÷ 2 мкм.

Также используется метод полос равного хроматического порядка, интерферометр Майкельсона, Номарского и т.д.

3) Эллипсометрия – метод неразрушающего измерения толщины прозрачной пленки по поляризационным характеристикам отраженного света от подложки. На образец падает луч линейно поляризованной плоской волны. После отражения от подложки и пленки изменяется характер поляризации света. По изменению поляризации отраженного луча от подложки можно оценить толщину пленки. Точность определения толщины пленки до 0,1 нм.

6. Метод рентгеновской флуоресценции основан на воздействии на пленку рентгеновским излучением небольшой энергии от источника рентгеновского излучения. Возбужденное в образце вторичное (характеристическое) излучение попадает на детектор, сигнал с которого попадает в систему регистрации и обработки данных. Точность определения толщины пленки до нескольких нанометров.

2.3. Адгезия

2.3.1. Адгезия и методы ее измерения

Адгезия – связь между разнородными конденсированными телами при их контакте. Аутогезия – связь между однородными телами с сохранением границы разделов. Она характерна для тонких

пленок и подложек, различающихся фазами, структурой или примесями. Субстрат – подложка, адгезив – пленка [3].

Когезия – связь внутри тела в пределах одной фазы.

Адгезия зависит от природы контактирующих веществ, свойств их поверхности и площади контакта. Адгезия определяется силами межмолекулярного притяжения, в том числе силами Ван-дер-Ваальса, дипольным взаимодействием и т.д.

Очень часто образуются химические связи между адгезивом и субстратом либо происходит взаимная диффузия адгезива и субстрата. В этом случае образуется переходной слой, т.е. адгезия переходит в когезию.

Адгезия твердого тела определяется величиной внешнего воздействия при отрыве адгезива от субстрата. При этом некоторая часть энергии тратится на деформацию и течение образца, на преодоление электрического взаимодействия между пленкой и подложкой и т.п.

При слабой адгезии по сравнению с когезией наблюдается адгезионный отрыв, в противном случае наблюдается когезионный отрыв. Он может выражаться в разрыве адгезива либо в отрыве части субстрата вместе с адгезивом.

Для улучшения адгезии субстрат необходимо тщательно очищать. Для этих целей используется воздействие электрическим полем или ионная бомбардировка приготавливаемой пленки (происходит перемешивание растущей пленки и подложки).

Измерение адгезии (адгезиометрия) проводится с помощью адгезиометров или иных устройств. Адгезия может определяться прямыми методами (непосредственным отрывом пленки от подложки) или косвенными (отслаиванием пленки после надреза). Самый распространенный метод – метод ленты. Он заключается в следующем: к пленке приклеивают ленту, и измеряется работа, которую необходимо затратить для отрыва пленки от подложки. Отсюда и определяется энергия адгезии. В аналогичном методе припаивают латунный штифт к пленке, затем отрывают штифт с пленкой от подложки и измеряют затраченную работу, из чего определяют энергию адгезии.

С помощью контактной методики атомной силовой микроскопии можно определить, какое воздействие на кантилевер АСМ ока-

зывают силы адгезии. При отрыве кантилевера от поверхности образца силы адгезии вызывают его деформацию. Зная жесткость стандартного кантилевера и его смещение по закону Гука, можно рассчитать силы адгезии – порядка нескольких наноньютонов.

Метод царапания: используется зонд с гладко заточенным острием из хромированной стали. Начинают царапать пленку и нагружают острие до тех пор, пока оно не начинает сдирать пленку. Определяется критическая нагрузка, при которой начинается отрыв пленки.

Аналогичные измерения можно провести с помощью наноскелетрического модуля зондового микроскопа. Нанесение царапин проводится трехсторонним алмазным пирамидальным (типа Берковича) зондом. Калиброванная критическая нагрузка на зонд, под действием которой начинается отрыв пленки, позволяет оценить силы адгезии между пленкой и подложкой [9].

Метод истирания пленки основан на удалении пленки потоком мелких частиц SiC, падающих с известной высоты. Определяют степень удаления пленки и рассчитывают адгезию.

Прочие механические методы: определение адгезии при изгибании пленки с подложкой до удаления пленки; сдавливание подложки; удар по пленке; вдавливание до момента растрескивания пленки; образование вздутий (в подложке вытравливается полость, в которую нагнетается воздух до удаления пленки); метод перегрузок (пленку осаждают на ротор центрифуги); отрыв пленки от подложки с помощью ультразвука; нагрев и отпуск (нагрев с последующим резким охлаждением способствуют отрыву из-за термических деформаций).

2.3.2. Влияние подложки на характеристики пленки

1. При плохой адгезии пленка не садится на подложку или легко удаляется. Это возможно при загрязнении подложки или при наличии большого количества остаточных газов при напылении.

2. Несоответствие параметров решетки пленки и подложки $H > 10 - 14\%$ приводит к искажению структуры растущей пленки.

3. Разные коэффициенты линейного расширения пленки и подложки могут приводить к искажению кристаллической структуры и пластическому течению пленки вплоть до ее разрушения.

4. Низкие температуры размягчения подложки или высокая диффузионная способность проникновения атомов пленки в подложку могут приводить к образованию широкого переходного слоя и резкому ухудшению качества пленки.

5. Наличие в подложке отравляющей примеси может привести к резкой деградации необходимых параметров пленки (например, при напылении сверхпроводника на никель происходит отравление сверхпроводника магнитной примесью, и он может потерять сверхпроводящие свойства).

6. Хрупкие подложки могут привести к повреждению пленки.

7. Сильная шероховатость, волнистость подложки, наличие в ней пор и трещин могут привести к росту дефектной пленки.

2.4. Механические и структурные параметры пленок

2.4.1. Механические характеристики пленок

Первостепенные механические параметры: напряжения и деформации. Механические напряжения в тонких пленках могут быть сжимающими (внешние силы стремятся сжать пленку) и растягивающими (внешние силы стремятся растянуть пленку). Эти напряжения обуславливаются внешними воздействиями, термическими напряжениями и остаточными внутренними деформациями.

Уровень напряжений в пленке можно регулировать подбором подложки, имплантацией ионов в пленку, введением дефектов, отжигом или закалкой.

Внешнее воздействие на пленку с подложкой может быть достаточно разнообразным: изгиб, излом, кручение, магнитные и электрические поля и т.д. По мере нарастания напряжений в пленке увеличивается число дефектов в ней (в основном дислокаций) вплоть до пластического течения и разрушения пленки. При радиационном воздействии на пленку механические напряжения внутри

неё также возрастают, это приводит к распуханию пленки, образованию пор, трещин и в конечном итоге к ее разрушению.

Методы рентгеновской и электронной дифракции позволяют определить параметры кристаллической решетки пленки и рассчитать деформации и напряжения в пленке. Методика рентгеновской дифракции, используемая для этого, называется рентгеновской тензометрией. Она позволяет рассчитать механические характеристики материалов: модуль Юнга, коэффициент Пуассона и т.д. Из данных полученных с помощью рентгеновской тензометрии можно определить величину термических напряжений в пленке:

$$\sigma = \frac{(a_s - a_f) \Delta T E_f}{1 + E_s d_s / E_f d_f},$$

где a_f , a_s , E_f , E_s , d_f , d_s – значения коэффициентов термического расширения, модулей упругости, толщин пленки и подложки соответственно, а ΔT – разность между температурой напыления пленки и комнатной температурой.

С помощью рентгеновской тензометрии можно оценить и величину микроискажений поликристаллов пленки. Они обуславливаются анизотропией упругих свойств пленки и описываются с помощью дисперсии периода решетки $\varepsilon = \langle (\Delta a/a) \rangle^{1/2}$, где a – период решетки, Δa – ее изменение. Вместе с ростом напряжений в пленках растет и величина микроискажений.

При уменьшении напряжений структура пленки становится близкой к идеальной. Такого состояния можно добиться при получении свободной пленки (т.е. при полном стравливании подложки).

2.4.2. Анализ структуры пленок

Методы структурного рентгеновского анализа и электронографии, нейтронографии позволяют определить структурные характеристики монокристаллических и поликристаллических пленок: число, размер, разориентировку кристаллитов, их дефектность и наличие текстуры в пленках. Эти характеристики существенно влияют на механические свойства пленок. Текстура – преимущественная ориентации кристаллитов в поликристаллах или молекул

в аморфных материалах, жидких кристаллах, полимерах, приводящая к анизотропии свойств. Текстура в пленке может определяться наличием ориентированных игольчатых или пластинчатых кристаллитов. Текстура возникает при формировании пленки или при ее рекристаллизации. Поэтому посредством изменения параметров приготовления покрытия или его термообработки можно существенно изменить структуру материала.

В основе растровой электронной микроскопии лежит наблюдение и фотографирование поверхности образца с помощью пучков электронов в условиях глубокого вакуума. Разрешающая способность РЭМ $5 \div 20$ нм, что позволяет исследовать рельеф и строение поверхности пленок, вискозоров и пластинчатых кристаллитов.

Рельеф, топография и структура поверхности пленки может быть модифицирована посредством воздействия на нее лазерным лучом, облучением ионами, электронами, механической или термической обработкой. На рис. 2.2 представлена микрофотография границы раздела облученной и необлученной областей пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Явно видно на изображении изменение рельефа и структуры пленки под влиянием облучения ионами He^+ с энергией 1,2 МэВ дозой $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

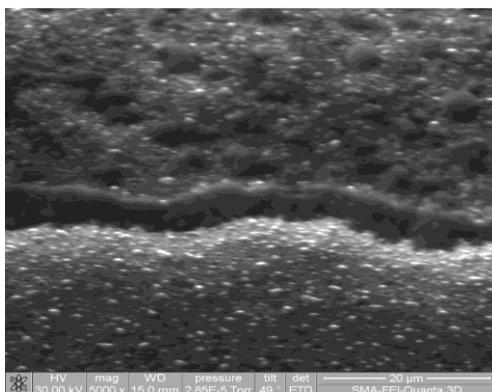


Рис. 2.2. РЭМ-изображение границы раздела облученной и необлученной областей пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

В облученной области морфология поверхности более однородная, произошло разрушение кристаллитов и их аморфизация.

Структура поверхности пленки исследуется методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и др. СЗМ позволяет изучить поверхность образца его рельеф, топографию и структуру вплоть до атомного разрешения [8, 9]. Например, на рис. 2.3 явно видны нарушения рельефа пленки под влиянием облучения ионами гелия. К таким высокоточным методам относится сканирующая зондовая микроскопия, составные части которой – сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ).

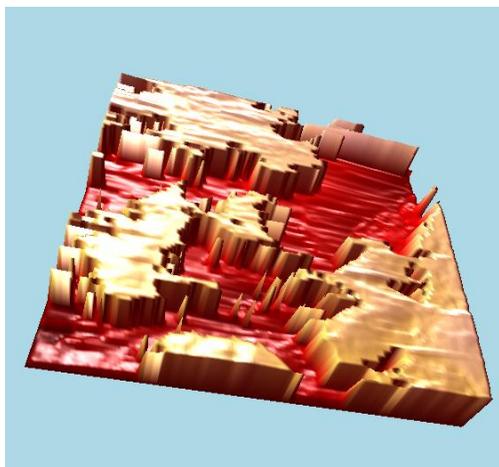


Рис.2.3. Пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, облученная до дозы $32 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами гелия. Размер области сканирования $1 \cdot 1 \cdot 0,34 \text{ мкм}$

В основе СТМ лежит регистрация туннельного тока между зондом (кантилевером) микроскопа и поверхностью образца при сканировании вдоль его поверхности. Система обратной связи позволяет провести регистрацию профиля поверхности в режиме постоянного туннельного тока, которая совпадает с реальной поверхностью образца. В основе АСМ лежит регистрация сил, действующих между зондом и поверхностью образца. Система обратной связи

позволяет провести регистрацию профиля поверхности постоянной силы, которая совпадает с геометрической поверхностью образца.

2.5. Электрофизические свойства пленок проводников

2.5.1. Пленки проводников

Металлы – проводники, состоящие из положительных ионов и свободных электронов, легко отдающие электроны при химических реакциях и обладающие пластичностью и высокой электропроводностью ($10^4 \div 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [10]. Металлы могут быть как в элементарном виде, так и в соединениях. Традиционно металлы разделяют на несколько групп: черные (Fe), цветные (Al, Cu), благородные (Au, Pt), редкоземельные (Y, Sm), щелочные (Li, Na), щелочноземельные (Ca, Sr), актиноиды (U, Pu) и т.д. Пленки и низкоразмерные кристаллы металлов широко используют в качестве электропроводящих материалов. Сопротивление пленки R измеряется с помощью четырехконтактного метода, затем можно определить ее удельное сопротивление $\rho = R \cdot d \cdot b/L$ и сопротивление слоя R_s (или R_{\square} – сопротивление одного квадрата пленки), если $b = L$, то $R_{\square} = \rho/d$, где d – толщина пленки, а b и L – ее ширина и расстояние между контактами, соответственно.

Классические размерные эффекты проявляются в зависимости электропроводности σ_d от толщины d тонких пленок, пластин и пластинчатых кристаллов проводников $\sigma_d/\sigma_0 \sim (d/\ell)^{1/2}$ и от диаметра d проволок из них $\sigma_d/\sigma_0 \sim (d/\ell) \ln(\ell/d)$, где σ_0 – электропроводность объемного проводника, ℓ – длина свободного пробега носителей заряда, при $d \ll \ell$. Отмечена температурная зависимость электропроводности $\sigma_d(T)$ от толщины d тонких пленок, покрытий и пластин $\sigma_d/\sigma_0 \sim d^{3/4} T^{-5/4}$ и диаметра d проволок $\sigma_d/\sigma_0 \sim d T^5 \ln(T/d)$, $(d/\ell) < T/\theta_d$, где θ_d – температура Дебая [3].

Для металлов, в том числе и для пленок при $d \gg \ell$, выполняется правило Матиссена: удельное сопротивление $\rho(T) = \rho_{\text{ф}}(T) + \rho_0$, где $\rho_{\text{ф}}(T)$ – удельное сопротивление обусловленное рассеянием электронов на фононах, а ρ_0 – остаточное сопротивление металла при

$T = 0$, обусловленное рассеянием электронов на дефектах образца. В соответствии с формулой Блоха – Грюнайзена $\rho_{\phi}(T) \sim T$, при $T \gg \theta_D$ и $\rho_{\phi}(T) \sim T^5$, при $T \ll \theta_D$.

1. Металлы в твердом состоянии чаще всего состоят из поликристаллов, реже – монокристаллов. Внутри кристаллов атомы связаны металлической связью, при которой отрицательно заряженный электронный газ удерживает положительно заряженные ионы в решетке. Пленки металлов в твердом состоянии получают разнообразными способами: термическим напылением в вакууме (легкоплавкие металлы и соединения), магнетронным, ионным и электронно-лучевым способами (тугоплавкие металлы и сплавы), лазерным осаждением и т.д. Тонкие эпитаксиальные пленки получают с помощью МЛЭ, ГФЭ, ЛВЭ и т.п. Лазерным осаждением были получены наноразмерные кристаллические пленки V_i и Ta . На таких пленках наблюдался помимо классического размерного эффекта и квантовый размерный эффект осциллирующей зависимости удельного электросопротивления от толщины пленки. Этот эффект обуславливается скачкообразным изменением плотности электронных состояний на уровне Ферми при изменении толщины пленки.

2. Металлические стекла (метглассы) – металлы, которые не имеют дальнего порядка в пространственном расположении атомов. Их изготавливают в виде пленок, лент и проволок закалкой из расплава со скоростью охлаждения $\sim 10^6$ К/с или напылением пленок на подложки, находящиеся при низких температурах. Метглассы, состоящие из ферромагнетиков (Fe , Co , Ni до 85%) и неметаллов (B , Si , P – остальное), используют в качестве магнито-мягких материалов, которые применяются в датчиках, преобразователях, модуляторах и т.д. Метглассы из пленок $\text{Gd} - \text{Co}$, $\text{Gd} - \text{Fe}$ изготавливаются катодным напылением и используются для создания устройств с памятью на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД).

3. Аморфные металлы – неупорядоченные металлы, например Ti-Ni . Приготавливаются так же, как и метглассы, а также с помощью электрохимического осаждения пленок или облучением пленок металлов до полного разупорядочения. Аморфные металлы обладают уникальными магнитными свойствами и высокой проч-

ностью. Они используются в электронике, для производства магнитной ленты, сотовых телефонов и высоковольтных понижающих трансформаторов.

4. Жидкие металлы – расплавы металлов и их сплавов. У них сохраняется высокая электропроводность $\sigma \geq 5 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, теплопроводность и теплоемкость как у твердых металлов. Используются в теплотехнике. Пленки наносят механическим способом.

5. Органические проводники – органические соединения, обладающие проводимостью $\sigma \geq 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и такой же температурной зависимостью $\sigma(T)$, как и металлы, поэтому их еще называют синтетическими металлами. К ним относятся кристаллы с переносом заряда из органических молекул, например, соединение хлора с тетраселенотетраценом $(\text{TSeT})_2\text{Cl}$. Также к органическим проводникам относятся проводящие полимеры (полиацетилен, политиофен и др.), легированные атомами К, Na, Br и т.д. Методы приготовления органических проводников основаны на электрохимическом или фотохимическом окислении. Их получают в виде монокристаллов или пленок и др. Используются органические проводники в качестве электродов в химических источниках тока, для записи и преобразования информации и т.п.

6. Двухмерные проводники – тонкие пленки, ленточные и пластинчатые кристаллы металлов и слоистые проводники (графит, TaS_2). Отношение электропроводности вдоль слоев графита к электропроводности поперек них $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 50 \div 10^4$, для TaS_2 это отношение равно 50 и может достигнуть 10^5 в интеркалированном TaS_2 с пиридином. Интеркалированные соединения – слоистые кристаллы, у которых между плоскостями исходных кристаллов введены слои атомов или молекул. Такой процесс приводит к увеличению расстояния между исходными слоями и представляет собой действенный метод создания новых проводящих соединений. Используются двухмерные проводники в электронике, электротехнике и системах связи.

7. Квазиодномерные проводники – проводники, имеющие цепочное строение, электропроводность которых в направлении цепочек σ_{\parallel} выше проводимости поперек них ($\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 10 - 10^3$). К ним относятся органические проводники $(\text{SN})_x$, TaSe_3 , нанопроволоки, нанотрубки и нанопровода на основе проводящих сопряжен-

ных легированных полимеров полиацетелена, полипиррола и т.д. Они находят применение в нанoeлектронике и электротехнике.

2.5.2. Тонкопленочные резисторы

Основной вклад в сопротивление тонких поликристаллических пленок вносят равновесные примеси и границы зерен (до 95%), остальную часть дают точечные дефекты и дислокации. Для тонкопленочных резисторов увеличение сопротивления может достигаться следующими методами: 1) увеличением рассеяния электронов поверхностью пленки путем увеличения шероховатости или гравировки поверхности; 2) введением примесей и дефектов; 3) созданием двухфазных систем из матрицы и включений (например, использование керметов: Cr-SiO, Au-Ta₂O₅); 4) повышением пористости пленки (вспенивание при отливке образцов); 5) использованием слоистых пленок посредством чередования слоев с разными сопротивлениями. Керметы – материалы, получаемые спеканием металлических и оксидных порошков. Для тонкопленочных резисторов важно обладать низким и стабильным ТКС. ТКС – температурный коэффициент сопротивления $\alpha = dR/(RdT)$, R – сопротивление пленки, T – температура. Тонкопленочные резисторы находят широкое применение в электронике и электротехнике.

2.6. Тонкие пленки диэлектриков

Диэлектрики – изоляторы, плохо проводящие электрический ток. Их удельное сопротивление находится в широком диапазоне $10^8 \div 10^{17}$ Ом · см. Пленки диэлектриков часто используют в качестве защитных или изолирующих покрытий. Например, защитные пленки оксида кремния получают с помощью реактивного катодного распыления кремния при давлении 0,4 Па в среде Ag + O₂ и напряжении разряда 1500 ÷ 2000 В. С помощью химических реакций осаждают изолирующие пленки нитрида кремния.

Диэлектрики разделяют на несколько видов, с разными свойствами, и применяют в ряде прикладных устройств.

1. Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определённом интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий (например, сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Свойства сегнетоэлектрических плёнок во многом подобны свойствам объёмных кристаллов. Методы получения сегнетоэлектрических плёнок: магнетронное напыление, приготовление с помощью лазера, газофазное осаждение металлоорганических соединений, золь-гель процесс и метод Ленгмюра – Блуджетт. Некоторые жидкие кристаллы и полимерные материалы тоже являются сегнетоэлектриками (например, полимер поливинилиденфторид PVF_2). Сегнетоэлектрические плёнки $\text{Ba}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{TiO}_3$ на кремнии обладают эффектом памяти и могут служить в качестве регистрирующих материалов в носителях информации. Плёнки цирконата-титаната свинца (ЦТС) и $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ начинают использоваться при создании интегральных схем. Плёнки сегнетоэлектриков предлагается использовать в микроэлектромеханических системах (МЭМС) – устройствах, объединяющих в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты. Сегнетоэлектрические тонкие кристаллы с прямоугольной петлей гистерезиса (ППГ) (например, триглицинсульфат ТГС) можно использовать в качестве элементов запоминающих устройств.

2. Антисегнетоэлектрики – диэлектрики, не являющиеся сегнетоэлектриками, но обладающие определенной спецификой электрических свойств. Основным признаком антисегнетоэлектрика – наличие структурного фазового перехода, сопровождающегося значительной аномалией диэлектрической проницаемости (изменяется примерно в 10 раз). Температура фазового перехода обычно сильно зависит от электрического поля, так что переход может осуществляться при наложении поля, а не за счет изменения температуры образца. Типичные плёнки антисегнетоэлектриков: PbZrO_3 , PbHfO_3 и др. используются для создания детекторов, болометров, жидкокристаллических экранов, модуляторов и преобразователей лазерного излучения и т.д. Для изготовления плёнок используют золь-гель процесс, нанесение жидких кристаллов и т.д.

3. Сегнетоэластики (ферроэлектрики) – вещества, у которых при понижении температуры возникает спонтанная деформация кристаллической решетки, и кристалл разбивается на домены с разной ориентацией (например, Hg_2Cl_2 – колумель). Тонкие пленки сегнетоэластиков Cs_2CdI_4 , Rb_2CdI_4 и пластинчатые кристаллы $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ обладают доменной структурой и чаще всего приготавливаются с помощью таких же методов, как и сегнетоелектрики. Тонкие пленки и пластинчатые кристаллы сегнетоэластиков используются в оптических затворах, сканаторах, позиционерах, датчиках и в оборудовании МЭМС.

4. Параэлектрики – диэлектрики, у которых поляризация зависит даже от слабых внешних полей. К ним относятся также и сегнетоелектрики в неполярной фазе вблизи температуры Кюри. Пленки параэлектриков приготавливаются такими же методами, как и сегнетоелектриков. Например, пленки PbTiO_3 напыляются с помощью магнетрона в среде аргона из металлов с последующим отжигом в атмосфере кислорода. Применяются в качестве параметрических усилителей, модуляторов сигналов, СВЧ варикондов.

5. Пироэлектрики – диэлектрики, у которых при изменении температуры возникают электрические заряды (например, турмалин). Большую известность получили пленки ЦТС – цирконата-титаната свинца. Их получали с помощью высокочастотного магнетронного распыления мишени $\text{PbZr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$ с добавкой PbO . Пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) и его сополимеров трифторэтилена или тетрафторэтилена (ТФЭ) формировались с помощью вакуумного электронно-лучевого испарения в электрическом поле. Предлагается их использование в качестве активных элементов интегральной оптики и быстродействующих матричных инфракрасных (ИК) детекторов. Пленочные элементы или пластинчатые кристаллы пироэлектриков используются в качестве детекторов ИК излучения для индикации пространственного распределения излучений в системах визуализации ИК изображений (темновидение).

6. Пьезоэлектрики – диэлектрики, у которых при определенных упругих деформациях возникает электрический заряд и, наоборот, под влиянием внешнего электрического поля они могут деформироваться (например, кварц). Используются в гидролокации, пьезотехнике, ультразвуковой технике, в пьезочувствительных датчиках,

преобразователях, пьезоприводах и т.п. Тип колебаний в них зависит от кристаллографической ориентации, геометрии и качества кристаллов. Поэтому наибольшие частоты достигаются для монокристаллических пленок. Поликристаллические пленки имеют различную ориентацию кристаллов, поэтому происходит генерация как продольных, так и поперечных волн. При этом качество сигнала падает и, следовательно, падает механическая мощность. Поэтому такие материалы стараются изготовить с максимальной текстурой. Например, пленки CdS и ZnS получают путем термического испарения в вакууме из двух источников. Промышленно выпускают полимерные пьезопленки поливинилиденфторида, поливинилхлорида, полиэтилена и др.

Наноструктурированные пленки диэлектриков представляют собой совокупность гранул диэлектрического материала размером порядка десятков нанометров либо композит из диэлектрической основы с нанодисперсными добавками. Такие материалы часто обладают более высокими характеристиками, чем исходный диэлектрик. Например, для диэлектрика на основе полипропилена с добавлением 20 ÷ 30% нанодисперсного TiO₂ напряжение пробоя составляет 130 кВ/мм, а для исходного полипропилена 107 кВ/мм. Наноструктурированные диэлектрики начинают использовать для создания криогенных диэлектриков (работающих при низких температурах), при изготовлении эффективных аккумуляторов электрической энергии, суперконденсаторов и т.д.

Контрольные вопросы

1. Какие устройства используются по контролю роста пленок?
2. В чем сходство и различие между методами измерения толщины пленок с помощью СЗМ и профилометра?
3. Какие параметры определяют с помощью адгезиометра?
4. Как определяются механические напряжения в пленке?
5. Какие известны классические размерные эффекты?
6. В чем сходство и различие между двухмерными и квазиодномерными проводниками?
7. Какие известны виды диэлектриков?

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

3.1. Напыление пленок термическим способом

Термический метод, который также называют вакуумным испарением, резистивным испарением и т.д., представляет собой испарение вещества с помощью нагрева в вакууме и осаждение его на подложку.

Вакуумное осаждение тонких пленок состоит из трех основных процессов: 1) переход вещества из конденсированной фазы в газообразную фазу; 2) перенос паров в вакууме от испарителя к подложке; 3) конденсация паров на подложке. Свободное испарение – испарение материала со свободной поверхности конденсированного тела. Сублимация (возгонка) – переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное состояние, минуя плавление (например, S, I и т.д.) Большинство веществ при испарении находится в исходном атомном или молекулярном состоянии. Некоторые из них испаряются в виде полимеров (Se, Te, As и т.д.), а другие, наоборот, диссоциируют при испарении (NH_4Cl , AlN).

Поток атомов или молекул при термическом парообразовании в вакууме (т.е. количество атомов или молекул, покидающих поверхность конденсированного вещества с единицы площади в единицу времени), $J = \alpha(p_n - p)/(2\pi mkT)^{1/2}$ – уравнение Герца – Кнудсена, где α – эмпирический коэффициент испарения от 0 до 1, p_n – давление насыщенного пара при температуре T , p – давление паров, m – масса молекулы или атома, k – постоянная Больцмана.

Помимо свободного испарения возможна эффузия – истечение газов из изотермически замкнутого объема через малое отверстие. Устройство для этого называется ячейкой Кнудсена или эффузионной ячейкой. На основе такого устройства действует метод молекулярно-лучевой эпитаксии [6, 11].

Нагрев может осуществляться током (резистивно), ИК-лучом, лазером, индукционными устройствами и т.д.

Основные компоненты напылительных установок с нагревом током (резистивным нагревом).

Вакуумная установка, обеспечивающая необходимый вакуум или нужную атмосферу при реактивном напылении пленок в отдельных случаях. Для приготовления пленок обычно используются следующие вакуумные установки:

– высоковакуумная (давление до 10^{-6} Торр) – легко разборная с пластиковыми уплотнениями. Предварительная откачка реализуется форвакуумным насосом с последующим использованием диффузионного насоса. Реже используются криогенные, сорбционные и другие насосы. Давление контролируется посредством термоманометра или ионизационного вакуумметра.

– сверхвысокововакуумная установка (давление до 10^{-12} Торр) – как правило, оборудована шлюзами с металлическими уплотнениями (индий, галлий, отожженная медь). Оснащается магниторазрядными, турбомолекулярными, криосорбционными насосами. Для контроля давления используются магниторазрядные вакуумметры.

Держатель подложек с подложками (например, карусельного типа), включающий резистивный или лазерный нагреватель для поддержания необходимой температуры подложек. Контроль осуществляется пирометром – прибором для измерения температуры непрозрачных тел по их излучению в оптическом или инфракрасном диапазоне спектра.

Контрольно-измерительные приборы и аппаратура (КИП и А): вакуумметры; аппаратура для контроля паров испаряемого вещества; система измерения толщины пленки; анализаторы спектра остаточного газа; различные аналитические устройства по контролю качества и состава растущей пленки.

Испаритель с блоком питания. Нагреватели и испарители могут быть изготовлены из жестко сцепленных проволочек или из проволок в виде петельки или корзиночки. Например, алюминий вешают в виде галочек на нагреваемую вольфрамовую проволоку, ее нагревают до плавления Al и таким образом испаряют.

Из металлической фольги изготавливают нагреватели в виде лодочек, тиглей, корытцев, лент с разными типами углублений и т.д. (рис. 3.1). В качестве материалов для проволочек и фольги применяются платина, вольфрам, молибден, тантал и др.

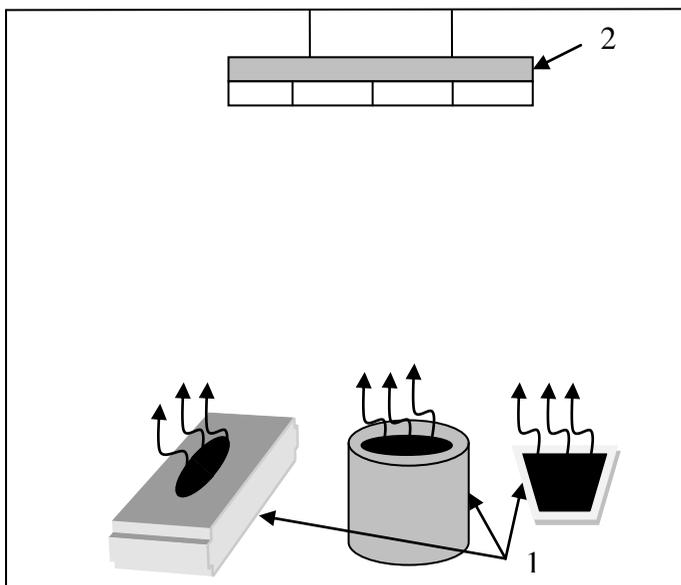


Рис. 3.1. Термический метод формирования пленок: 1) испарители металлов или сплавов; 2) нагреватель с подложками

Используются нагреватели также в виде тиглей, которые обмотаны нагревающими элементами в виде лент или проволок. Тигли изготавливаются из окислов, керамики и т.д.

Испарители для сублимированных материалов или для материалов, у которых возможно разбрызгивание, изготавливают в виде коробочек с фильерами или используют специальные устройства типа дымоходов.

При необходимости напылять пленки на большие поверхности используют испарители в виде дисков, петелек или системы вложенных колец. Иногда для этих целей используют испарение материалов из нескольких источников, расположенных на разных уровнях.

Часто используется метод дискретного испарения вещества, или метод вспышки. В этом методе на перегретый нагреватель скатываются гранулы вещества, претерпевающие мгновенное испарение.

Обычно этот способ используется для испарения разнородных материалов или для гранул, состоящих из веществ с разными давлениями паров при испарении.

Если испарение происходит в химически активной атмосфере, то оно называется реактивным (например, испарение кремния в атмосфере кислорода, $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$).

Помимо резистивного может быть индукционный нагрев (СВЧ-печи), нагрев лучом лазера, электронным лучом и т.д.

3.2. Синтез пленок с помощью электронного луча

В данном методе электронным лучом воздействуют на материал мишени, происходит перенос частиц до подложек и их осаждение. Для этого поток электронов разгоняют до энергий $5 \div 20$ кэВ (иногда в мощных установках энергия может достигать 40 кэВ). При столкновении электронов с мишенью происходит преобразование их кинетической энергии в тепловую энергию, которая идет на нагрев и испарение материала мишени. Установка для электронно-лучевого напыления пленок состоит из вакуумной камеры (давление в ней $10^{-5} \div 10^{-12}$ Торр), электронной пушки, системы фокусировки электронного луча, источника электронов, охлаждаемого испарителя и держателя с подложками (рис. 3.2).

Электронная пушка часто состоит из экранов, анода и источника электронов, в качестве которого служит вольфрамовая спираль, нагретая до высоких температур. Испускание электронов с катода происходит в процессе термоэлектронной эмиссии.

В электронной пушке формируется пучок нужной геометрии с помощью экранов и электронных линз, а электроны приобретают энергию $5 \div 20$ кэВ под влиянием разности потенциалов между анодом и катодом. Магнитное поле и электронные линзы позволяют точно сфокусировать пучок электронов на мишени (см. рис. 3.2). В ряде устройств магнитное поле позволяет существенно изменять направление движения пучка к мишени (на 90° и более). Тогда такие системы называются электронными пушками с изгибом траектории электронного луча. Это очень удобно, так как распыляемый материал не загрязняет поверхность электронной пушки.

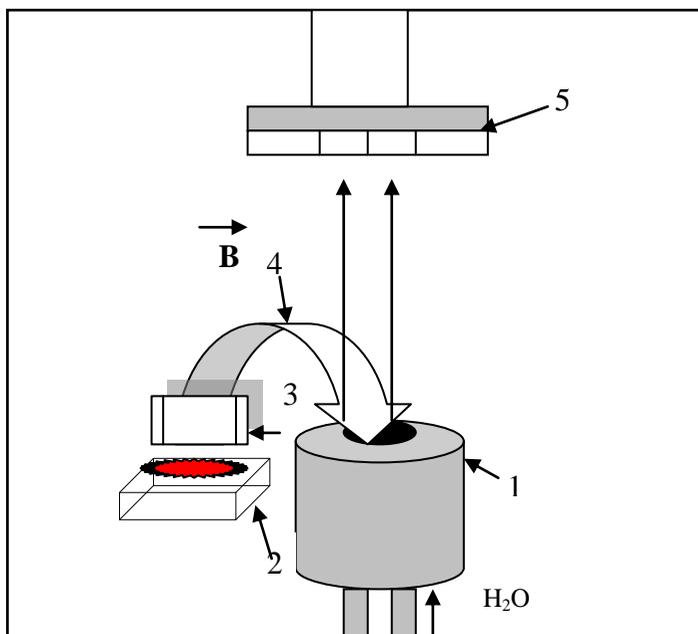


Рис. 3.2. Схема установки для электронно-лучевого напыления пленок: 1) охлаждаемый испаритель; 2) электронная пушка; 3) система фокусировки; 4) электронный луч; 5) нагреватель с подложками

Иногда электронный луч фокусируется таким образом, чтобы вещество нагревалось и испарялось только с части мишени. В этом случае капля расплавленного материала находится внутри твердотельного массива данного вещества, поэтому такой порядок работы называется режимом автотигля.

Помимо процессов напыления электронный луч используется для сварки, травления, резки и пайки материалов.

Электронно-лучевые устройства используются внутри ячеек Кнудсена в методе МЛЭ, а также часто сочетаются с другими источниками напыления материалов. Например, приготовление пленок Nb_3Sn ($T_c = 18$ К). Распыление ниобия осуществляется элек-

тронно-лучевым способом, а олово испаряется из тигля при резистивном нагреве до температур 800 – 950 °С.

Электронно-лучевые установки (ЭЛУ), мощностью 10 – 40 кВт используются для нанесения толстых пленок и покрытий, для осаждения целых гранул в виде порошков. Помимо этого ЭЛУ используются для плавки и очистки материалов. Очистка поверхности образца проводится посредством сканирования электронным лучом по ней, при этом происходит отжиг и удаление дефектов.

3.3. Осаждение пленок с помощью ионного распыления

При ионном распылении происходит бомбардировка мишени ионами и за счет упругих столкновений происходит выбивание атомов. Ионы возникают из электрического разряда в среде рабочего газа. В качестве рабочего газа наиболее часто используются аргон, криптон, неон и другие газы.

Общая схема работы ионной напылительной установки представлена на рис. 3.3. В высоковакуумной установке размещается катод-мишень, анод, нагреватель с подложками и контрольно-измерительная аппаратура. Установку предварительно откачивают до давления $10^{-5} \div 10^{-6}$ Торр. После напуска инертного газа давление становится порядка $10^{-1} \div 10^{-3}$ Торр.

На мишень подается отрицательный потенциал $0,5 \div 10$ кВ, а на анод – положительный потенциал. Загорается плазма, состоящая из электронов и ионов рабочего газа. Эти ионы начинают бомбардировать мишень. Первоначально выбиваются, адсорбированные или слабо связанные с мишенью атомы. Процесс распыления материала мишени начинается только тогда, когда энергия падающих атомов превышает пороговую энергию $E_{пор}$. Причем эта величина (при падении ионов перпендикулярно мишени) меняется от $E_{пор} \geq 4H$ при примерно равных массах иона рабочего газа m_i и атома мишени m_a , до $E_{пор} \approx 50H$, при $m_a \gg m_i$, где H – энергия связи атомов мишени. Кинетическая энергия падающих частиц, через целый каскад упругих столкновений с атомами мишени преобразуется в энергию распыленного атома. Этот процесс называется физическим ионным

распылением. Для того, чтобы распыление было эффективным, масса ионов должна быть близка к массе атомов распыляемого вещества. По этой причине, использование гелия в качестве рабочего газа для распыления большинства веществ является нецелесообразным.

Скорость распыления зависит от коэффициента распыления мишени K равному количеству распыленных атомов приходящихся на одну бомбардирующую частицу. Коэффициент K может зависеть от загрязнения мишени, ее температуры, кристаллического состояния, состава материала, от угла падения ионов на мишень, их массы и т.д.

Если на поверхности мишени присутствуют химические соединения, то в начале распыления возможно прохождение химических реакций, процессов полимеризации и внедрения загрязнений в мишень.

На рис. 3.3 представлена схема установки для приготовления пленок методом ионного распыления. Вакуумную камеру 1 установки предварительно откачивают до давления $10^{-5} \div 10^{-6}$ Торр. Производится это в следующем порядке. Первоначально камеру откачивают через байпасный клапан 6 с помощью форвакуумного насоса 5 до давления порядка $10^{-1} \div 10^{-3}$ Торр. Затем байпасный клапан закрывают, открывают диффузионный клапан 7 и начинают прогрев диффузионного насоса 9 в течение $40 \div 60$ минут. Когда он прогреет, тогда открывают высоковакуумный затвор 10 с охлаждаемой жидким азотом ловушкой и проводят откачку камеры диффузионным насосом до давления $10^{-5} \div 10^{-6}$ Торр. После этого через систему напуска аргона, показанную с правой стороны от камеры, напускают Ag до давления порядка $10^{-1} \div 10^{-3}$ Торр. Блоком питания нагревателя 4 нагревают подложки 2 до нужной температуры. Подают напряжение $2 \div 10$ кВ на мишень-катод 11 с охлаждаемым водой держателем. Загорается плазма и проводится осаждение пленки на подложки. После приготовления пленок нагреватель и установку плавно охлаждают до комнатной температуры. Напускают воздух через натекатели 3, 8 и достают полученные образцы.

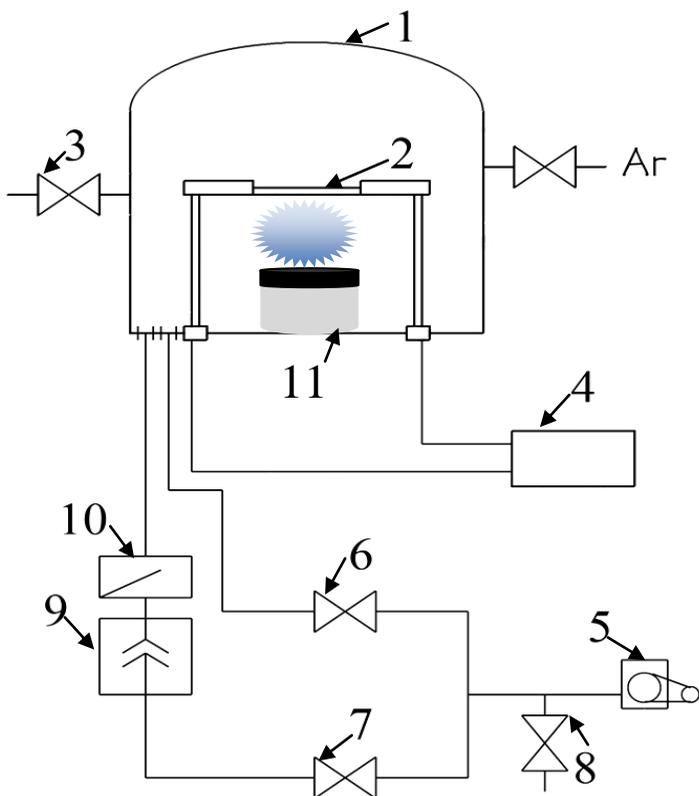


Рис. 3.3. Схема установки для приготовления пленок методом ионного распыления: 1) вакуумная камера; 2) держатель образцов с подложками; 3) натекаль воздуха (с правой стороны от камеры показана система напуска аргона); 4) блок питания нагревателя; 5) форвакуумный насос; 6) байпасный клапан; 7) диффузионный клапан; 8) натекаль воздуха для форвакуумного насоса; 9) диффузионный насос; 10) высоковакуумный затвор; 11) мишень-катод с охлаждаемым водой держателем

Для контроля за протеканием процесса осаждения пленок используются вакуумметры, измерители толщины пленок, различные анализаторы качества и состава растущей пленки.

Для большей эффективности осаждения пленок используются ионные установки с дополнительной термоэмиссией электронов в плазму над мишенью. Часто используют ионные установки с высокочастотным (порядка нескольких МГц) источником, которые позволяют распылять не только проводящие материалы, но и диэлектрики. В некоторых случаях используются установки для реактивного приготовления нитридов и оксидов в атмосфере аргона с азотом или кислородом соответственно. В последнем случае, к примеру, распыляют кремний в смеси $\text{Ar} + \text{O}_2$ для осаждения SiO или SiO_2 .

3.4. Магнетронные напылительные системы

3.4.1. Описание метода магнетронного напыления

В основе метода магнетронного напыления лежит распыление мишени в плазме в скрещенных электрических и магнитных полях в атмосфере рабочего газа, перенос выбитых атомов и осаждение их на подложках.

Общая схема реализации данного метода приведена на рис. 3.4. Магнетронная напылительная установка состоит из магнетронного распылительного узла с мишенью 3 (он показан в нижней части рисунка), нагревателя 1 с подложками 2, вакуумной камеры 7, насосов 11 и 12, блоков питания 8 и 9. Внутри вакуумной камеры располагается мишень 3 из материала, атомы которого должны образовывать пленку. В камеру напускается рабочий газ (обычно аргон Ar) до давления ~ 1 Па. После подачи на мишень отрицательного напряжения $V = 100 \div 500$ В над ней зажигается газовый разряд. Ток разряда $40 \div 200$ мА. Положительные ионы из газового разряда бомбардируют мишень и распыляют (выбивают) атомы с ее поверхности. Этот процесс характеризуется коэффициентом распыления $Y = N_p/N_o$, где N_p – число распыленных атомов мишени, N_o – число положительных ионов, бомбардирующих мишень. Величина Y сложным образом зависит от атомного номера иона и атома мишени, соотношения их масс, энергии иона и угла его падения на мишень.

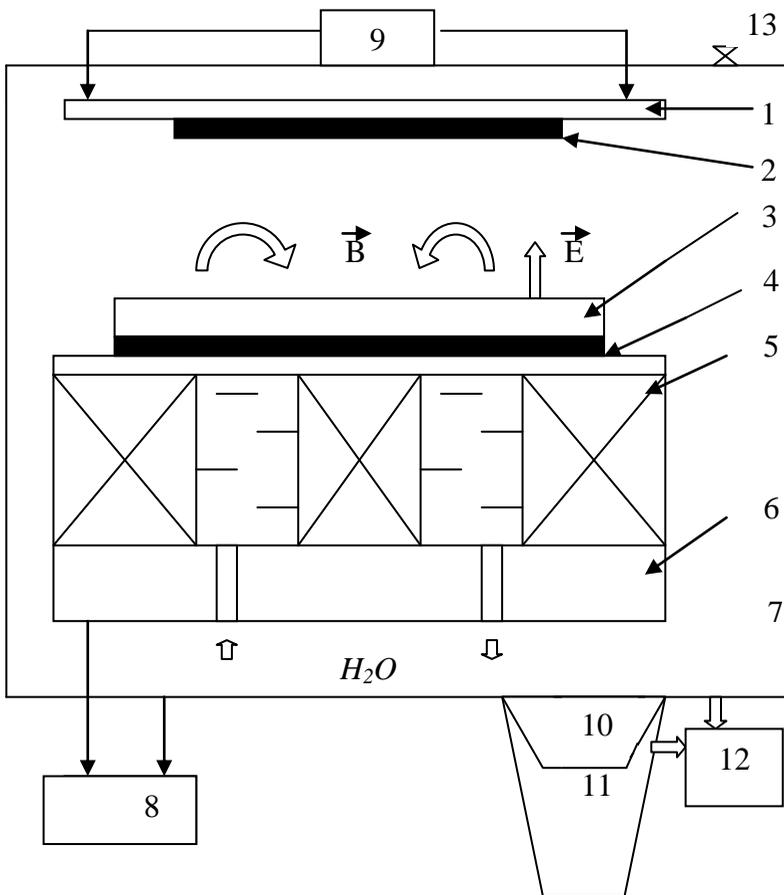


Рис. 3.4. Схематическое изображение установки для напыления пленок с помощью магнетрона на постоянном токе: 1) нагреватель; 2) подложки; 3) мишень; 4) держатель мишени; 5) магниты; 6) магнитопровод; 7) вакуумная камера; 8) блок питания магнетрона; 9) блок питания нагревателя; 10) азотная ловушка; 11) диффузионный насос; 12) форвакуумный насос; 13) натекатель

Распыленные атомы мишени осаждаются на подложки, закрепленные в нагревателе 2. Количество осажденных атомов $N_d \sim Y \cdot N_o$ и, следовательно, толщина пленки зависит как от коэффициента распыления Y , так и от количества положительных ионов N_o , бомбардирующих мишень. Очевидно, что для оптимизации процесса распыления при заданном Y необходимо увеличивать N_o . Это можно сделать либо увеличивая время распыления t , либо плотность ионного тока газового разряда j , бомбардирующего мишень, так как $N_o = jtS/e$, где S – площадь поверхности мишени, e – величина элементарного заряда. Естественно, более предпочтительно увеличивать j .

Для этого необходимо увеличить степень ионизации плазмы в газовом разряде. Достигается это с помощью наложения внешнего магнитного поля \mathbf{B} , силовые линии которого изображены на рисунке 3.4. При одновременном наложении электрического и магнитного поля электроны, скорость которых не параллельна магнитному полю, начинают двигаться по траекториям, близким к спирали. За счет этого время движения электрона в плазме разряда увеличивается, соответственно, возрастает число случаев ионизации атомов и, следовательно, степень ионизации плазмы в газовом разряде. В таком случае действие магнитного поля подобно увеличению давления рабочего газа.

Кроме того, специальный подбор пространственного распределения магнитного поля позволяет сильно уменьшить диффузию электронов из зоны разряда, и поэтому высокоионизованная часть разряда локализована вблизи катода-мишени. Такой эффект называется «эффектом магнитной ловушки». Магнитное поле создается постоянными магнитами 5 из SmCo_5 , AlNiCo и т.п., которые соединены магнитомягким материалом 6. Для того, чтобы предотвратить разогрев мишени, ее обычно охлаждают водой (см. рис.3.4) и припаивают к держателю мишени 4 легкоплавкими сплавами.

Преимущества магнетронного метода напыления заключаются в высокой скорости осаждения пленок, малой их дефектности и оптимальной плотности, близкой к плотности материала мишени. Достигается это за счет термализации распыленных атомов в среде рабочего газа на пути их до подложки.

Далее рассмотрим вопрос переноса распыляемого вещества от мишени к поверхности конденсации. При распылении с одинаковой плотностью ионного тока по всей поверхности мишени в виде диска скоростью осаждения v_o в точке, находящейся на расстоянии r от проекции центра мишени на плоскость осаждения, определяется выражением:

$$v_o = (v_p/2) \{1 + (R^2 - r^2 - D^2)/[R^2 + D^2 - r^2] + (2rD)^2\}^{1/2},$$

где v_p – скорость распыления, пропорциональная N_d , R – радиус мишени, D – расстояние мишень – подложка. Подбором этих параметров процесса напыления можно определить условия, при которых будет получена однородная по толщине пленка.

3.4.2. Магнетронные установки

Схематическое изображение установки для напыления пленок с помощью магнетрона на постоянном токе представлено в п. 3.4.1 на рис. 3.4. Основной частью такой установки является магнетронный узел. На рис. 3.4 представлен круглый планарный магнетрон с мишенью 3 в виде диска. Мишень припаивается на держатель мишени 4 легкоплавкими припоями In-Ga. Система охлаждения мишени состоит из полостей под держателем мишени, наполняемых проточной водой. На рисунке эти полости выделены штриховкой. Эта конструкция системы охлаждения обеспечивает настолько хороший теплоотвод, что при распылении составных мишеней не наблюдается плавления ее легкоплавких компонентов (Sn, Pb и т.д.). Под мишенью также располагаются постоянные магниты 5, связанные магнитомягким материалом 6. На поверхности мишени $B = 0,04 - 0,06$ Тл.

Работа на установке начинается с загрузки подложек 2 в нагреватель из тугоплавкого металла (Ta, V, Mo и т.п.) 1. В качестве подложек используются пластины или диски из Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO, стекло, металлов и т.п. После этого вакуумную камеру 7 предварительно откачивают с помощью форвакуумного насоса 12 и паромасляного насоса 11 до давления 10^{-6} Торр. Для того чтобы пары масла не попадали внутрь камеры 7, между паромасляным насосом

и камерой установлена криогенная ловушка, охлаждаемая жидким азотом. Для этих же целей иногда используют вместо паромасляного насоса криосорбционные или турбомолекулярные насосы. Затем внутрь камеры 7 напускают рабочий газ – Ar (иногда Ne, He и т.д.) до давления ~ 1 Па. На следующем этапе подается постоянный ток $0,1 \div 1$ А и над мишенью-катодом загорается разряд при напряжении $100 \div 200$ В. Осаждение материала предварительно производится на заслонку до стабилизации разряда, а затем заслонка открывается и проводится напыление пленок на подложки в течение $1 \div 3$ часов. Так как плазма локализуется вблизи поверхности мишени, то на ней формируется трек – область интенсивного распыления материала. Контроль температуры подложек осуществляется с помощью термпары или пирометра. После завершения напыления пленок образцы плавно охлаждают и извлекают из установки для дальнейших исследований.

Высокие скорости распыления повышают производительность процесса осаждения и адгезию наносимых пленок. К тому же, использование ранее разработанных методик позволяет производить напыление пленок на цилиндрические поверхности или ленточные образцы, а также проводить осаждение пленок с помощью подвижного магнетрона на подложки и ленты шириной 7 см.

Подвижные магнетроны применяются для осаждения материала на ленты, полосы, протяженные поверхности и на подложки, находящиеся в нагревателях, работающих в разных температурных режимах. Подвижный магнетрон позволяет получить однородные покрытия с высокой воспроизводимостью структурных и электрофизических характеристик. Сочетание подвижного магнетрона с планетарным движением подложек позволяет покрывать пленками большую часть поверхностей произвольной формы.

Помимо плоского дискового магнетрона можно выделить следующие типы аналогичных устройств: прямоугольный плоский магнетрон, магнетрон с фасонной мишенью, полый магнетрон (поля располагаются внутри области магнетрона и, как правило, такие магнетроны используются для изготовления нитей или лент) и т.п.

На мишень высокочастотных (ВЧ) магнетронов подается переменное напряжение с высокой частотой (для ряда промышленных установок – 13,56 МГц). На таких установках можно распылять

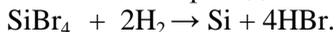
диэлектрики и полупроводники для получения защитных покрытий или для изготовления гетеропереходов.

Реактивное распыление материалов (Nb, Ti) производится в среде Ar + N₂ для того, чтобы получить пленки нитридов ниобия и титана. При распылении материала (Zn) в среде Ar + O₂ получаются оксидные пленки ZnO с высоким удельным сопротивлением до 10⁹ Ом · см.

3.5. Химические способы осаждения пленок

Осаждение пленки на подложку в процессе химических реакций, происходящих в газовой фазе в приповерхностной области подложки, называется осаждением из паровой или газовой фазы. Обычно подложка более нагрета, чем окружающее пространство, это и обеспечивает протекание химических реакций на ней. Такие реакции проходят в химическом реакторе в потоке нейтрального газа и летучих соединений. Общая схема газофазного осаждения пленок на подложки приведена на рис 3.5. Химические реакции также могут активироваться с помощью тлеющего разряда, облучения ультрафиолетом, при использовании катализаторов и т.д.

Осаждение пленки кремния из газовой фазы с помощью реакции восстановления проходит по следующей схеме:



Берется летучее соединение тетрабромидкремния, пропускается вместе с водородом при 750 ÷ 850 °С над подложкой из сапфира. Весь процесс происходит в химическом реакторе из нержавеющей стали или кварца, к которому подсоединены системы напуска и удаления летучих продуктов химических реакций. Скорость роста пленки может достигать 20 ÷ 300 нм в минуту. Таким методом осаждают не только кремний, но и другие полупроводники.

Приготовление пленки кремния из газовой фазы с помощью реакции разложения проходит по следующей схеме:



Берется летучее соединение SiH₄ в потоке гелия или азота, пропускается над подложкой при 1000 ÷ 1150 °С в химическом реакторе. Скорость осаждения порядка 1 мкм в минуту.

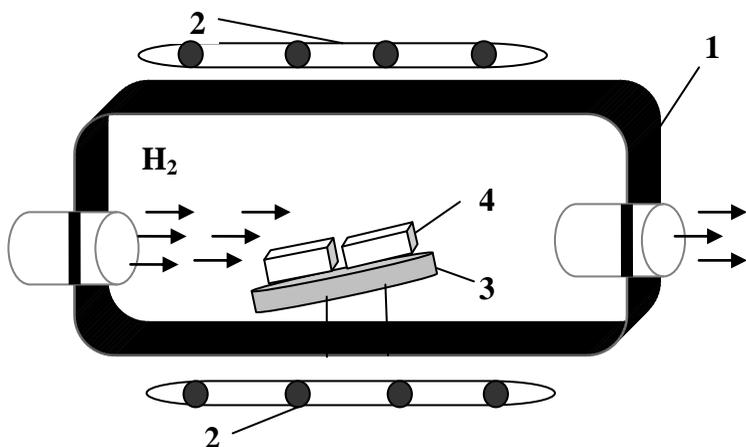


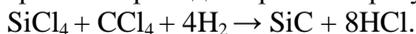
Рис. 3.5. Газофазное осаждение пленок на подложки в потоке H_2 : 1 – горизонтальный химический реактор; 2 – нагреватель камеры; 3 – держатель подложек; 4 – подложки

Осаждение пленок германия на подложку с помощью реакций диспропорционирования также проходит в химическом реакторе при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью осаждения приблизительно $40\text{ }\mu\text{m}$ в минуту:



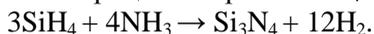
Реакция полимеризации заключается в эффекте образования полимеров из мономеров при влиянии тлеющего разряда или при воздействии света. Политетрафторэтилен получают фотохимической (под действием УФ-излучения) полимеризацией тетрафторэтилена в газовой фазе с использованием инициатора. В качестве инициатора используют смесь тетрафтордихлорацетона и трифтортрихлорацетона.

Высокотемпературный синтез из газовой фазы проводится с использованием смеси двух различных веществ, различающихся термической устойчивостью и, следовательно, разлагающихся с разной скоростью и полнотой. Например, реакция образования карбида кремния проходит при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке водорода:

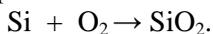


При этом образуется карбид кремния – покрытие, отличающееся особой устойчивостью к внешним воздействиям.

Пиролитическое осаждение пленки нитрида кремния осуществляется в процессе горения SiH_4 в атмосфере аммиака:



Для образования покрытий из тонких пленок оксида кремния осуществляются процессы окисления Si при повышенных температурах $700 \div 1100$ °C и не редко при высоком давлении до 2 МПа.



Плазмохимическое осаждение также проводится в химическом реакторе в газовой среде при давлении $60 \div 700$ Па при температуре примерно 240 °C в ВЧ разряде с частотой $13 \div 40$ МГц. Например:



Скорость осаждения равна приблизительно 1 мкм в час. Плазма стимулирует образование однородной оксидной пленки.

3.6. Электрохимические методы формирования пленок

3.6.1. Электролитический способ осаждения пленок

Электролитический метод формирования пленок заключается в погружении в электролит анода и катода и пропускании тока между ними. Схема такой установки представлена на рис 3.6. Электролит представляет собой раствор, расплав или раствор-расплав.

Для расчета массы M пленки, высаженной на подложке, нужно воспользоваться законом Фарадея:

$$M = k I t \alpha,$$

где k – электрохимический эквивалент ($k \sim 0,093[\text{Al}] \div 2,043[\text{Au}]$), α – коэффициент эффективности тока ($0,5 \div 1$), I – ток в цепи, t – время протекания тока. Отсюда можно оценить толщину осаждаемой пленки l :

$$l = k I t \alpha / (\rho S),$$

где ρ – плотность пленки, а S – площадь ее покрытия.

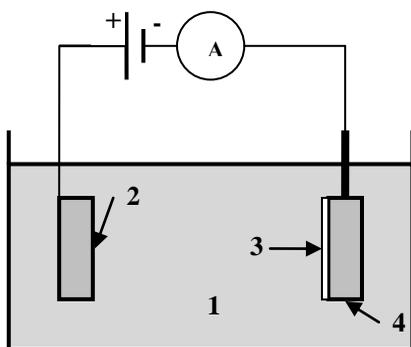


Рис. 3.6. Схема установки для электролитического осаждения пленок: 1) раствор-расплав (электролит); 2) катод; 3) подложка; 4) анод

Из 70 металлов 33 можно осаждать, для 14 из них – нет побочных реакций. Осаждение толстых покрытий называется гальванопластикой. Высаживание толстого слоя чистого металла называется рафинированием. Сплавы произвольного состава осаждаются с добавлением подходящих комплексообразующих примесей. При этом одна из реакций замедляется, а другая стимулируется.

Факторы, влияющие на осаждение: состав раствора или расплава; плотность тока; наличие дополнительных реагентов или примесей; режим протекания тока (стационарный, импульсный); кристаллографическая ориентация подложки, ее материал и структура; температура электролита; наличие загрязнений на подложке.

Электролитический метод формирования пленок часто используется для осаждения пленок тугоплавких металлов (Ta, Nb).

3.6.2. Электрофоретические покрытия

Для получения электрофоретических покрытий используются суспензии порошков с размером частиц $1 \div 7$ мкм (тонкодисперсные) и $5 \div 500$ нм (ультрадисперсные). В емкость заливается диэлектрическая органическая жидкость: этанол, метанол, ацетон,

глицерин. В жидкость загружаются суспензии необходимых порошков и погружаются анод и катод. Между катодом и анодом подается напряжение $50 \div 100$ В. Частицы электризуются и высаживаются на катоде. Для лучшей адгезии добавляют ПАВ.

Преимущества этого метода: высокая скорость, возможность получения покрытий равномерной толщины на поверхностях тел сложной формы, однородность структуры покрытий по толщине, широкий круг материалов для осаждения.

Недостаток: плохая адгезия с подложкой и необходимость дополнительной термообработки для формирования однородной пленки.

Помимо ПАВ используют стабилизаторы раствора, например, NH_4OH . Анод: платина, медь. Катод: алюминий, латунь. Для приготовления сверхпроводящей пленки Nb_3Al используются ацетон, или ацетон + изобутиловый спирт. Размер частиц 2,5 мкм, толщина покрытия 10 мкм, критическая температура после термообработки 16,5 К.

3.7. Приготовление пленок с помощью лазера

Основные виды лазеров, применяемых для приготовления пленок: эксимерные (рабочая среда – смесь благородных газов с галогенами, например, XeBr); твердотельные (рабочая среда – стекло, активированное Nd, YAG-лазеры) и CO_2 -лазеры. Твердотельные лазеры применяются также и в технологических процессах (сварка, резка, пайка), медицине, оптической локации и связи, оптоэлектронике и др. В качестве вспомогательного оборудования могут использоваться химические, полупроводниковые, электроразрядные и другие лазеры [12].

Основу установки для приготовления тонких пленок составляет один из вышеперечисленных лазеров, как это показано на рис. 3.7.

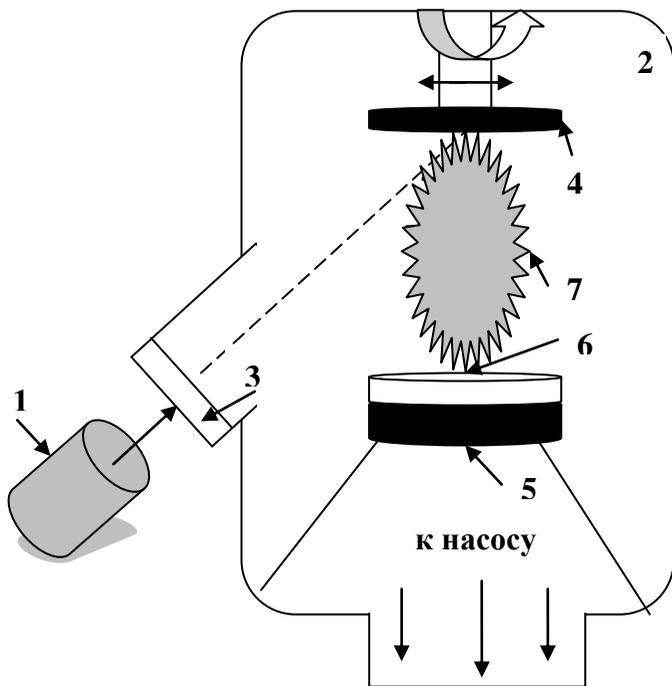


Рис. 3.7. Схематическое изображение установки для приготовления пленок с помощью лазера: 1) лазер; 2) высоковакуумная камера; 3) фокусирующая линза; 4) вращающаяся и смещающаяся мишень; 5) нагреватель подложек; 6) подложки; 7) плазменный факел, возникающий в результате испарения мишени

Он находится вне высоковакуумной установки, обеспечивающей предварительную откачку до 10^{-6} Торр. В дальнейшем подается рабочий газ до давлений $0,01 \div 0,2$ Торр. В качестве рабочего газа чаще всего используется аргон, реже – гелий или криптон. Излучение лазера поступает внутрь установки через прозрачное окно или фокусирующую линзу на мишень с распыляемым материалом. Для обеспечения равномерного распыления материала мишень чаще всего вращается или смещается. Для фиксации мишени возможно припаивание ее легкоплавкими сплавами к охлаждаемому водой

держателю. Такое охлаждение позволяет предотвратить растрескивание, плавление мишени и уменьшить количество вылетающих с нее кластеров и капелек. Для оперативного прекращения распыления используются экраны или заслонки.

При воздействии лазерного излучения образуется плазменный факел. Лазером можно распылять различные материалы и смеси (диэлектрики, металлы, полупроводники, сверхпроводники и т.д.), Материал не только распыляется, но и ионизируется в факеле.

Распыленный материал высаживается на подложки, закрепленные в нагревателе. Нагрев его может осуществляться током или с использованием вспомогательных лазеров.

При лазерном напылении условия и параметры осаждения необходимо подобрать таким образом, чтобы атомы осаждаемого веществ не разрушали растущую пленку и пароплазменный поток был практически однородным. В случае многокомпонентных сплавов нужно обеспечить стехиометрический состав пленок. В этом случае будут достигнуты требуемые параметры напыляемых пленок. Для этого также используют дополнительную термообработку уже осажденных пленок. Иногда осаждаемая пленка первоначально находится в метастабильном расплавленном состоянии, и после процесса охлаждения происходит ее кристаллизация ударным или взрывным образом. Это позволяет получать пленки высокого качества, а также минимизировать количество дислокаций в пленке, так как распространение фронтов кристаллизации происходит со скоростями, заметно превышающими скорости распространения и генерации дислокаций и дефектов.

3.8. Керамические и механические технологии

3.8.1. Керамический синтез пленок

Керамическая технология приготовления тонких пленок состоит из смешивания оксидных порошков в необходимых пропорциях, добавлении органических соединений для высаживания смеси на подложку и последующей термообработки для формирования спеченного керамического покрытия.

Первоначальные оксидные порошки состоят из однородных наноразмерных частиц. Механическим измельчением в мельницах или истиранием в лабораторных ступках получают порошки с микронным или субмикронным размером частиц. Дальнейшее измельчение частиц производится с помощью ультразвуковых диспергаторов.

Нанесение покрытий может производиться намазыванием, осаждением аэрозоля или керамической краски. Помимо оксидов часто используются керметы – смеси оксидов и металлов. Оксиды: Al_2O_3 , SiO_2 . Металлы: Ni, Cr, Fe.

Верхний слой может быть упрочнен воздействием плазмы, лазером, напылением, глазурированием, эмалью. Эмаль – стеклообразная пленка, нанесенная электрохимическим путем. Глазурь – стекловидная пленка, закрепленная отжигом.

Иногда используется технология сухого нанесения ультрадисперсных порошков с последующим прессованием или прокаткой. Отжиг производят при $T = 600 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Из-за процессов рекристаллизации мелкие кристаллы превращаются в крупные. Отдельные частицы порошка спекаются, поры практически исчезают и формируется достаточно однородное керамическое покрытие.

3.8.2. Механические методы

1. Прессование.

2. Тиснение ($100 \div 130 \text{ }^\circ\text{C}$) наносят на достаточно мягкие материалы.

3. Плакирование – нанесение на поверхность металлической подложки тонкого слоя другого металла. Осуществляется в виде горячей прокатки либо прессованием с последующим отжигом.

4. Печать – нанесение связанных органических соединений с последующей сушкой или отжигом.

5. Нанесение красок, аэрозолей, желе, гелей, растворов, расплавов, коллоидов с последующей сушкой или отжигом. Для получения однородных пленок используют центрифугу.

6. Контактная сварка – фольга или пленка приваривается к подложке проходящим током.

7. Пайка покрытия – пленка или фольга припаявается припоём к металлической подложке и прогревается паяльником или ИК излучением.

8. Прокатка – обработка металла, тонкой фольги, покрытия путем обжатия между вращающимися валиками, часто с последующим отжигом.

9. Конденсация паров на подложке в атмосферных условиях с последующей сушкой или отжигом. Отвердевание может стимулировать свет, УФ и т.д.

10. Метод золь-гель – один из распространенных методов приготовления покрытий. Золь – высокодисперсная коллоидная система с жидкой дисперсной средой. Частицы не связаны в пространственную структуру, а участвуют в броуновском движении. Гель – дисперсная студенистая система, обладающая некоторыми свойствами твердых тел – способна сохранять форму, прочность, упругость. Дисперсная фаза образует пространственную структуру – сетку. Метод заключается в нанесении золя с постепенным отвердеванием в гель и затем в твердое тело с высокой прочностью. Иногда проходит процесс коагуляции.

3.9. Модификация пленок и создание изделий из них

3.9.1. Обработка пленок

1. Очистка поверхности пленок проводится так же, как и очистка подложек, описанная в § 1.4. Также этот процесс может производиться облучением лазером в высоком вакууме. Луч лазера фокусируется в пятно диаметром $1 \div 2$ мм и перемещается по поверхности образца с помощью оптических или механических устройств. Это приводит к удалению пылинок и остаточных газов, адсорбированных на поверхности пленки. Аналогичным образом производится очистка электронным лучом.

Также очистка поверхности пленки может производиться плазмой в тлеющем разряде на ионных или магнетронных установках. Подложка с пленкой крепится на мишени, зажигается разряд и

проводится очистка плазмой. В сверхвысоком вакууме комбинирование отжига и лазерной очистки приводит к получению атомарно чистой поверхности пленки.

2. Геттерирование – создание стоков для точечных дефектов и нежелательных примесей внутри пленки или на ее поверхности. Оставшаяся часть пленки становится свободной от примесей и дефектов, что приводит к качественному улучшению ее характеристик. В основе метода – создание условий для направленной диффузии примесей к геттерам, играющим роль стоков. Геттеры могут быть созданы с помощью поля упругих напряжений. Их создают в виде дислокаций и микротрещин как на поверхности, так и в объеме пленки. Например, импульсным лазером на поверхности создают ряды мелких лунок диаметром порядка 10 мкм и глубиной до долей мкм. Последующая термообработка при $700 \div 1300$ °C приводит к образованию сетки дислокаций, на которых и высаживаются примеси и дефекты. Иногда для этих целей используют ионное или магнетронное травление.

3. Окисление, нитрирование пленки проводится для создания тонких защитных слоев на поверхности пленки. Чаще всего проводят термический отжиг в атмосфере кислорода или азота. При этом создается защитный слой порядка нескольких нанометров. Более толстые слои получаются при температурах порядка 1000 °C при повышенном давлении газов. Соединения в виде оксидов и нитридов также создаются с помощью реактивного напыления материала в атмосфере кислорода или азота, соответственно. Такой же результат достигается с помощью имплантации ионов кислорода/азота в пленку.

4. Отжиг – термообработка пленок с плавным охлаждением. Быстрое охлаждение приводит к закалке материала. При нагреве током происходит токовый отжиг. Также отжиг может проводиться индукционным нагревом, лазером, электронным лучом и т.д. Отжиг приводит к удалению остаточных газов с поверхности пленки, к ее сглаживанию и к рекристаллизации, то есть к увеличению размеров кристаллитов и уменьшению внутренних напряжений.

5. Имплантация примесей проводится с помощью облучения пленки необходимыми ионами в ускорителях с такими энергиями,

чтобы ионы внедрялись в объем пленки. Таким способом в пленку попадают примеси, создаются дефекты и в отдельных случаях происходит ионный синтез – формирование новых соединений из атомов пленки и имплантатов.

6. Травление поверхностных слоев проводится с помощью магнетронного или ионного травления, травления лазером или электронным пучком.

7. Фигурная обработка поверхности заключается в создании микрорельефа на поверхности пленки. Производится лазером, электронным лучом, испарением, термообработкой и т.д.

8. Легирование – дозированное внедрение в пленку примесей или структурных дефектов для изменения ее электронных или структурных свойств. Чаще всего осуществляется в процессе роста пленки. Также легирование осуществляется с помощью имплантации примесных ионов или посредством напыления на поверхность тонкого слоя примеси с последующим отжигом до полной диффузии примесных атомов в пленку.

3.9.2. Создание пленочных изделий

Изделия из пленок часто формируются посредством нанесения последующих слоев на исходный образец или при помощи их технологической обработки.

Маскирующие слои – пленки, образующие маски на поверхности изделия для предохранения (маскирования) части поверхности этого изделия от нежелательного воздействия (диффузии, травления).

Пассивирующие слои предохраняют поверхность пленок от химической и электрической коррозии, окисления, нитрирования, сульфатизации, гидратизации и т.д. При этом сглаживается рельеф поверхности пленки.

Буферные слои – эпитаксиальные пленки, выращенные на стандартной подложке, имеющие совершенную кристаллическую структуру и гладкость поверхности, мало отличающуюся от базовой подложки, но с другим типом решетки. Их получают с помощью молекулярно лучевой эпитаксии или другими методами. Буферный слой с подложкой иногда называют искусственной под-

ложкой, так как фактически буферный слой выступает в качестве подложечного слоя, на который осаждают пленку.

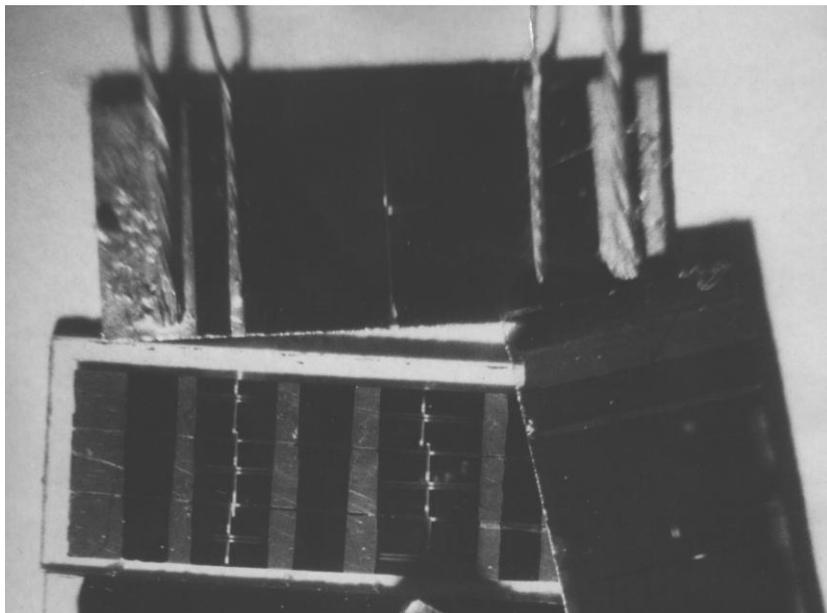


Рис. 3.8. Фотография пленок Nb_3Sn с мостиками, прорезанными лазером, напыленными контактами $Ag + In$ с подпаянными медными проводками для измерения критического тока образцов

Пайка – соединение разнородных материалов с помощью припоя и флюса. Производится микропаяльниками, лазерами, термическим нагреванием, электронным лучом. На рис. 3.8 представлена фотография пленок Nb_3Sn с мостиками, прорезанными лазером, с нанесенными контактами $Ag + In$ с подпаянными медными проводками для измерения критического тока образцов. Качество пайки было настолько высоким, что при приложении определенных усилий происходил когезионный отрыв медной проволоочки вместе с куском подложки.

Резка и скрайбирование (удаление) пленки проводится с помощью алмазного резца или круга. Эта технологическая обработка

необходима для создания мостиков, болометров из пленок и осуществляется лазером, электронным лучом или химическим травлением.

Изготовление отверстий в пленке чаще всего производится лазером (в том числе приготавливаются и фигурные отверстия), резе – алмазным сверлом, ионным или электронным пучком.

Сварка проводков с пленкой проводится в процессе пропуска электрического тока с обжимом (контактная сварка), с помощью дугowego разряда, электронным или лазерным лучом. Реже используется газопламенная, плазменная и ВЧ сварка.

Травление пленки или ее частей проводится с помощью химических соединений в виде жидкостей или паров. Например, для травления Al используется NaOH, для Au – $\text{HCl} + \text{HNO}_3$, для Cu – FeCl_3 .

Формирование изделий из пленок проводится с помощью последовательного использования ряда технологий.

3.10. Литография

Литография (в узком смысле этого слова) – способ формирования пленки необходимой геометрической формы на поверхности подложки.

Осаждение пленок через маски заданной формы, плотно прилегающие к подложке, позволяет получить пленку необходимой формы. Маски подбирают из упругих и твердых материалов. Для этого используют жесткие металлы (W, Ta, V), стекло, графит и т.п. Необходимый рисунок в маске делают механической резкой, скрайбированием, вытравливанием, прорезают с помощью лазерного луча, электронного пучка, электрической дуги. Маски из стекла готовят с помощью ультразвуковой резки или пескоструйной обработки. Для плотного контакта с маской к подложке крепится маскодержатель, который обеспечивает плоскостность маски и резкие границы пленки при ее осаждении.

Травление пленок через маски также позволяет получить на ней необходимый рисунок. Травление проводится химическими или электролитическими способами. Для этих же целей используется

травление плазмой покрытий в ионных или магнетронных установках.

Формирование рисунка фотолитографическими методами основано на использовании чувствительной к свету полимерной пленки заданной конфигурации, нанесенной на поверхность пленки. Проводится воздействие светом через фотошаблон, и изменяются свойства полимера (фоторезиста). Фотошаблон представляет собой точное изображение рисунка, который необходимо получить травлением. Фоторезист – органическое соединение, структура и растворимость которого изменяется под действием света, ультрафиолетового или рентгеновского излучения. Затем проводится проявление фоторезиста, то есть удаление его частей. После воздействия света на незакрытые фотошаблоном участки негативных резистов (ФН-11СК), они не растворяются под влиянием проявителя (ПН-1Ф) и поэтому остаются на пленке. Неэкспонированные же участки резиста стравливаются. Незакрытые фотошаблоном участки позитивных резистов (ФП-25, ФП-383), наоборот, растворяются после воздействия света под влиянием проявителя (УПФ-1Б) и поэтому удаляются с пленки, а неэкспонированные участки резиста остаются. После этого остается маска из резиста и незащищенные ее участки пленки удаляются. Затем удаляется фоторезист и получается готовое пленочное изделие нужной конфигурации.

Литография с помощью лазера осуществляется посредством создания масок, прямого скрайбирования и фотолитографии. В первом случае в маске лучом лазера прорезается рисунок нужной геометрической формы, маску крепят к подложке, а затем наносится или вытравливается на пленке нужный рисунок. Во втором случае с помощью оптикомеханических устройств непосредственно лучом лазера прорезают в пленке необходимое изображение. На рис. 3.8 представлены, мостики прорезанные лазером ИАГ с Nd. Аналогичным образом приготавливаются болометры. Для первого и второго случаев используют твердотельные или газовые лазеры импульсного или непрерывного действия. Ширина реза сфокусированного лазерного луча может не превышать $0,2 \div 1$ мкм. В последнем случае использование теневых масок, сфокусированного луча лазера, специальных фоторезистов и иммерсионных сред по-

зволяет получить линии проводников шириной менее 30 нм, разделенных одинаковыми пробелами.

Для фотолитографии критична длина волны излучения, чем она меньше, тем более высокую разрешающую способность можно достигнуть. Поэтому в последнее время интенсивно развивается УФ литография и рентгеновская литография. При использовании фотолитографии в диапазоне далекого ультрафиолетового излучения $10 \div 200$ нм (EUV) получают электронные изделия размером 22 нм. Применение рентгеновской литографии с длиной волны излучения $0,4 \div 5$ нм позволяет получить ширину линии менее 5 нм. В данном случае маска изготавливается из специального полимерного резиста (например, полиметилметакрилата – ПММА), а рисунок формируется в процессе экспонирования рентгеновского излучения через рентгеношаблон. Дальнейший технологический маршрут аналогичен последовательности действий при фотолитографии: проявление резиста, обработка пленки и удаление резиста. В установках рентгеновской литографии в качестве источников излучения служат рентгеновские трубки или источники синхротронного излучения – ускорители заряженных частиц с расположенными на них литографическими станциями.

Сканирующие ионолитография и электронолитография позволяют формировать рисунок на пленке без помощи шаблона посредством прямого управления пучком частиц с помощью компьютера. Созданные установки позволяют получить элементы размером менее 0,1 мкм, для электронолитографии экспериментально достижимое разрешение 2 нм.

Зондовая литография выполняется с помощью атомно-силового и сканирующего туннельных микроскопов (АСМ и СТМ, соответственно). В первом случае литография основана на силовом воздействии зонда (или кантилевера) на пленку. Так как поверхность кончика зонда достаточно мала, то давление настолько велико, что происходит пластическая деформация поверхности с ее повреждением или проходит скрайбирование пленки. Во втором случае разность потенциалов между зондом и пленкой оказывается достаточной для модификации поверхности пленки. Разрешение составляет порядка 1 нм.

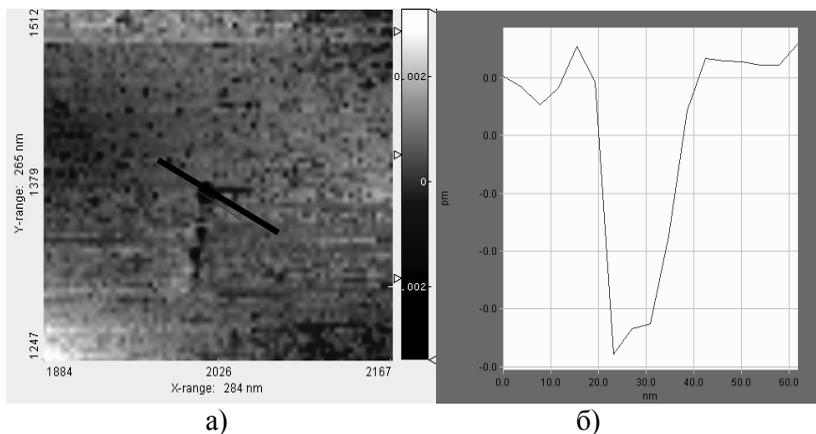


Рис. 3.9. Зондовая литография: а) изображение поверхности пленки после литографии зондом с нанотрубкой, б) изображение профиля прорези в пленки при литографии

Также с помощью СТМ было показано использование зондов с нанотрубками для проведения нанолитографии (рис. 3.9, а) – диаметр образующихся каналов 20 нм и менее (рис. 3.9, б).

Контрольные вопросы

1. В чем отличия термического метода осаждения пленок от электронно-лучевого?
2. Что такое «эффект магнитной ловушки»?
3. Каковы условия ионного распыления мишени?
4. Какие химические реакции используются для осаждения пленок из газовой фазы?
5. Назовите сходства и различия между электролитическим и электрофоретическим методом приготовления пленок.
6. Каковы условия синтеза пленок с помощью лазера?
7. Какие известны механические методы получения покрытий?
8. Какие известны технологии обработки пленок?
9. Что такое литография?

ГЛАВА 4. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ И УСТРОЙСТВА ИЗ НИХ

4.1. Пленки сверхпроводников и их формирование

4.1.1. Классификация сверхпроводников

1. Элементы: 29 элементов обладают сверхпроводящими свойствами. Критическая температура (T_c) – температура перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Максимальная критическая температура у элемента Nb в объемном состоянии 9,25 К и в виде пленки 9,81 К [13]. Температура перехода в сверхпроводящее состояние однофазных кристаллических пленок близка или выше T_c объемных материалов. Некоторые элементы становятся сверхпроводящими только в пленочном состоянии: Ca ($T_c = 4,3$ К); для Mg ($T_c = 5,5$ К). У других элементов сверхпроводящие свойства проявляются только при высоком давлении. Например, у In $T_c = 3,4$ К при давлении 6,8 ГПа. Помимо этого при пропитке микропористых материалов у некоторых элементов критическая температура становится выше. Например, у ртути в нормальном состоянии $T_c = 4,12$ К, а после пропитки ртутью цеолита, фожасита или асбеста ее критическая температура становится ~ 10 К.

2. Сверхпроводящие соединения и сплавы [14]. До открытия в 1986 г. ВТСП максимальная критическая температура наблюдалась у пленки Nb₃Ge ($T_c = 24,5$ К) с кристаллической структурой A15. Другим известным сверхпроводником со структурой A15 является Nb₃Sn ($T_c = 18,5$ К). Многоволоконный сверхпроводник на основе Nb₃Sn предлагается использовать для магнитной системы ИТЭР. Сверхпроводящие сплавы образуют и другие структуры: фаза Лавеса типа C15 ZrV₂ ($T_c = 8,8$ К). Многокомпонентные сплавы: Nb₃(Al, Ga, Ge) ($T_c \sim 21$ К). Непрерывные твердые растворы: Nb-Ti ($T_c \sim 0,4 - 10,5$ К). Тройные халькогениды на основе Mo: PbMo₃Te₄ ($T_c \sim 17$ К). Бориды: MgB₂ ($T_c \sim 39$ К). Гидриды палладия: PdH_x ($T_c \sim 17$ К). Карбосульфиды: Nb₂SC_x ($T_c \sim 5$ К). Шпинели: LiTi_{1,4}O₄ ($T_c \sim 14$ К).

3. Магнитные сверхпроводники: TmRn_4B_4 $T_c \sim 9,8$ К, а температура перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_m \sim 0,4$ К, для ErMo_6Se_8 $T_c \sim 9,8$ К, а $T_m \sim 1,1$ К.

4. Органические сверхпроводники: $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ $T_c \sim 8$ К – квазидвумерное соединение; $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ $T_c \sim 1,3$ К – квазидвумерное соединение.

5. Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП): $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $T_c \sim 92$ К. В настоящее время $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg - 1223), имеет наивысшую критическую температуру 135 К. При наложении внешнего давления 350 тысяч атмосфер T_c возрастает до 164 К. Периодически появляются предварительные (не уточненные, требующие особой проверки) сообщения о сверхпроводниках с более высокой критической температурой (например, $T_c = 200$ К (-73 °С) для вещества $\text{Sn}_6\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_y$).

6. Сверхпроводниковые наноструктуры. Фуллерены, легированные щелочными металлами: RbCsC_{60} $T_c \sim 33$ К. Нанотрубки, допированные металлами: $T_c \sim 12$ К. Нанопроволоки: Mo-Ge $T_c \sim 5,5$ К. Клатраты: $\text{Na}_x\text{Ba}_3\text{@Si-46}$ $T_c \sim 4$ К.

По проникновению магнитного поля H внутрь сверхпроводников, они делятся на сверхпроводники I и II рода. Для сверхпроводников I рода при $H \leq H_c$ поле не проникает внутрь сверхпроводника (эффект Мейснера), а при $H \geq H_c$ образец переходит в несверхпроводящее состояние, где H_c – критическое магнитное поле (Pb, Ta, Sn). Для сверхпроводников II рода магнитное поле, меньшее нижнего критического поля H_{c1} , не проникает в сверхпроводник, при $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ магнитное поле проникает в образец в виде вихрей сверхпроводящего тока, а при $H \geq H_{c2}$ образец переходит в несверхпроводящее состояние, где H_{c2} – верхнее критическое магнитное поле. Для пленочных и низкоразмерных сверхпроводников ситуация с проникновением магнитного поля сложнее из-за их малой толщины. Подробнее эти вопросы представлены в [15, 16].

4.1.2. Синтез пленок традиционных сверхпроводников

Вакуумное термическое напыление Nb ($t_{\text{исп.}} = 2100 \div 2800$ °С) производится из вольфрамовой спирали в вакууме 10^{-6} Торр, с дополнительным отжигом в течение 40 минут при 1200 °С. При отжи-

ге происходит процесс рекристаллизации, $T_c = 9,4$ К. Pb получается с помощью термического испарения из лодочки при температуре испарения $t_{\text{исп.}} = 400 \div 800$ °С, а $T_c = 7,2$ К.

Осаждение пленок ниобия проводится также электронным лучом в вакууме при давлении 10^{-6} Торр, и получается $T_c = 9,4$ К.

При ионном осаждении на подложку из сапфира при нагреве $600 \div 800$ °С получаются тройные сложные сульфиды $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, ($1,1 \leq x \leq 1,4$) с $T_c = 8,4 \div 9,5$ К.

Сэндвичи с чередующимися слоями получаются при поочередном осаждении пленок Al –SiO, при этом $T_c = 5,7$ К, а для чистого Al $T_c = 1,2$ К.

Для получения сверхпроводника Nb-Sn наносится послойно Nb-Sn-Nb-Sn (рис. 4.1.) и проводится последующий отжиг.

Гидриды палладия PdH_x с $T_c = 17$ К получаются при отжиге палладиевой подложки в атмосфере H_2 .

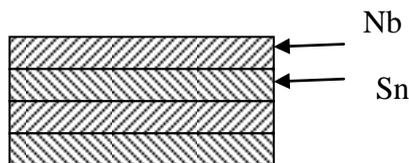


Рис. 4.1. Сверхпроводник с послойно нанесенными слоями

Нитриды NbN с $T_c = 9,7 \div 16,5$ К и ZrN с $T_c = 10,3$ К осаждаются при магнетронном реактивном распылении Nb или Zr в атмосфере Ar + N_2 .

Пленки MgB_2 с $T_c = 39$ К приготавливаются с помощью лазерного осаждения пленок.

Пленки непрерывных твердых растворов Nb-Sn-Cu с $T_c = 18$ К и V-Si-C с $T_c = 21,2$ К получаются с помощью катодного (ионного) распыления исходных материалов на подложку при температурах $900 - 1000$ °С.

Для пленок системы Pb-Cu критическая температура стабильна и равна 7,2 К для содержания свинца $0 \div 50\%$, а при росте концентрации меди до $80 \div 100\%$ спадает до 0 К.

4.2. Пленки соединений со структурой A15

С помощью магнетронного напыления пленки Nb_3Sn осаждаются из мишени Nb, в которой были вытравлены полости, заполненные расплавленным Sn (рис. 4.2 а).

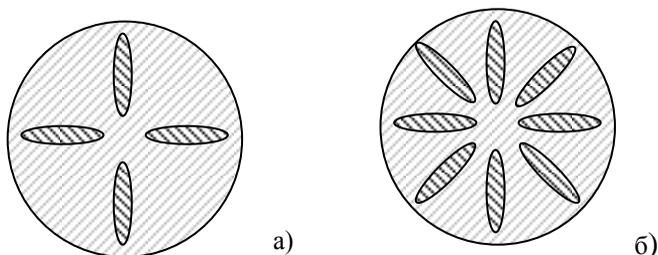


Рис. 4.2. Изображения мишеней из ниобия с полостями, заполненными оловом, для напыления с помощью магнетрона пленок Nb_3Sn : а) в обычном случае и б) из жидкого состояния

Размеры полостей подбираются таким образом, чтобы обеспечить стехиометрию на пленке. Мишень припаивается легкоплавкими припоями In-Ga к держателю мишени, который охлаждается водой [17]. Причем охлаждение мишени настолько эффективно, что при распылении олово не плавится, мишень не растрескивается и не деформируется.

Процесс производится в магнетронной установке, предварительно откачанной до $5 \cdot 10^5$ Па, при давлении Ar 15 Па, магнитной индукции над мишенью $B \sim 0,04$ Тл. Электрический режим разряда: $U = 160 - 220$ В, $I = 150 \div 400$ мА. Расстояние от мишени до подложки $d \sim 3$ см. Скорость осаждения от 0,1 до нескольких нм/сек. Подложки нагреваются до температуры $800 \div 950$ °С. В итоге получаются пленки с $T_c = 18,2$ К, с шириной сверхпроводящего перехода $\Delta T_c = 10^{-4}$ К, с плотностью критического тока в образце $j_c = (3 \div 9) \cdot 10^6$ А/см².

Формирование пленок Nb_3Sn из жидкого состояния с помощью

магнетрона проходит по описанной выше схеме, но используется мишень, показанная на рис. 4.2 б. В этом случае на подложках увеличивается количество Sn и они нагреваются таким образом, чтобы на подложках находилась жидкая фаза с избытком Sn. После этого проводится отжиг до тех пор, пока не получится стехиометрическое соотношение – Nb_3Sn , а затем охлаждают. Образуются более стабильные не текстурированные образцы, что полезно для рентгеновских исследований (можно более точно определить параметры кристаллической решетки).

Для того, чтобы можно было моделировать поведение пленок Nb_3Sn при наличии пондеромоторных сил в сверхпроводящих магнитах (для Токамака и ИТЭР), проводится изготовление пленок со структурой *A15* с разным уровнем механических напряжений. Для этого пленки Nb_3Sn осаждаются на медь. У Nb_3Sn и Cu разные коэффициенты термического расширения и при охлаждении до температур жидкого гелия возникают термические напряжения до уровня $2 \cdot 10^9$ Па. Под влиянием механических напряжений падает T_c , уменьшается j_c и увеличивается ΔT_c .

Пленка Nb_3Sn , свободная от механических напряжений, получается травлением медной подложки в азотной кислоте. В такой пленке отсутствуют внешние механические напряжения, но присутствуют микродеформации и дислокации.

По сходной методике с помощью магнетрона приготавливаются пленки соединения со структурой *A15* V_3Ga . Параметры осаждения близки к характеристикам, приведенным выше. Получаются пленки с $T_c = 14,2$ К, $j_c = (9 \div 25) \cdot 10^6$ А/см².

С помощью электрофореза получают пленки со структурой *A15* $Nb_{12}Al_3Ge$. Для этого берутся микрочастицы порошков Nb, Al, Ge с размером частиц менее 1,5 мкм, в качестве дисперсионной среды используется ацетон. Затем все это погружается в электролитическую емкость, подается напряжение 100 В и частицы осаждаются на катоде. После нанесения покрытия образцы отжигаются при температуре около 1500 °С. Получаются пленки с $T_c = 17,5$ К.

При осаждении пленок со структурой *A15* используется также газофазный метод. Для этого через химический реактор продуваются летучие соединения $NbCl_4$ и $GeCl_2$ вместе с водородом, на подложке при 500 °С осаждается Nb_3Ge , а HCl уходит с потоком H_2 :



Получаются толстые покрытия порядка $1 \div 10$ мкм соединения Nb_3Ge с $T_c = 23$ К. Но в этих пленках остаются примеси, и плохо образуется структура. Лучшие образцы Nb_3Ge с $T_c = 24,5$ К получаются с помощью катодного распыления.

4.3. Формирование пленок ВТСП

4.3.1. Синтез ВТСП слоев с помощью магнетрона

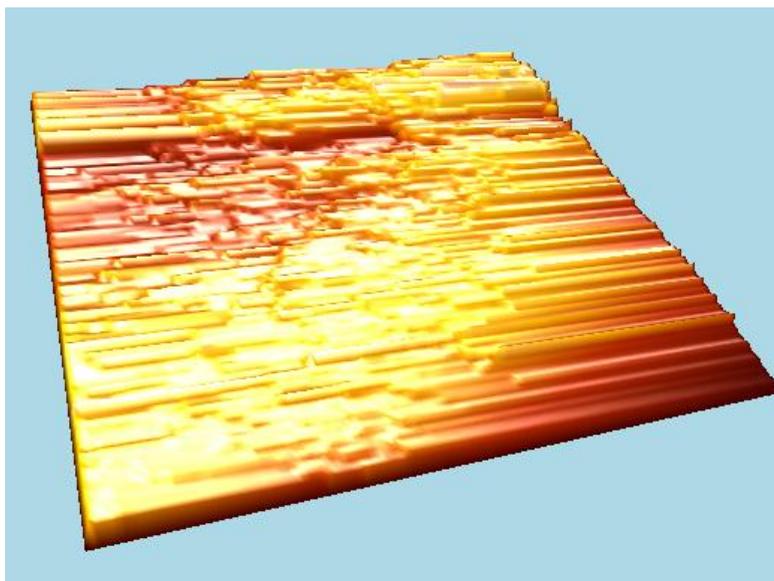


Рис. 4.3. $3d$ -изображение поверхности пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученное на СТМ. Область сканирования: $2,27 \cdot 2,27 \cdot 0,17$ мкм

Первоначально рассмотрим приготовление пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с помощью магнетрона из керамической мишени стехиометрического состава. Мишень припаивается к держателю мишени легкоплавкими сплавами In-Ga для того, чтобы не было ее перегрева и термических деформаций. Предварительно установка откачивается до давления 10^{-4} Па. Затем напускается Ar до давления 4 Па, подается

на мишень напряжение $180 \div 260$ В и зажигается плазма. Ток питания мишени $0,5 \div 0,6$ А. Осаждение пленок проходит в атмосфере аргона на подложки ZrO_2 , $SrTiO_3$, нагретые до температуры $250 \div 300$ °С. Затем они отжигаются при $700 \div 900$ °С в атмосфере кислорода или на воздухе. Их $T_c \approx 88 \div 92$ К, а плотность критического тока $j_c \approx 10^6$ А/см². На рис. 4.3 показано трехмерное изображение пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Видна кристаллическая структура с явно выраженной текстурой, средняя ширина нанокристаллитов составляет $60 \div 70$ нм. Наличие нанокристаллитов способствует созданию центров пиннинга, поэтому и критический ток находится на высоком уровне ($j_c \approx 10^6$ А/см²).

Пленки соединения Bi-Sr-Ca-Cu-O приготавливаются также с помощью магнетрона из керамической мишени состава $Bi_{2,7}Pb_2Sr_2Ca_{2,25}Cu_{3,75}O_y$. Мишень такого состава позволяет получать пленки как с фазой $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ (2212), так и с фазой $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (2223), меняя условия приготовления образцов. Свинец выступает в качестве катализатора формирования фазы 2223 и затем испаряется при последующем отжиге.

Установка предварительно откачивается до давления 10^{-4} Па. Затем напускается смесь 90% Ar + 10% O₂ до давления 1 Па. Режим горения разряда: напряжение 150 – 170 В, ток питания мишени 0,5 – 0,6 А. Напыление проводится на подложки MgO <100>, находящиеся в нагревателе на расстоянии 25 мм от мишени. Нагреватель нагревается до температуры $400 \div 560$ °С, напыление продолжается 2 ÷ 4 ч, после чего в камеру напускается кислород и нагреватель охлаждается. Затем образцы дополнительно отжигаются в камерной печи при температурах $850 \div 890$ °С, на воздухе или в потоке кислорода. Получаются практически однофазные пленки $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ с $T_c \approx 90$ К и пленки $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (с небольшой примесью фазы 2212) с $T_c \approx 113$ К (начало сверхпроводящего перехода). Размеры кристаллитов в них равны ~ 1 мкм и меняются в зависимости от условий приготовления пленок и последующего отжига. Длительный отжиг способствует рекристаллизации и формированию сравнительно крупных по размерам плоскостных кристаллитов.

4.3.2. Лазерное осаждение ВТСП и другие методы

Напыление ВТСП пленок производится с помощью разных лазеров: 1) импульсно-периодического твердотельного лазера YAG с Nd^{3+} ; 2) импульсно-периодического CO_2 лазера; 3) эксимерных лазеров ArF, KrF и XeCl. Лазерный луч в вакуумную установку поступает через специальное окно или по волноводу и фокусируется линзами на мишени. Используются спеченные керамические мишени чаще всего стехиометрического состава. Распыление производится в атмосфере инертного газа (обычно только Ar или иногда смесь Ar/ O_2). Над мишенью возникает пароплазменный факел. Напыление производится на нагретые до 400 – 800 °С подложки. Для того чтобы на подложки не осаждались капли расплава или кластеры с мишени, при ее распылении устанавливаются специальные экраны или фильтры. После приготовления пленки охлаждают и извлекают из установки. Для лучших пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ $T_c \approx 92$ K, $\Delta T_c < 1$ K, $j_c \approx 10^7$ A/cm².

Несколько слов хотелось бы сказать о методе термического осаждения пленок ВТСП. Например, используется метод реактивного термического напыления пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Y, Cu и соединение BaF₂ распыляются из трех тиглей с резистивным нагревом в вакууме. Количество материала подбирается таким образом, чтобы обеспечивался стехиометрический состав пленки на подложке. После напыления проводится отжиг в атмосфере кислорода при температуре 800 ÷ 900 °С, иногда для повышения концентрации кислорода в пленке используется озон или кислород с парами воды.

Сравнительно хорошие пленки ВТСП получают также методом импульсного термического испарения. Порошок ВТСП материала стехиометрического состава подается на раскаленную до 1100 ÷ 1200 °С нить, при этом осаждается соответствующее по составу покрытие.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии используется для осаждения пленок Bi-Sr-Ca-Cu-O. Из каждой ячейки распыляется свой элемент, а чистый озон подается непосредственно в зону подложки, нагретой до 700 °С.

Следующие химические и механические методы широко используются для получения пленок ВТСП: разложение металлоор-

ганических соединений на горячих подложках; осаждение на подложки аэрозолей растворов нитратов металлов с последующей термообработкой; нанесение материала с использованием метода золь-гель с последующим отжигом; осаждение пленок из растворов карбоксилатов с последующей термообработкой и т.д.

По керамической технологии из смеси порошков Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 и CuO готовится порошок, который предварительно отжигается в печи на воздухе при 800°C в течение 10 часов, затем полученная шихта перетирается, помещается в спирт и кисточкой наносится на подложку MgO . Проводится дополнительный кратковременный отжиг с подплавом при 890°C и затем длительный фазообразующий отжиг при 840°C в течение $12 \div 42$ часов. Получаются пленки $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ с $T_c \approx 83\text{ K}$. Затем эти образцы исследуются с помощью СТМ (рис. 4.2). На изображении видны нанокристаллиты, ширина которых меняется в диапазоне $60 \div 140\text{ nm}$ со средней шириной 100 nm .

В табл. 2 приведены характерные критические параметры некоторых пленок сверхпроводников.

Таблица 2. Сверхпроводящие свойства пленок

Материал	Критическая температура, T_c , К	Критическое магнитное поле, H_c , Тл	Критический ток, j_c , A/cm^2
Nb	9,26	0,19	
Pb	7,2	0,08	
Nb-Ti	9,7	8	4×10^5
Nb_3Sn	18,2	25	5×10^6
V_3Ga	14,3	21	10×10^6
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	92	150	4×10^7
Bi-Sr-Ca-Cu-O	115	500	7×10^7

4.4. Методы модификации сверхпроводящих пленок

1. Облучение используется для контролируемого изменения свойств, структуры и поверхности сверхпроводящих пленок посредством радиационно-стимулированной модификации материала (рис.4.4.). Облучение образцов проводится электронами и ионами на ускорителях и нейтронами и осколками деления на реакторах. Иногда материалы облучают с помощью изотопных источников излучения. Оказывается, что деградация свойств и структуры пленок зависит от типа и дозы облучения, распределения дефектов, геометрии образца и других факторов радиационного воздействия. С ростом дозы облучения для большинства пленок сверхпроводников наблюдается уменьшение T_c , j_c и H_c , рост ΔT_c и удельного электросопротивления ρ , рост дефектности образцов вплоть до разрушения и аморфизации кристаллической решетки материала [18].

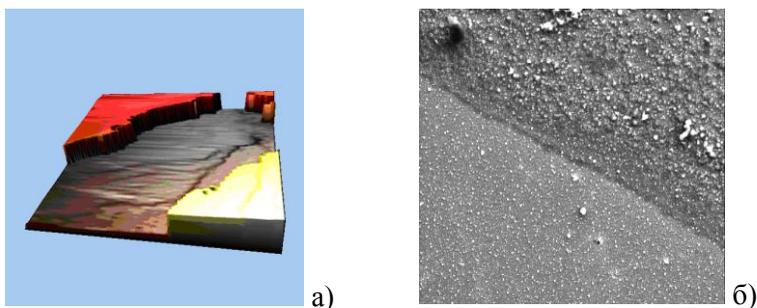


Рис. 4.4. Пленка $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, облученная до дозы $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами He^+ . Размер снимков $1,7 \cdot 1,7 \text{ мкм}$. а) СТМ-изображение области облучения – в центре снимка, б) на снимке, полученном с помощью РЭМ, область облучения слева внизу

При малых дозах облучения возможен рост критического тока за счет увеличения центров пиннинга. При облучении разупорядоченных образцов (стекло, аморфных материалов и т.п.) их характеристики могут практически не меняться, но может изменяться со-

стояние поверхности образца. Облучение поликристаллических материалов вызывает образование повреждений поверхности, разрушение и аморфизацию кристаллитов, как это представлено на рис. 4.4. На данных рисунках явно видна граница зоны облучения. Анализ профилей и снимков позволяет оценить объем повреждений и число выбитых атомов.

2. Ионная имплантация – процесс внедрения ионизированных атомов в пленку. Ионная имплантация позволяет получать некоторые сверхпроводящие соединения. Например, получают пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при имплантации ионов Y^{2+} в Y -дефицитную керамику $Y-Ba-Cu-O$ или при имплантации ионов O^+ в такую керамику, но с дефицитом кислорода. Имплантация ионов в пленку может играть как положительную роль (добавление недостающих атомов, стабилизующих примесей, рост критических характеристик), так и отрицательную роль (увеличение количества дефектов, внедрение отравляющей примеси). Отравляющая примесь приводит к ухудшению свойств материала. Для сверхпроводников отравляющая примесь (магнетики) может привести к полной деградации сверхпроводящих свойств. Имплантацию ионов производят на специальных ускорителях с малой энергией в диапазоне $10 \div 1000$ кэВ (их еще называют имплантаторами). Имплантация ионов часто проводится в сочетании с последующей тепловой обработкой для получения нужной структуры материала.

3. Термообработка. Отжиг – нагрев и выдержка пленок при нужной температуре и последующее медленное охлаждение. При отжиге осуществляются рекристаллизации и гомогенизации. Цели отжига – улучшение структуры и достижение большей однородности материала, снятие внутренних напряжений. На рис. 4.5 а приведены снимки, полученные с помощью СТМ, пленки $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$, после проведения обычного отжига. Средние поперечные размеры нанокристаллитов 100 нм. Для лучшей гомогенизации образца отжиг иногда проводится с предварительным краткосрочным подплавом. Такой отжиг позволяет получить сравнительно гладкую поверхность пленки (рис. 4.5 б).

Закалка – нагрев и выдержка пленок при нужной температуре и последующее быстрое охлаждение. Закалка, проведенная определенным образом, позволяет получить наноструктурированные

пленки, так как не проходят процессы рекристаллизации и формирования крупных кристаллитов. Закалка позволяет сохранить метастабильные фазы со структурой $A15$ в пленках Nb_3Ge , Nb_3Si , Nb_3C .

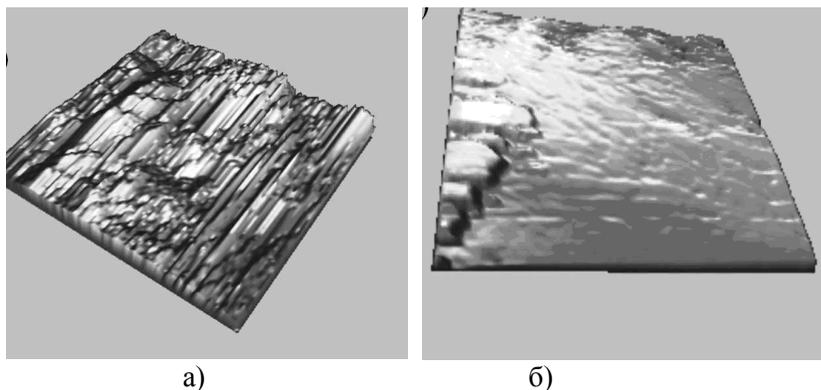


Рис. 4.5. Микрофотографии пленок $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$, полученные с помощью СТМ: а) после обычного отжига, б) после отжига с предварительным кратковременным подплавом

4.5. Обработка пленок и устройства из них

1. Напыление контактов на сверхпроводниковые пленки производится для последующей пайки проводков. Для целого ряда пленок наносятся термическим напылением в вакууме контактные покрытия из Au , Cu , Ag , а затем In – для облегчения процесса пайки медных проводков.

2. Резка и скрайбирование пленок сверхпроводников осуществляются с помощью алмазного резца или лазером. Прорезание пленки необходимо для изготовления мостиков, болометров, сверхпроводящих слабых связей и т.д. Для этих целей, например, используется лазер YAG с длиной волны $1,064$ мкм, длительностью импульса 200 нс, частотой следования $1,5$ кГц. Луч лазера дополнительно фокусируется с помощью линз, ширина реза составляет $2 \div 5$ мкм. К примеру, на одной пленке Nb_3Sn размещается до 6 мостиков с контактами и изолированными подводными проводками для изу-

чения однородности распределения T_c , ΔT_c и j_c по поверхности пленки.

3. Оксидные покрытия наносятся на пленки сверхпроводников при изготовлении туннельных переходов. Например, термически осаждается контактный слой из Al на подложку, затем напускается кислород в вакуумную камеру и образуется тонкий слой Al_2O_3 (толщиной $2 \div 8$ нм), после этого термически осаждают второй контактный слой из Pb. Таким способом получается туннельный переход Al-Pb.

4. Защитные покрытия предохраняют сверхпроводящие пленки от воздействия атмосферы, воды, химических реактивов. Например, слой YSZ (оксид циркония стабилизированный в кубической фазе оксидом иттрия) $40 \div 80$ нм толщиной защищает $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ от вредного воздействия атмосферы.

5. Буферные слои используются для эпитаксиального выращивания пленок на стандартной подложке. Например, для выращивания пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на кремниевой подложке применяются буферные слои BaF_2 или CaF_2 , выращенные методом МЛЭ.

6. Технологии приготовления сверхпроводников **2-го поколения** (*2G HTS*) состоят в использовании металлических подложек на основе Ni, Cr, Mo, защитных слоев (Al_2O_3 , CeO_2) для блокировки диффузии отравляющих примесей из подложки, буферных слоев (YSZ , CeO_2) для наращивания пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В сверхпроводниках 2-го поколения можно будет добиться для рабочих сильноточных изделий $j_c = 10^{10} \div 10^{11}$ А/м² и $H_c = 10$ Тл при температуре кипения жидкого азота [19]. Схематическое изображение сверхпроводника 2-го поколения на основе Y-Ba-Cu-O приведено на рис. 4.6. Эти сверхпроводники предназначены для использования в сильноточных криогенных линиях электропередачи, ограничителях тока, проводах для соленоидов, сверхпроводящих тоководах, переключателях, сверхпроводниковых магнитных подвесах, устройствах для измерения потерь энергии в сверхпроводящих проводах и т.п.

7. Изделия из сверхпроводников также находят широкое применение в слаботочных устройствах: системах связи, фильтрах, резонаторах, мультиплексорах, интегральных схемах, фазовращателях, СВЧ-усилителях, фотоприемниках, тепловизорах, детекторах и т.д.

Создан транзистор, полностью выполненный на ВТСП материале ($Tl_2Ba_2CaCu_2O_x$ -керамика) и получивший название “сверхпроводниковый транзистор с управляемым магнитным потоком” (SFFT).

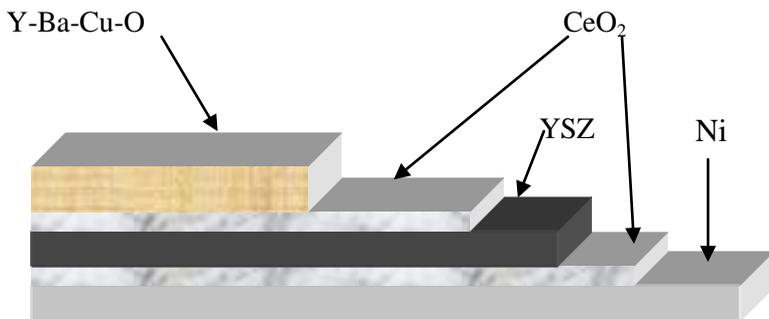


Рис. 4.6. Схематическое изображение сверхпроводника 2-го поколения на основе Y-Ba-Cu-O

8. На основе структуры с $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ активной зоной создан датчик магнитного поля с предельной чувствительностью лучше 10 пТл [20].

9. Наноструктурированные сверхпроводниковые пленки состоят из гранул или доменов нанометровых размеров или наполнены ультрадисперсными (нанодисперсными) включениями. В настоящее время исследуются также нанокомпозитные системы из металлической матрицы и сверхпроводниковых нитей размерами от 1 до 50 нм. Также получены нанообъекты проявляющие сверхпроводящие свойства: фуллерены, легированные щелочными металлами: $RbCsC_{60}$ с $T_c \sim 33$ К; нанотрубки, допированные металлами с $T_c \sim 12$ К; нанопроволоки: Mo-Ge с $T_c \sim 5,5$ К и клатраты: $Na_xBa_3@Si-46$ с $T_c \sim 4$ К.

4.6. Сверхпроводниковые приемники и датчики излучения

Приемники оптического излучения предназначены для обнаружения или измерения электромагнитного излучения и основаны на преобразовании энергии поглощенного излучения в другие ее виды: электрический сигнал, видимое оптическое изображение и т.д. Сверхпроводниковые приемники излучения – приемные устройства, основанные на изменении состояния сверхпроводника (или изделия из них) под действием излучения. Использование сверхпроводников, обладающих малым уровнем шумов, позволяет достичь высокой чувствительности приемников излучения, приближающейся к теоретическому (квантовому) пределу. Наибольшее распространение среди приемников и датчиков излучения получили сверхпроводниковые болометры и приемники на основе эффекта Джозефсона.

Одним из представителей тепловых приемников излучения является болометр – фоточувствительный прибор, действие которого основано на изменении его сопротивления при повышении температуры чувствительного элемента. Повышение температуры происходит вследствие поглощения энергии электромагнитного излучения. Поэтому тепловые болометры чувствительны к излучению достаточно широкого диапазона длин волн. Это является принципиальным отличием болометрических приемников от фотоэлектрических и фотоэлектронных приборов. Основным достоинством сверхпроводниковых болометров является малый температурный интервал перехода из нормального состояния (R имеет конечное значение) в сверхпроводящее ($R = 0$). Поэтому крутизна зависимости сопротивления от температуры (dR/dT) в сверхпроводниках значительно больше, чем у несверхпроводящих соединений.

Относительное изменение электрического сопротивления болометра $\Delta R/R = \beta \Delta T$, где β – температурный коэффициент сопротивления. Для металлов величина $\beta \approx 0,5\%$ на 1 К, для полупроводников $\beta \approx 4\%$ на 1 К, а для сверхпроводников $\beta \approx 5000\%$ на 1 К в области сверхпроводящего перехода. Это обуславливается резкостью

перехода к сверхпроводимости, и для лучших образцов ширина сверхпроводящего перехода может быть менее $\Delta T \approx 10^{-4}$ К.

Сверхпроводниковый болометр – неселективный приемник излучения, и его пороговая чувствительность P_n в основном обуславливается шумами, возникающими при контакте между болометром и охлаждающим его устройством (термостатом). Пороговая чувствительность – минимальный поток излучения, который может быть обнаружен на фоне собственных шумов. Поток излучения – мощность излучения, переносимая оптически излучением (всех присутствующих в нем частот) в единицу времени через данную поверхность. $P_n \approx (4kT^2G)^{1/2}$, где k – постоянная Больцмана, T – температура, G – коэффициент тепловой связи болометра с термостатом. Для высокочувствительных сверхпроводниковых болометров $P_n \approx 10^{-12} - 3 \cdot 10^{-15}$ Вт/Гц^{1/2}.

Постоянная времени τ – время, за которое сигнал на выходе приемника излучения нарастает до определённого уровня. В случае сверхпроводникового болометра $\tau = C/G$, где C – теплоемкость приемного элемента. Постоянная времени для быстродействующих сверхпроводниковых болометров может быть менее $10^{-5} - 10^{-10}$ с. Болометры изготавливаются из пленок сверхпроводника. Например, на пленке Bi-Sr-Ca-Cu-O с подложкой MgO с четырьмя нанесенными контактами Ag + In были вырезаны методом лазерного скрайбирования меандры площадью $1,1 \cdot 1,1$ мм², 11 периодов, ширина реза 5 мкм. Меандры вырезаются для повышения чувствительности болометра. К каждому контакту подпаяны медные проволочки. Толщина пленки 300 нм. Температура сверхпроводящего перехода 92 К. Постоянная времени для такого болометра 50 мкс, что достаточно для создания оптической системы связи и управления (ОССУ) на основе данного болометра. Эта система, базу которой составляет лазер на одном конце линии связи и фотоприемник (болометр Bi-Sr-Ca-Cu-O) – на другом конце, позволяет организовать связь для передачи потоков информации и команд управления на расстоянии в пределах прямой видимости в диапазоне оптического излучения. Фотография одного из болометров для ОССУ приведена на рис. 4.7.

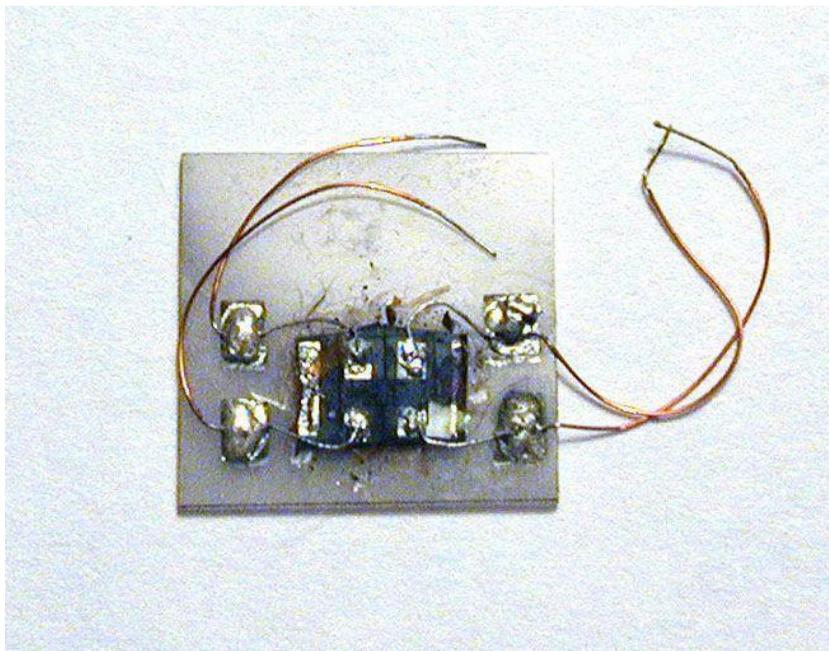


Рис. 4.7. Фотография болометра Bi-Sr-Ca-Cu-O

Сверхпроводниковые датчики высокоэнергетических частиц основаны на резком изменении сопротивления пленки (охлажденной до сверхпроводящего перехода) при выделении энергии во время прохождения этих частиц через нее.

Приемники излучения с джозефсоновскими переходами действуют на основе изменения нелинейных вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих переходов под действием излучения. Пороговая чувствительность приемников излучения на этой основе может достигать $P_{\text{п}} \approx 10^{-14} - 10^{-15}$ Вт/Гц^{1/2}.

Вышеприведенные приемники излучения используются для регистрации малых потоков излучения в спектроскопии, системах связи, биологии. В частности приемники излучения на основе эффекта Джозефсона используются для регистрации биотоков чело-

веческого мозга, для снятия магнитокардиограмм и магнитоэнцефалограмм, для регистрации сигнала в медицинских томографах.

Контрольные вопросы

1. Какие известны классы сверхпроводников?
2. В чем преимущества термического метода формирования пленок традиционных сверхпроводников?
3. С помощью каких методов приготавливаются сверхпроводники со структурой $A15$?
4. Какими методами синтезируются пленки ВТСП?
5. Каким образом модифицируются сверхпроводниковые пленки?
6. С помощью каких методов обрабатываются сверхпроводящие покрытия?
7. Какие известны основные параметры болометров?
8. Назовите области применения пленок сверхпроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология тонких пленок: Справочник в 2-х томах/ Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга – М.: Сов. радио, 1977. – 664 с. и 770 с.
2. Майсел Л. Физика тонких пленок. – М.: Мир, 1968. – 396 с.
3. Физическая энциклопедия. В 5-ти томах. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1988 – 1998 гг.
4. Курносое А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
5. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. – СПб.: Издательство «Лань», 2001. – 272 с.
6. Лойко Н.Н. Введение в молекулярно-лучевую эпитаксию. – М.: МИФИ, 2000. – 48 с.
7. Борисенко В.Е., Воробьева А.И. Нанoeлектроника. Часть 2. – Минск.: БГУИР, 2003. – 77 с.

8. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.
9. Руководство пользователя. Зондовая нанолaborатория «Интегра», СЗМ «NanoEducator». – М.: (Зеленоград). ЗАО «Нанотехнология – МДТ», 2007. – 410 с.
10. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. – М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
11. Тонкие пленки взаимная диффузия и реакции/ Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера – М.: Мир, 1982. – 576 с.
12. Менушенков А.П., Неволин В.Н.. Лазерная технология. Часть I. – М.: МИФИ, 1992. – 160 с.
13. Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов/ Под науч. ред. Е.М. Савицкого – М.: Metallurgy, 1981. – 480 с.
14. Сверхпроводящие материалы. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Козлова Н.Д. и др. – М.: Metallurgy, 1976. – 296 с.
15. Буккель В. Сверхпроводимость. – М.: Мир, 1975.– 368 с.
16. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. – М.: Наука, 2000. – 393 с.
17. Антоненко С.В., Безотосный И.Ю., Жабрев Г.И., Тимофеев А.А. Получение и исследование наносистем: Лабораторный практикум. – М.: МИФИ, 2007. – 72 с.
18. Александров А.С., Архипов В.Е., Гощицкий Б.Н., Елесин В.Ф. Влияние облучения на физические свойства перспективных сверхпроводников. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 223 с.
19. Черноплеков Н.А. //УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 716 – 722.
20. Нанотехнологии в электронике/ Под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.

Сергей Васильевич Антоненко

ТЕХНОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Учебное пособие

Редактор Н.В.Егорова

Подписано в печать 17.11.2008. Формат 60×84 1/16

Печ.л. 6,5 Уч.-изд.л. 6,5 Изд. № 4/72

Тираж 150 экз. Заказ

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)

115409, Москва, Каширское шоссе, 31

Типография издательства «Тровант»

г. Троицк Московской области