

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ПОДЛОЖЕК НА ОСАЖДАЕМЫЕ НА НИХ СЛОИ

© 2019 г. В. П. Власов¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, В. М. Каневский¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 28.02.2018 г.

Принята к публикации 02.03.2018 г.

Проведены исследования влияния электрических зарядов и электростатических полей на рост различных пленок на поверхностях диэлектрических кристаллов. Установлено, что заряд поверхности не влияет на зародышеобразование, а определяет диффузионные процессы. Отрицательный заряд поверхности способствует высокой подвижности растущих островков и образованию в итоге сплошной пленки. Анизотропия деформации рассматривается с точки зрения анизотропного распределения зарядов на островке, обусловленных действием электрического поля подложки.

DOI: 10.1134/S0023476119020322

ВВЕДЕНИЕ

В современной электронике, когда элементы имеют размеры порядка нескольких микрометров или нанометров, весьма важным моментом является подготовка поверхностей подложек. Необходимо тщательная механическая обработка поверхностей, поскольку даже небольшие дефекты могут привести к нестабильности элементов электроники. Для эпитаксиального наращивания зачастую решающую роль играет выбор кристаллов—подложек с параметрами решетки поверхности, близкими к параметрам решетки наращиваемого слоя. При большом несовпадении параметров решеток в наращиваемом слое возникают напряжения, которые при увеличении слоя приводят к образованию множественных дислокаций и нарушению ориентации с образованием поликристаллического слоя. Эти дефекты в значительной степени преодолеваются в современной технологии путем создания переходных слоев (интерфейсов). При выращивании тонких пленок в качестве подложек обычно используются диэлектрические кристаллы, стекла, высокоомные полупроводники. Как правило, поверхности таких материалов могут нести неконтролируемые заряды. Кроме того, заряды на поверхности могут быть обусловлены структурой кристалла—подложки (например, в сегнетоэлектрических кристаллах). В [1] непосредственно в электронном микроскопе наблюдались направленное смещение островков золота и их слияние с образованием общей ориентации, что невозможно объяснить малыми флуктуациями.

Влиянию электрических зарядов на поверхностях подложек и электростатических полей на рост осадков посвящено много работ, которые в основном касались роста благородных металлов (золота, платины, серебра) на поверхности (010) сколов щелочногалоидных кристаллов [2, 3]. Их результаты подробно изложены в монографии [4]. В ряде работ подложки подвергались облучению электронами или ионами, что приводило к увеличению плотности островков осаждаемых материалов. Облучение заряженными частицами, очевидно, обусловило увеличение плотности дефектов, которые и являются центрами зарождения. При этом поверхность диэлектрических материалов обязательно заряжается до потенциала катода, что также необходимо учитывать. Была установлена положительная роль электрических эффектов при эпитаксиальном росте осадков, однако не было выявлено, каким образом и на какой стадии роста эти эффекты проявляются. При росте осадков металлов и их соединений, особенно галогенидов серебра, на поверхностях скола сегнетоэлектрических кристаллов (например, триглицинсульфата (ТГС)) установлено образование сплошной пленки на поверхности “отрицательного” домена [5–7]. Стало понятно, что большой разброс данных связан с наблюдением различных стадий роста от зародышеобразования до коалесценции и образования сплошного слоя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение кристаллизующихся веществ осуществлялось методом термического напыления в

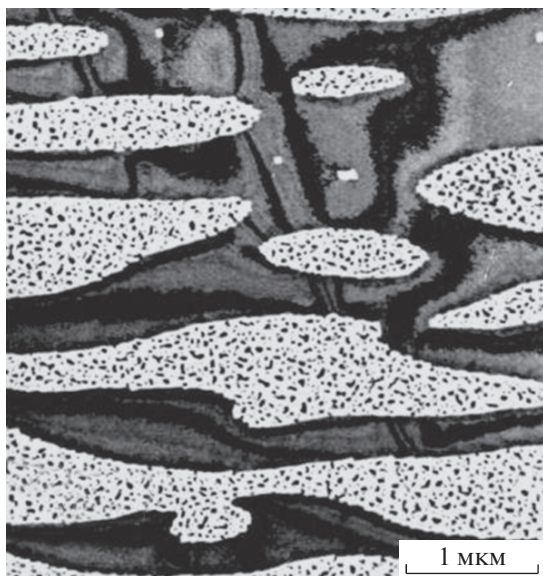


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение осадка хлористого серебра на поверхности скола (010) кристалла ТГС при $T = 293$ К и средней толщине слоя ~ 12 нм.

установке с безмасляной откачкой (вакуум не хуже 10^{-6} Па) на соответствующие подложки. Толщина слоев и скорость напыления измерялись с точностью до 2.5% кварцевыми резонансными микровесами. Исследуемые слои укреплялись углеродной пленкой толщиной до 15 нм, отделялись от подложки (путем растворения в деионизированной воде или с помощью желатина, растворяемого впоследствии в горячей воде) и просматривались в электронном микроскопе. Также ряд образцов исследовали в сканирующем зондовом микроскопе “Интегра-Прима” фирмы “NT-MDT”. Использовался метод полуконтактной топографии, с помощью которой получали изображение поверхности. Это позволило не только получить изображения нанорельефа, но и визуализировать отдельно детали объектов. В некоторых экспериментах применялся метод пьезоэлектрического отклика для выявления областей, обладающих электрическим зарядом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сведения о влиянии поверхностных зарядов на кристаллизацию на заряженных поверхностях диэлектриков можно получить только в том случае, если исключить эффекты высокотемпературной кристаллизации в процессе роста. Для этого необходимо исследовать кристаллизацию при осаждении веществ на подложки при комнатной температуре. Наиболее подходящими для этой цели являются галогениды серебра, в частности хлористое серебро, которое образует единствен-

ную ориентацию при комнатной температуре на поверхностях щелочногалоидных кристаллов. В качестве модельной подложки применялся скол (010) кристалла ТГС в сегнетоэлектрической фазе.

При средней толщине слоя $\text{AgCl} \sim 0.1$ нм на поверхности скола ТГС образуются островки, которые не различаются на поверхностях отрицательных и положительных доменов, что подтверждается статистическими исследованиями. Этот результат подтверждает тот факт, что заряд поверхности подложки не определяет зародышеобразование. Облучение подложки электронным или ионным пучком вызывает образование дефектов поверхности и соответственно увеличивает количество зародышевых центров, плотность которых достигает $10^{12}/\text{см}^2$. Значительные изменения в кристаллизации происходят при увеличении толщины слоя свыше 0.5 нм. В этом случае наблюдается значительная разница в морфологии образующихся островков на поверхностях доменов разного знака, что в итоге приводит к образованию сплошной пленки на поверхности отрицательного домена (рис. 1).

При этом возникают вопросы, каким образом поверхность влияет на кристаллизацию веществ с другим типом химической связи и проявляется ли электрический заряд поверхности несегнетоэлектрических кристаллов при осаждении на них различных веществ. Исследование кристаллизации металлов (Au, Ag, Ni, Bi) и полупроводников (соединения AlPbVI , AlPbV и др.) на поверхности (010) ТГС показало аналогичный эффект действия зарядов поверхности с той разницей, что заметное различие в кристаллизации на поверхностях доменов разного знака для указанных веществ наступает при разной толщине осаждения. Наибольший эффект достигается при эпитаксиальном росте, как это имеет место для галогенидов серебра.

В качестве механизма воздействия поверхностного заряда предполагалось наличие в осаждаемом паре некоторой доли ионов. Так, было обнаружено, что в паре осаждаемого серебра один из тысячи атомов несет отрицательный заряд. В случае катодного распыления 10% от общего распыляемого вещества являются ионами. Значительное количество ($\sim 1\%$) отрицательных ионов обнаружено в потоке пара хлористого серебра. Удаление из осаждаемого пара ионов путем пропуска его через отклоняющую систему из двух параллельных пластин, к которым прикладывалось напряжение ~ 100 В, приводило к значительным изменениям в кристаллизации на различных доменах ТГС.

Детальные исследования кристаллизации различных веществ показали, что зародышеобразование протекает независимо от заряда поверхно-

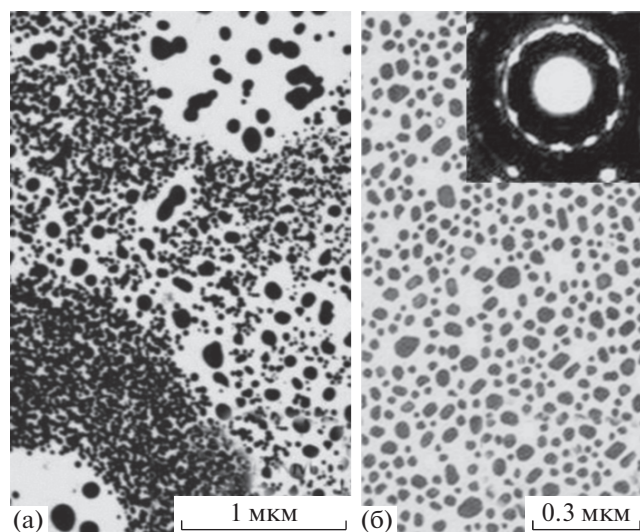


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения кристаллизации серебра на свежесколотой поверхности слюды (0001) при $T = 290$ К (а) и после незначительного нагрева скола (б). На вставке — соответствующая электронограмма.

сти и наличия зарядов в осаждаемом паре, а заряд поверхности подложки проявляется в процессе роста при достижении растущими островками определенных размеров. Эти результаты подтверждаются экспериментально кристаллизацией на других сегнетоэлектрических кристаллах (титанате бария, нитрате натрия и др.).

Электрические заряды на поверхностях диэлектрических кристаллов оказывают аналогичное влияние. Однако такие внешние заряды на диэлектриках нестабильны и проявляются только на свежесколотых поверхностях (слюды, MgO) (рис. 2а) в виде квазиомонов разного знака. При нагреве эти области заряда нивелируются (рис. 2б). В щелочногалоидных кристаллах заряды при сколе на воздухе очень быстро нейтрализуются адсорбатами, в основном парами воды. Для проведения исследований можно создать электрически активную область на поверхности диэлектрических материалов путем облучения коллимированным электронным пучком в вакууме [8–10]. В настоящей работе поверхность сапфира облучалась пучком электронов, направленным вдоль поверхности. При этом получался протяженный заряженный участок. Последующее осаждение на такую поверхность теллурида кадмия показало повышение кристаллического совершенства пленки CdTe (рис. 3). Также электрически активную поверхность сапфира можно создать за счет внедрения в нее ионов Ti^{4+} и, возможно, каких-либо других ионов [11].

Такое поведение островков в электрическом поле подложки можно объяснить следующим образом. Отрицательно заряженный наноструктурный

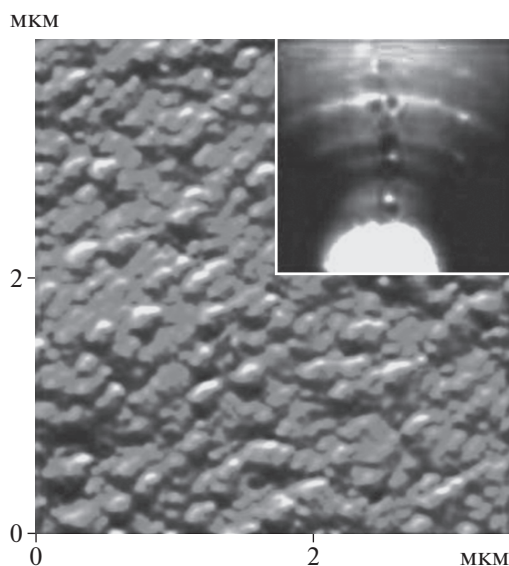


Рис. 3. АСМ-изображение пленки CdTe на облученном электронами участке поверхности подложки сапфира и соответствующая электронограмма.

на поверхности, имеющей локализованный отрицательный заряд, отталкивается от заряженного участка поверхности, вследствие чего обладает высокой степенью подвижности. Это приводит к столкновениям наноструктур, их слиянию и образованию крупных островков, которые удерживаются на поверхности силами сцепления с ней и силами, обусловленными зарядами электростатического отображения. На островок в электрическом поле действует электростатическая сила, которая компенсируется упругими силами. Во время слияния островков они ведут себя как жидкие капли. Модуль сдвига равен нулю, и напряжение, действующее на элемент замкнутой поверхности внутри таких островков, является обычным давлением (Δp). Условие равновесия принимает вид $f - \Delta p = 0$, где f — сила, действующая на единицу поверхности раздела двух сред в направлении от среды 1 (поверхности) к среде 2 (островку) в электрическом поле E . Она определяется из выражения [12]:

$$f = \{\alpha E(E_n)\}_2 + \{\alpha E(E_n)\}_1 - \{\beta E_n^2\}_2 - \{\beta E_n^2\}_1. \quad (1)$$

Индексы 1, 2 показывают, что значения берутся для той или другой из сторон поверхности; $n_{1,2}$ — единичные векторы внешних нормалей, $n_1 = -n_2$, $\alpha = \varepsilon + \frac{a_2 - a_1}{2}$, $\beta = \frac{\varepsilon + a_2}{2}$. Коэффициент a_1 физически означает приращение диэлектрической проницаемости ε , соответствующее удлинению вещества среды 2 параллельно линиям напряженности поля, в то время как a_2 определяет приращение ε для деформации по нормали к этим линиям.

Если среда 2 обладает проводимостью, а среда 1 свободным пространством, то уравнение упрощается:

$$f = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_n^2 \bar{n} = \frac{1}{2} \omega E_n \bar{n} = \frac{1}{2\epsilon_0} \omega^2 \bar{n}. \quad (2)$$

Здесь ω – заряд единицы поверхности, включающий в себя индуцированный заряд $q_{\text{инд}}$ и заряд q_1 , предварительно сообщенный островку:

$$\omega = q_{\text{инд}} + q_1 = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial \phi}{\partial n} \right|_S + q_1,$$

где $\frac{\partial \phi}{\partial n}$ – градиент потенциала вдоль нормали, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, S – поверхность островка.

Анизотропное распределение зарядов обуславливает и анизотропию деформации в островке. В общем виде решение данной задачи для реальной системы (растущие островки на заряженной поверхности кристалла–подложки) не представляется возможным в настоящее время ввиду неопределенности распределения электрического потенциала и коэффициентов α и β , которые необходимо определить как для поверхности кристалла–подложки, так и для наращиваемого островка.

В простейшем случае имеем для распределения заряда ω на поверхности сферического проводящего островка (r_1) в поле точечного заряда (q), индуцированного зарядом поверхностей:

$$\omega = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=r_1} = -\frac{q}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \times \times \frac{r_1^{n-1}}{b^{n+1}} P_n(\cos \theta) + \frac{\epsilon_0 \phi_S}{r_1}, \quad (3)$$

где b – расстояние от заряда до центра островка, $b > r$, ϕ_S – потенциал островка, $\phi_S = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1}{r_1} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{\xi} = \text{const}$, ξ – безразмерная величина, θ – полярный угол, отсчитываемый от оси, проходящей через центр сферы и заряд q . Плотность заряда максимальна при $\theta = 0, \pi$, что согласно (2) соответствует максимальной силе давления на островок в этих направлениях, т.е. он будет сплющиваться.

Таким образом, качественно представляется модель образования сплошной пленки на поверхности, обладающей отрицательным связанным или свободным зарядом.

В случае поверхности, на которой имеется положительный заряд, можно представить, что наноструктуры притягиваются к положительным зарядам и закрепляются на поверхности как за счет химической связи, так и за счет электростатических сил.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате детальных исследований влияния электрических зарядов и электростатических полей на рост различных веществ на поверхностях диэлектрических кристаллов установлено, что зародышеобразование протекает независимо от заряда поверхности и наличия зарядов в осаждаемом паре, а заряд поверхности подложки проявляется в процессе роста при достижении растущими островками определенных размеров. Отрицательный заряд поверхности способствует высокой подвижности растущих наноструктур. Предположительно, отрицательно заряженный наноструктур электростатически взаимодействует с локализованным на поверхности отрицательным зарядом, т.е. отталкивается от нее и вследствие этого обладает высокой степенью подвижности. В случае локализованного положительного заряда поверхности наноструктуры притягиваются к ней и закрепляются как за счет химической связи, так и за счет электростатических сил. Также в результате исследований установлено наличие областей зарядов на поверхностях сколов кристаллов слюды, MgO и др.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “получения исследовательских образцов” и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий” в части обсуждения модели поведения наноструктур с использованием оборудования ЦКП ИК РАН “Структурная диагностика материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Honjo G., Yagi K.* // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6. P. 576.
2. *Marcus R.B., Joyce W.B.* // Thin Solid Films. 1972. V. 10. P. 1.
3. *Esteban M.F.* // Thin Solid Films. 1973. V. 15. P. 57.
4. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Островковые металлические пленки. М.: Металлургия, 1973. 320 с.
5. *Distler G.J., Vlasov V.P.* // Thin Solid Films. 1969. V. 3. P. 333.
6. *Distler G.J., Vlasov V.P., Kanevsky V.M.* // Thin Solid Films. 1976. V. 33. P. 287.
7. *Власов В.П., Каневский В.М.* // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтр. исслед. 2002. № 10. С. 26.
8. *Snow E., Grove A., Fitzgerald D.* // Proc. IEEE. 1967. V. 55. № 7. P. 1168.
9. *Bai M., Pease F.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2004. V. 22. № 6. P. 2907.
10. *Vallayer B., Blaise G., Treheux D.* // Rev. Sci. Instrum. 1999. V. 70. № 7. P. 3102.
11. *Муслимов А.Э., Буташин А.В., Каневский В.М. и др.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 464.
12. *Стрэттон Дж.А.* Теория электромагнетизма. М.; Л.: ГИТТЛ, 1948. 540 с.