



МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ОСТРОВКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

MODELING OF PROCESS OF FORMATION OF ISLET THIN FILMS

УДК 621.793

С.Сидорова*, Л.Колесник* / Sidorova_bmstu@mail.ru, kolesnik@bmstu.ru
S.Sidorova*, L.Kolesnik*

Представлены теоретические основы и результаты моделирования процесса формирования островковых тонких пленок в вакууме. Рассмотрены возможные группы методов получения островковых тонких пленок. Показаны зависимости латеральных размеров островковых тонких пленок в вакууме от технологических параметров нанесения.

Theoretical foundations and results of the modeling of islet formation of thin films in vacuum are presented. The possible groups of methods for islet thin films are considered. The dependence of thin films lateral islet sizes on the technological parameters of deposition in vacuum is shown.

Известно, что свойства тонкой пленки отличаются от свойств массивного материала, особенно если толщина пленки очень мала. Эта "особенность" определяется спецификой структуры пленки, которая, в свою очередь, обусловлена процессами ее образования. Существует большое число методов и процессов получения тонких пленок – от прокатки до осаждения материала на подложку атом за атомом. Чаще всего используют методы осаждения [1].

Укрупненно можно выделить следующие этапы образования тонких пленок в вакууме [2]: образование зародышей; рост зародышей, образование островков; коалесценция островков; образование каналов; рост сплошной пленки. Для современной науки и техники большой интерес представляют островковые пленки, то есть несплошные тонкие покрытия, формирование которых завершили на этапе образования островков. Уникальные электронные, оптоэлектронные и другие свойства островковых тонких пленок (ОТП) связаны с тем, что их размеры во всех трех измерениях лежат в нанометровом диапазоне. Этот факт обуславливает эффект размерного квантования энергетических уровней электрона, находящегося внутри наноструктуры (островка). Поведение электрона внутри наноразмерного островка подобно его поведению внутри трехмерной потенциальной ямы [3, 8].

ОТП или островковые наноструктуры находят применение в нанoeлектронике, оптике, фотонике, их актуальность очевидна и неоспорима в связи с улучшением характеристик полученных изделий: высоким КПД, долговечностью элементов памяти, большей спектральной частотой, высоким быстродействием и, конечно, миниатюризацией приборов.

Известны два технологических подхода к созданию ОТП: "сверху-вниз" и "снизу-вверх". Технология "сверху-вниз" подразумевает организацию квантовых наноструктур при обработке макромасштабного объекта с постепенным уменьшением его размеров. Противоположный подход "снизу-вверх" состоит в том, чтобы набрать, соединить, выстроить отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру [3]. Рассмотрим возможные методы получения ОТП.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОСТРОВКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Литография позволяет формировать пленки различной топологии, обеспечивая высокую воспроизводимость результатов (как индивидуальных, так и групповых) [3, 4], но классическими методами возможно получить минимальные размеры до долей микрометра. Тем не менее, в настоящее время активно развивается

* Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана / Bauman Moscow State Technical University.



нанолитография, которая позволит получать структуры с размерами до десятков нанометров.

Использование рельефных и развитых поверхностей для формирования ОТП имеет свои достоинства и недостатки. С помощью этой группы методов можно добиться удовлетворительной воспроизводимости, причем результат в основном будет зависеть от структуры поверхности – размеров пор (для пористых материалов) или "глобул" (для фотонных кристаллов) [3].

В итоге рассмотрения классификации методов с точки зрения возможности получения минимального размера островка (до 10 нм), для подробного аналитического обзора была выбрана группа методов самоорганизации, включающая молекулярно-лучевую эпитаксию, эпитаксию из газовой фазы, дуговой разряд, термическое испарение, магнетронное распыление, ионно-лучевое травление, расплавление пленки на поверхности подложки и центрифугирование [3].

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) позволяет формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. По сравнению с другими технологиями для выращивания ОТП данный метод характеризуется в первую очередь

малыми скоростями и низкой температурой роста [3, 5, 6]. Недостатками МЛЭ можно назвать сложность и дороговизну технологий.

Существенным преимуществом метода эпитаксии из газовой фазы является высокая скорость осаждения (до 1 мкм/мин) при сохранении высокого качества пленок, в том числе и островковых [3, 4, 6], а также возможность нанесения материала на детали сложной конфигурации и большой площади. К недостаткам метода относится использование агрессивных сред и высоких температур, а выращенные слои более толстые по сравнению с полученными МЛЭ.

Для метода дугового разряда характерна практически неограниченная электрическая мощность, что дает возможность распылять тугоплавкие материалы, и высокий коэффициент ионизации испаряемых частиц, что ведет к увеличению их энергии [3, 4, 7]. К недостаткам можно отнести нестабильность полученных результатов и сложность управления потоком частиц.

Метод термического испарения в вакууме имеет следующие преимущества: удовлетворительную воспроизводимость свойств пленок за счет высокой чистоты при осаждении; хорошую адгезию к подложке, особенно при ее нагревании. Использование

It is known that the properties of thin films differ from properties of bulk materials, especially if the film thickness is very small. This "feature" is determined by the specifics of the structure of the film, which in turn depends on the processes of its formation. There are a large number of methods and processes for thin films formation, from rolling to the deposition of material on a substrate atom by atom. Most often the deposition methods are used [1].

In General, we can distinguish the following stages of thin film formation in vacuum [2]: the formation of nucleus; growth of nucleus; formation of islets; coalescence of islets; formation of channels; the growth of a continuous film. For modern science and technology, the islet films, i.e.

non-continuous thin coatings, the creation of which was completed at the stage of formation of islets, are in great interest. Unique electronic, optoelectronic, and other properties of islet thin films (ITF) are associated with the fact that their size is in the nanometer range in all three dimensions. This fact determines the effect of dimensional quantization of the energy levels of electrons inside the nanostructure (islet). The behavior of electrons inside nanoscale islet is like his behavior within three-dimensional potential well [3, 8].

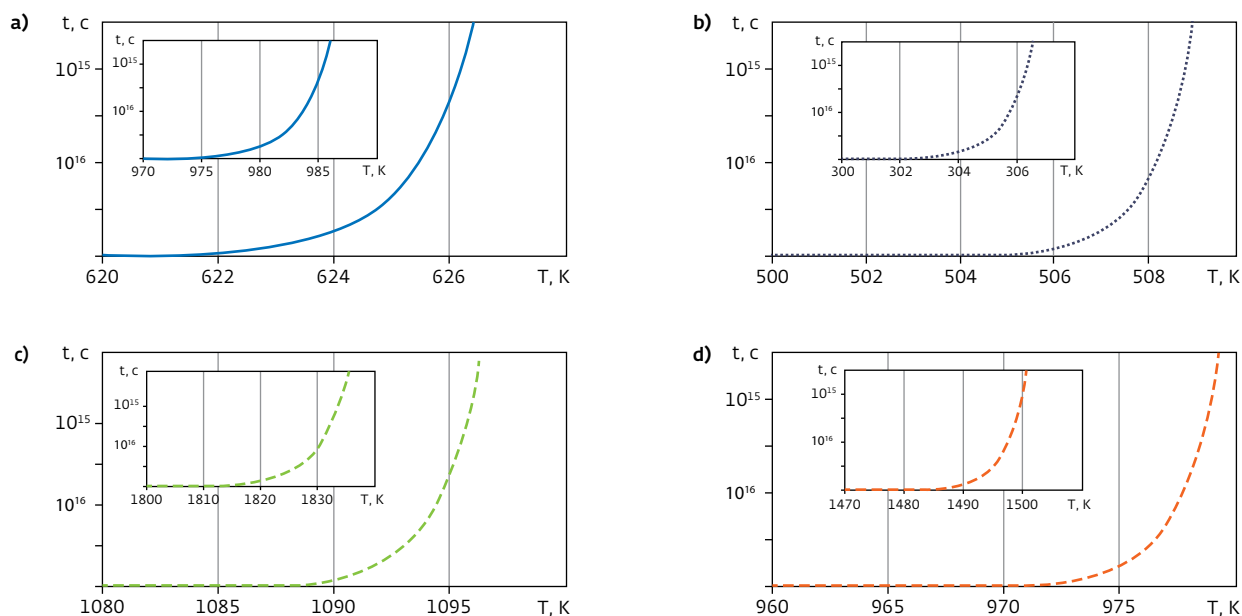
ITF or islet nanostructures are used in nano-electronics, optics, photonics. Their topicality is obvious and indisputable in connection with the improvement of the characteristics of the products obtained: high efficiency and

durability of memory devices, a greater spectral frequency, higher performance, and, of course, smaller size of the devices.

There are two technological approaches to the creation of ITF: "top-down" and "bottom-up". "Top-down" technology implies the formation of quantum nanostructures in the processing of macro-scale object with a gradual decrease in its size. The opposite approach, "bottom-up" implies to collect, to connect and to build individual atoms and molecules into an ordered structure [3]. Let's consider the possible methods of production the ITF.

METHODS OF FORMATION OF ISLET THIN FILMS

Lithography allows to form films of various topologies, providing



Взаимосвязь времени образования максимального количества зародышей критического размера и температуры подложки: 1, 1' – исходные значения ΔE_d и ΔE_a ; 2, 2' – $-\Delta E_d > \Delta E_a$; 3, 3' – $-\Delta E_d > \Delta E_a$; 4, 4' – значения энергий ΔE_d и ΔE_a увеличены
 The relationship between the time of formation of the maximum number of nuclei of critical size and substrate temperature: 1, 1' – original values of ΔE_d and ΔE_a ; 2, 2' – $-\Delta E_d > \Delta E_a$; 3, 3' – $-\Delta E_d > \Delta E_a$; 4, 4' – increased values of the energies ΔE_d and ΔE_a

магнетронного распыления обеспечивает высокую скорость осаждения. Недостатком метода является необходимость применения рабочего газа [3].

Ионно-лучевое травление позволяет получить островки высокой направленности, то есть с четкими границами, расположенными перпендику-

high reproducibility of results (both individual and group) [3, 4], but the classical methods ensure minimum dimensions to fractions of a micrometer. However, currently the nanolithography is actively developed, which will allow to obtain structures with sizes up to tens of nanometers.

The use of relief and developed surfaces for ITF formation has its advantages and disadvantages. With use of this methods, it is possible to achieve satisfactory reproducibility, and the result will mainly depend on the structure of the surface – pore size (for porous

materials) or "globules" (for photonic crystals) [3].

As a result of consideration of the classification of methods, in terms of the ability to obtain the minimum size of the islet (up to 10 nm), for a detailed analytical review the group of methods of self-organization has been chosen. It includes molecular-beam epitaxy, gas phase epitaxy, the arc discharge, thermal evaporation, magnetron sputtering, ion-beam etching, surface melting and whirling [3].

The molecular beam epitaxy (MBE) allows to create a perfect single-crystal layers of different

materials in ultrahigh vacuum conditions. In comparison with other technologies for growth of ITF this method is characterized primarily by low rate and low growth temperature [3, 5, 6]. The complexity and high cost of the technology are disadvantages of MBE

A significant advantage of the gas phase epitaxy is the high deposition rate (1 micron/min) with maintaining the high quality of the films, including the islet films [3, 4, 6], as well as the possibility of the deposition on parts of complex configuration and a large area. The



лярно подложке [3, 4]. Также существует возможность травления практически любых веществ, что позволяет использовать широкий спектр материалов. Равномерность ОТП составляет от 2 до 5%. Недостатками метода являются дорогостоящее оборудование и низкая селективность травления.

Расплавление пленки на поверхности подложки сопровождается непредсказуемостью форм и размеров островков. Недостатком метода центрифугирования коллоидного раствора металлических частиц является существенная неравномерность распределения островков по поверхности подложки. Значительное достоинство – простота реализации метода в случае наличия коллоидного раствора с частицами необходимого размера [3].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ОСТРОВКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Во всех теориях зародышеобразования в тонких пленках [1, 8] первым этапом считается столкновение молекулы пара с подложкой. Результатом столкновения могут быть три события: адсорбция и прочное закрепление молекулы на подложке; адсорбция и испарение молекулы через конечный промежуток времени; отражение молекулы от подложки, подобно свету от зеркала. В общем случае атомы падают на поверхность подложки с энергиями, значительно большими kT , где T – температура подложки. Поэтому возникает вопрос, сможет ли атом пара достаточно быстро придти в равновесие с подложкой так, чтобы смогла произойти его

адсорбция, или он отразится от подложки, не отдав ей всей запасенной энергии.

Много работ посвящено вопросам изучения и моделирования роста островковых пленок. Существует две теории образования тонких пленок, которые описывают этапы зародышеобразования. Основой для них служат капиллярная и атомная модели роста тонкой пленки [1, 8].

Для капиллярной модели скорость j_k образования зародышей вычисляется из выражения:

$$j_k = C v \exp\left(\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{sd} - \Delta G^*}{kT}\right), \quad (1)$$

где C – постоянная, учитывающая геометрические параметры; v – скорость осаждения; ΔG_{des} – свободная энергия активации десорбции; ΔG_{sd} – свободная энергия активации поверхностной диффузии адсорбированных атомов; ΔG – изменение свободной энергии при образовании критического зародыша; T – температура подложки; k – постоянная Больцмана.

Для атомной модели скорость j_A образования зародышей вычисляется из выражения:

$$j_A = C v \exp\left(\frac{(i^* + 1)E_a + E_i^* - E_d}{kT}\right), \quad (2)$$

где i^* – число атомов в критическом зародыше; E_a – энергия активации десорбции адсорбированного атома; E_i^* – энергия диссоциации критического зародыша на адсорбированные атомы; E_d – энергия активации поверхностной диффузии адсорбированных атомов. Значение размерного

disadvantages of the method include the use of aggressive media and high temperatures, and the grown layers are thicker compared with the MBE.

The arc discharge is characterized by virtually unlimited electrical power that gives the ability to sputter high-melting materials, and high coefficient of ionization of evaporated particles, which increase their energy [3, 4, 7]. The disadvantages include instability of the obtained results and the complexity of the flow control of particles.

The thermal evaporation in vacuum has the following

advantages: satisfactory reproducibility of the films properties due to the high purity during the deposition; good adhesion to the substrate, especially when it is heated. The use of magnetron sputtering provides high deposition rate. The disadvantage of this method is the necessity of use of the working gas [3].

Ion beam etching allows formation of the oriented islets, i.e. with crisp boundaries arranged perpendicular to the substrate [3, 4]. It is also possible to etch virtually any substances that allows to use a wide range of materials. The uniformity of the ITF ranges

from 2% to 5%. The disadvantages of this method are the expensive equipment and low selectivity of the etching.

The melting of the film on the surface of the substrate is attended by the unpredictability of the shapes and sizes of islets.

The disadvantage of whirling of a colloidal solution of metal particles is a significant irregularity in the distribution of islets on the surface of the substrate. The significant advantage is ease of implementation in the case of a colloidal solution with particles of the required size [3].



коэффициента для атомной модели определяется из выражения:

$$C = a_0 y N_0 \left(\frac{v}{v_1 N_0} \right)^i \quad (3)$$

где a_0 – длина диффузионного перескока адсорбированного атома (приблизительно равна постоянной решетки подложки, для расчетов выбран кремний); y – длина окружности, ограничивающая поверхность зародыша, на которую возможно поступление атомов из паровой фазы; N_0 – плотность мест, на которые могут адсорбироваться атомы; v_1 – частота десорбции адсорбированного атома.

Обе модели в общем виде описывают зависимость скорости j образования зародышей от энергетических параметров. Капиллярная модель (1) не всегда дает информацию о размерах критических зародышей и об изменении скорости зародышеобразования. Атомная модель (2) похожа на капиллярную, но в ней делается акцент на зародыши размером в несколько атомов. Авторами выбрана атомная модель роста, так как она учитывает изменение скорости образования зародышей даже при изменении размера зародыша лишь на один атом [1, 8].

Подставив (3) в (2), получаем следующее выражение для определения скорости j [шт./м²с] образования критических зародышей:

$$j = a_0 y N_0 \left(\frac{v}{v_1 N_0} \right)^i \text{vexp} \left(\frac{(i^* + 1)E_a + E_i^* - E_d}{kT} \right) \quad (4)$$

Для того чтобы определить начальное время образования островков, необходимо знать, когда подложка будет "заполнена" максимально возможным количеством [шт./м²] зародышей критического размера, которое рассчитывается по формуле:

$$N_{\max} = \sqrt{\frac{N_0 v}{v_1}} \times \exp \left(\frac{E_d}{kT} \right) \quad (5)$$

После этого этапа начинается рост островков. Таким образом, необходимо знать время t [с] образования максимального количества зародышей критического размера:

$$t = \frac{N_{\max}}{j} \quad (6)$$

В результате анализа литературных данных были выбраны значения необходимых для расчета параметров и по выражению (6) построены зависимости времени образования максимального количества зародышей критического размера от температуры подложки (см. рисунок). Число атомов в критическом зародыше для кривых 1, 2, 3, 4 – 5 шт.; для кривых 1', 2', 3', 4' – 3 шт.

Из рисунка видно, что время образования максимального количества критических зародышей очень мало ($\sim 10^{-16}$ с) и сильное влияние оказывают энергетические параметры, в том числе температура подложки.

Полученная зависимость, определяющая взаимосвязь температуры подложки и энер-

MODELING OF GROWTH PROCESS OF ISLET THIN FILMS

All theories of nucleation in thin films [1, 8] describe the first step as the collision of vapor molecules with the substrate. Three results of collision are possible: adsorption and stable fixation of molecules on a substrate; adsorption and evaporation of molecules after a finite period of time; a reflection of molecules from the substrate, like the light from the mirror. In the general case, the atoms fall on the surface of the substrate with energies, much larger kT , where T is the substrate temperature.

Therefore, the question arises whether the atom can fast enough come into equilibrium with the substrate for adsorption, or it will be reflected from the substrate not giving her the whole stored energy.

Many studies are devoted to the modeling of growth of islet films. There are two theories of the formation of thin films, which describe the stages of nucleation. The capillary and atomic models of the growth of thin films are the basis for them [1, 8].

For capillary model the rate of formation of nuclei j_K is calculated from the expression:

$$j_K = C \text{vexp} \left(\frac{\Delta G_{\text{des}} - \Delta G_{\text{sd}} - \Delta G^*}{kT} \right) \quad (1)$$

where C is a constant that takes into account the geometrical parameters; v is the deposition rate; ΔG_{des} is free activation energy of desorption; ΔG_{sd} is free activation energy of surface diffusion of adsorbed atoms; ΔG is free energy change during the formation of a critical nucleus; T is the substrate temperature; k is Boltzmann constant.

For atomic models the rate of formation of nuclei j_A is calculated from the expression:

гии активации десорбции адсорбированных атомов, рассчитана для скоростей осаждения меди на кремниевую подложку 10^{-9} кг/м²с и 10^{-5} кг/м²с. Было установлено, что при большей скорости осаждения (10^{-5} кг/м²с) для образования максимального количества зародышей критического размера достаточно температуры подложки, меньшей примерно на 100–200 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретические исследования показали, что при большей скорости осаждения для образования максимального количества зародышей критического размера достаточно меньшей температуры подложки. В дальнейшей работе планируется проведение экспериментальных исследований роста ОТП, используя полученный температурный диапазон нагрева подложки от 293 до 1273 К.

По результатам проведенного обзора методов формирования ОТП можно отметить, что наиболее выгодна с точки зрения определяющего критерия (минимальный размер) молекулярно-лучевая эпитаксия, обладающая, кроме других преимуществ, высокой воспроизводимостью. Но данный метод не является промышленным и требует больших временных затрат для реализации.

В качестве приемлемых методов с точки зрения доступности технологии выбраны термическое испарение и магнетронное распыление, обладающие широким диапазоном режимов и возможностью варьирования конструктивных

элементов, что позволит добиться требуемого результата при формировании ОТП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maissel L., Glang R. Handbook of Thin Film Technology. McGraw Hill Book Company, 1970. V. 2. 768 p.
2. Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. – Киев: Наукова думка, 1980. 240 с.
3. Панфилов Ю.В., Сидорова С.В. Методы формирования островковых наноструктур // Матер. XV Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России". – М.: ЦНИТИ Техномаш, 2009. С. 372–375.
4. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. – М.: Бином, 2008. 431 с.
5. Денисов А.Г., Кузнецов Н.А., Макаренко В.А. Оборудование для молекулярно-лучевой эпитаксии // Обзоры по электронной технике. – М., 1981.
6. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Под ред. Л. Ченга, К. Плога; пер. с англ. – М., 1989.
7. Моряков О.С. Эпионная обработка // Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. – М.: Высшая школа, 1990. Кн. 7. 128 с.
8. Сидорова С.В., Юрченко П.И. Исследование формирования островковых наноструктур в вакууме // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 5. С. 9–11.

$$j_A = C v \exp\left(\frac{(i^* + 1)E_a + E_i^* - E_d}{kT}\right) \quad (2)$$

where i^* is the number of atoms in the critical nucleus; E_a is the activation energy of desorption of adsorbed atom; E_i^* is the dissociation energy of the critical nucleus on the adsorbed atoms; E_d is the activation energy of surface diffusion of adsorbed atoms. The dimensional coefficient for an atomic model is defined from the expression:

$$C = a_0 y N_0 \left(\frac{v}{v_1 N_0}\right)^i \quad (3)$$

where a_0 is the length of diffusion jump of an adsorbed atom

(for silicon is approximately equal to the lattice constant of the substrate); y is length of the circle bounding the surface of the nucleus, which could receive atoms from the vapor phase; N_0 is the density of spots, which can adsorb atoms; v_1 is the frequency of desorption of adsorbed atom.

Both models in general describe the dependence of the rate j of formation of nuclei on the energy parameters. Capillary model (1) does not always give information about the size of the critical nuclei and the change of nucleation rate. The atomic model (2) is similar to capillary,

but it focuses on nuclei with the size of a few atoms. The authors have chosen the atomic model of growth, since it takes into account the variation of the rate of formation of nuclei, even if the size of the nucleus changes only by one atom [1, 8].

Substituting (3) into (2), we obtain the following expression for determining the rate j [pieces/m²s] of the formation of critical nuclei:

$$j = a_0 y N_0 \left(\frac{v}{v_1 N_0}\right)^i \times \exp\left(\frac{(i^* + 1)E_a + E_i^* - E_d}{kT}\right) \quad (4)$$



In order to determine the initial time of the formation of islets, we must know, when the substrate is "filled" with maximum quantity [pieces/m²] of nuclei of critical size, which is calculated by the formula:

$$N_{\max} = \sqrt{\frac{N_0 v}{v_1}} \times \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) \quad (5)$$

After this stage the growth of islets begins. Thus, it is necessary to know the time t [s] of formation of the maximum number of nuclei of critical size:

$$t = \frac{N_{\max}}{j} \quad (6)$$

Analysis of references has allowed to choose the values needed for calculating the parameters and with use of expression (6) to build the dependence of the time of formation of the maximum number of nuclei of the critical size on temperature of the substrate (see figure).

The number of atoms in a critical nucleus for curves 1, 2, 3, 4 is 5 pieces and for curves 1', 2', 3', 4' is 3 pieces.

The figure shows that the time of formation of the maximum number of critical nuclei is very small ($\sim 10^{-16}$ s) and the influence of the energy parameters, including substrate temperature is strong.

The dependence that defines the relationship between substrate temperature and the activation energy of desorption of adsorbed atoms is calculated for the speeds of copper deposition on silicon substrate of 10^{-9} kg/m²s and 10^{-5} kg/m²s. It was found that at a higher deposition rate (10^{-5} kg/m²s), the substrate temperature lower by about 100-200 K is enough for the formation of the maximum number of nuclei of critical size.

CONCLUSION

Theoretical studies have shown that at a higher deposition rate, lower

substrate temperature is sufficient for the formation of the maximum number of nuclei of critical size. In further it is planned to conduct experimental studies of the growth of the ITF, using the defined temperature range of the substrate from 293 to 1273 K.

A review of the methods of forming the ITF allows to draw a conclusion that the most advantageous from the point of view of the determinant criterion (minimal size) is molecular-beam epitaxy, which provides high reproducibility and other advantages. But it is not industrial technology and demands a lot of time for implementation.

As acceptable methods in terms of availability the thermal evaporation and magnetron sputtering are chosen. These technologies have a wide range of modes and the possibility of varying the structural elements that will allow to achieve the desired result in the formation of the ITF. ■

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА "ТЕХНОСФЕРА"



Цена 975 руб.

КОНТРОЛЬ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ СВЧ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Груздов В.В., Колковский Ю.В., Концевой Ю.А.

В книге представлено обобщение накопленного опыта по созданию методов входного и технологического контроля при разработке и производстве СВЧ транзисторов на основе широкозонных материалов, в частности, транзисторов на гетероструктурах типа AlGaIn/GaN. Рассмотрены системы отечественных и зарубежных стандартов, на основе которых проводятся разработки СВЧ транзисторов. Подробно описаны физические основы гетероструктур, описаны свойства широкозонных полупроводников, методы изготовления СВЧ транзисторов. Детально анализируется технология производства транзисторов с учетом имеющегося опыта их реального изготовления. Рассмотрены электрические, оптические, рентгеновские, электронно-микроскопические и аналитические методы, которые применяются при входном и технологическом методах контроля. Рассмотрен опыт создания в ОАО "НПП "Пульсар" СВЧ транзисторов и СВЧ блоков на их основе.

Книга будет полезна специалистам в области электроники, исследователям, инженерам-практикам и разработчикам радиоэлектронной аппаратуры.

М.: ТЕХНОСФЕРА,
2016. – 328 с.
ISBN 978-5-94836-426-1

КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ (495) 234-0110; 📠 (495) 956-3346; ✉ knigi@technosphera.ru, sales@technosphera.ru