

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ ТРАНСФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПРОВОДЯЩЕЙ МИШЕНЬЮ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

А.С. Вус

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"
Украина

Поступила в редакцию 09.09.2009

Раскрыта сущность метода трансформации ионно-плазменных потоков. Предложена феноменологическая модель формирования пленок бинарного сплава при распылении проводящей мишени ионами не газообразных веществ. На примере формирования пленок Nb и системы Nb-Sn изучено влияние кинетических и термодинамических параметров на процессы формирования одно- и двухкомпонентных пленок в рамках применяемого метода. Указан интервал энергий ($E_0 < E \leq 2E_p$, $\langle E \rangle \sim E_d$) конденсирующихся частиц, в пределах которого формируются высокостабильные однокомпонентные пленки и покрытия. Проведено сравнение механизмов конденсационно-стимулированной и радиационно-стимулированной диффузии с указанием интервалов энергии, в пределах которых преимущественно реализуется вакансионный или межузельный механизм конденсационно-стимулированной диффузии.

Ключевые слова: Метод трансформации ионно-плазменных потоков, модель формирования пленок бинарного сплава, стабильность, энергетический интервал конденсирующихся частиц, механизмы конденсационно-стимулированной диффузии, вторичные конденсационные дефекты, межузельный механизм диффузии, самоорганизация, эффект дальнего действия.

Розкрито сутність методу трансформації іонно-плазмових потоків. Запропонована феноменологічна модель формування плівок бінарного сплаву при розпиленні провідної мішені іонами не газоподібних речовин. На прикладі формування плівок Nb і системи Nb-Sn вивчений вплив кінетичних і термодинамічних параметрів на процеси формування одно- та двокомпонентних плівок у рамках застосовуваного методу. Зазначено інтервал енергій ($E_0 < E \leq 2E_p$, $\langle E \rangle \sim E_d$) часток, що конденсуються, у межах якого формуються однокомпонентні плівки й покриття. Проведено порівняння механізмів конденсаційно-стимульованої і радіаційно-стимульованої дифузії із вказівкою інтервалів енергії, у межах яких переважно реалізується вакансійний або міжвузловий механізм конденсаційно-стимульованої дифузії.

Ключові слова: Метод трансформації іонно-плазмових потоків, модель формування плівок бінарного сплаву, стабільність, енергетичний інтервал конденсованих частинок, механізми конденсаційно-стимульованої дифузії, вторинні конденсаційні дефекти, міжвузловий механізм дифузії, самоорганізація, ефект дальності.

The essence of a method for transformation of ion-plasma streams is disclosed. Phenomenological model describing a formation of binary alloy films is suggested for the case of conducting target being sputtered by ions of nongaseous matter. By example of Nb and Nb-Sn films an influence of both kinetic and thermodynamic parameters on formation of one- and two-component films are studied. The range of energies for condensing particles ($E_0 < E \leq 2E_p$, $\langle E \rangle \sim E_d$) resulting in formation of high-stable one-component films and coatings is specified. Different mechanisms of condensation-stimulated and radiation-stimulated diffusion are compared with indication of energy ranges determining a predominated implementation of vacancy or interstitial diffusion mechanisms.

Keywords: Method of transformation for ionic-plasma streams, model of formation films for binary alloy, stability, power interval of condensed particles, mechanisms of condensation-stimulated diffusions, secondary condensation defects, between-knots the diffusion mechanism, self-organizing, effect of long-range action.

ВВЕДЕНИЕ

С момента выхода первых работ, посвященных практическому формированию тонких пленок чистых металлов и сплавов при распылении металлических мишеней ускорен-

ными ионами металлов [1, 2], прошло более 20 лет, однако опубликованных работ посвященных этой теме в открытой печати крайне мало. Среди зарубежных исследователей предложенный нами метод был реализован

авторами работы [3] в варианте получения однокомпонентных пленок. В последние годы можно встретить разрозненные, эпизодические работы других авторов, посвященные явлениям самораспыления и отражения ионно-плазменных потоков при использовании вакуумно-дугового метода нанесения пленок и покрытий, см., например, [4 – 6].

Одной из задач данной работы является устранение недостатка информации о предложенном нами методе трансформации ионно-плазменных потоков и особенностей формирования с его помощью одно- и двухкомпонентных пленок в вакууме. Трансформация исходного ионно-плазменного потока происходит в результате его взаимодействия с проводящей мишенью, которая имеет определенный электрический потенциал и может находиться в магнитном поле специальной конфигурации. Метод позволяет проводить формирование пленок и покрытий в условиях сверхвысокого вакуума.

В описанном ранее устройстве [1], при распылении проводящей мишени ускоренными ионами металла, транспортировка ионов от катода вакуумного дугового устройства к мишени на расстояние $\sim 0,5$ м осуществляется с помощью плазмовода. Это существенно снижает КПД устройства.

Катоды, изготовленные из тугоплавких металлов, генерируют плазменные потоки с высокой степенью ионизации и невысоким содержанием капельной фазы (на уровне нескольких процентов). Следовательно, при получении сплава с высокой концентрацией компонента, поставляемого катодом, мишень может быть расположена напротив катода. Очевидно, что производительность распылительного устройства при этом может быть существенно повышена.

Часть настоящей работы, посвященная формированию однокомпонентных пленок, в значительной мере есть обобщение результатов, полученных автором ранее. Исследование процессов формирования двухкомпонентных пленок проведено на примере системы ниобий – олово при расположении оловянной мишени в зоне прямой ее видимости с ниобиевого катода. Выбор системы Nb-Sn обусловлен наличием сверхпроводящего соединения Nb₃Sn, а также возможностью изу-

чения процессов формирования сплава, компоненты которого сильно различаются по температуре плавления и давлению насыщенных паров. Управление структурным состоянием, фазовым составом, а в конечном итоге и свойствами одно и двухкомпонентных пленок осуществлялось заданием необходимых интервалов изменения кинетических и термодинамических параметров системы трансформации ионно-плазменных потоков.

Изучение процессов формирования пленок системы ниобий – олово было начато более 20 лет назад, однако публикаций по этой теме не было, так как начатые исследования вскоре были прерваны в связи с проведением более актуальных на тот период исследований в области высокотемпературной сверхпроводимости. Одна из разработанных нами методик в этот период решала проблему формирования стехиометрического состава металлической подсистемы ВТСП пленок при распылении многокомпонентной мишени ускоренным многокомпонентным ионным потоком [7, 8]. Основное внимание в предшествующих работах было направлено на получение фактического материала, который использовался для корректировки параметров распыляющей системы, при этом недостаточно внимания уделялось созданию последовательной модели распыления проводящей мишени ионами металлов.

МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА

При стационарном дуговом разряде в парах материала катода (*A*) на поверхность мишени (*B*) падает неизменный во времени поток вещества *A* (рис. 1). Плотность потока вещества *A* (J_A) представляет собой сумму трех компонентов потока:

$$J_A = J_{A,i} + J_{A,0} + J_{A,k}, \quad (1)$$

где *i* – ионы, 0 – нейтральные атомы, *k* – микрокапли, при отрицательном потенциале мишени электроны на нее не попадают.

Ускоренные ионы бомбардируют мишень и распыляют образованный атомами сорта *A* слой имплантации Δ , который с достаточной степенью точности можно считать равным среднему проективному пробегу бомбардирующих ионов, обладающих максимальным зарядом ($\max\langle R_p \rangle$). В процессе распыления при постоянном ускоряющем напряжении на ми-

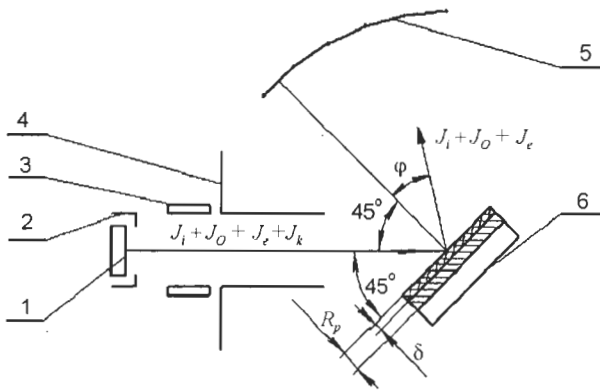


Рис. 1. Схема эксперимента. Составляющие исходного и трансформированного потока J : i – ионы; O – нейтральные атомы; k – микроапли; e – электроны. 1 – катод; 2 – электростатический экран; 3 – анод; 4 – диафрагма; 5 – подложки; 6 – мишень.

шени ($U = \text{const}$) и постоянной во времени плотности потока вещества катода ($J_A = \text{const}$), в слое внедрения происходит накопление элемента A , профиль концентрации которого стремится к своему стационарному состоянию.

Расчет концентрации имплантированных ионов, с учетом движения распыляемой поверхности мишени в предположении, что интегральный коэффициент распыления материала (S) и средний проективный пробег не зависят от состава, задается выражением [9]:

$$c(x, t) = \frac{1}{S} \int_x^{x+J_{A,i}St/n_0} g(z) dz, \quad (2)$$

где n_0 – плотность атомов мишени, t – полная длительность имплантации, $g(z)$ – нормализованный на единицу площади профиль имплантации без учета распыления.

Из (2) следует, что на поверхности мишени концентрация имплантированного вещества стремится к значению $c_f \rightarrow 1/S$ при $t \rightarrow \infty$.

Наличие многозарядных ионов и нейтральной компоненты в потоке J_A способствует образованию практически П – образного стационарного профиля концентрации имплантированной примеси за счет суперпозиции концентрационных профилей внедряющихся в мишень атомов отдачи и ионов, заряд которых изменяется от e до ne , для ниобия $n = 5$ [10]. Использование имплантации многозарядных ионов является частным случаем метода полиэнергетической ионной имплантации, который используется для создания однородного распределения примеси до оп-

ределенной глубины с последующим резким спадом концентрации до нуля [11].

Распыленные потоки атомов сорта A и B ($J_{A,S}$ и $J_{B,S}$), генерируемые слоем выхода δ , могут быть использованы для получения пленок сплава $A - B$ как постоянной так и переменной концентрации, независимо от упругости паров компонентов, образующих сплав. Наличие стационарного концентрационного профиля элемента A в имплантированном слое обуславливает постоянство во времени потоков $J_{A,S}$ и $J_{B,S}$.

При отсутствии капельной фазы, основной проблемой при получении сплава с регулируемой концентрацией является инерциальность распылительной системы, которая определяется главным образом временем выхода процесса распыления на стационарный режим при изменении ускоряющего потенциала на мишени.

Вводя вероятность выхода атомов A и B из слоя распыления, W_A и W_B соответственно, для плотности потока распыленных атомов можно записать:

$$J_{A,S} = J_{A,i} S_A W_A = J_{A,i} S_{A,p}, \quad (3)$$

$$J_{B,S} = J_{B,i} S_B W_B = J_{B,i} S_{B,p}, \quad (4)$$

где $S_{A,p}$ и $S_{B,p}$ – парциальные коэффициенты распыления компонентов A и B .

Будем считать, что ускоряющий потенциал мишени достаточно велик и что бомбардирующий ион обязательно приводит к распылению вещества, т. е.:

$$W_A + W_B = 1. \quad (5)$$

Вероятность выхода распыленных атомов прямо пропорциональна их концентрации (c) в слое выхода δ , причем коэффициенты пропорциональности равны единице из условия нормировки ($c_{A,\delta} = W_A, c_{B,\delta} = W_B$).

Интегральный коэффициент распыления вещества определится следующим образом:

$$S = \frac{J_{A,S} + J_{B,S}}{J_{A,i}} = S_A W_A + S_B W_B = S_{A,p} + S_{B,p}. \quad (6)$$

В процессе выхода на стационарный режим распыления интегральный коэффициент распыления (6) может изменяться не только при изменении концентрации компонентов, но и при возможном образовании соединения элементов A и B в слое внедрения, так как при этом изменяется сила связи атомов в решетке.

Продолжительность выхода на стационарный режим распыления зависит от процессов переноса (диффузии, сегрегации), преимущественного распыления компонентов, развитости рельефа поверхности, а также от степени заполнения единицы поверхности мишени каплями элемента A .

Предлагаемая модель получения сплава при распылении имплантированного слоя одноконтентной мишени, предполагает использование ряда упрощающих предположений:

1. Считаем мишень изотропной, имеющую бесконечную толщину.
2. Не учитываем возможность образования соединений элементов A и B , сегрегацию и зарождение новых фаз в слое имплантации.
3. Пренебрегаем скоростью диффузионного "размытия" слоя имплантации по сравнению со скоростью перемещения поверхности мишени.
4. Не учитывается развитие рельефа поверхности и преимущественное распыление компонентов
5. Микрокапли вещества A на поверхности мишени представляют собой одноконтентную часть составной мишени с некоторой эффективной толщиной.
6. Дилатационные эффекты в слое имплантации атомов элемента A в мишени отсутствуют.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАПЕЛЬНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ

ВРЕМЯ РАСПЫЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНОЙ КАПЛИ

Для простоты будем считать что микрокапли имеют форму диска. Распыление микрокапли, находящейся на поверхности мишени это процесс самораспыления вещества A . Пренебрегая процессом отражения атомов сорта A , и учитывая процессы распыления и конденсации, для капли единичной площади можно записать баланс частиц при полном ее распылении:

$$(J_{A,S} - J_A)\tau_V = \frac{\rho_A h}{\mu_A} N_0, \quad (7)$$

где τ_V – время жизни капли, ρ_A – плотность вещества A , μ_A – молярная масса вещества A , h – толщина капли, N_0 – число Авогадро.

Вводя коэффициент ионизации потока атомов A , генерируемых катодом вакуумной дуги $\gamma = J_{A,i}/J_A$, из (7), с учетом (6), получим:

$$\tau_V = \frac{\gamma h \rho_A N_0}{\mu_A J_{A,i} (\gamma S_{A,0} - 1)}, \quad (8)$$

где $S_{A,0}$ – коэффициент самораспыления вещества A .

При $U = 1$ кВ; $\langle q \rangle \approx 3e$ [10] ($\langle E \rangle = 3000$ эВ); $h \sim 10^{-4}$ см; $\gamma = 0,9$; $S_{A,0} \sim 2,2$ [12] ($S_{A,0}$ оценен по данным распыления ниобия ионами криптона), $J_i = 2,5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$ получим, что $\tau_V \sim 200$ с.

Временная зависимость установления стационарного распределения капельной фазы.

Вводя коэффициент заполнения единицы поверхности каплями (k), скорость роста коэффициента заполнения $\eta = \text{const}$, которая определяется параметрами дуговой испарительной системы и, учитывая, что $1/\tau_V$ есть скорость распыления единицы поверхности микрокапли ниобия, изменение коэффициента заполнения за время (dt) можно записать в виде:

$$dk = \left(\eta - \frac{k}{\tau_V} \right) dt \quad (9)$$

с граничными условиями:

$$\begin{cases} t = 0, \dots, k = 0 \\ t \rightarrow \infty, \dots, k \rightarrow K \end{cases}$$

где K – стационарное значение коэффициента заполнения мишени каплями.

Решая (9), находим:

$$k = \tau_V \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_V}\right) \right]. \quad (10)$$

Отсюда $K = \tau_V \eta$. Проведенное с помощью РЭМ – 200 исследование морфологии поверхности пленок ниобия, конденсированных за разные промежутки времени на алюминиевых подложках, закрепленных на поверхности мишени, при нулевом ее потенциале, дает значение скорости роста коэффициента заполнения мишени микрокаплями ниобия $\eta \sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, так что стационарное

значение коэффициента заполнения мишени каплями составляет $K \sim 0,5$ при $U = 1$ кВ.

Из (10) следует, что заполнение поверхности мишени микрокаплями, отличающееся от стационарного распределения на 0,1%, при времени жизни капли 200 с, достигается в течение примерно $1,4 \cdot 10^3$ с.

МОДЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВА С ПОСТОЯННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КОМПОНЕНТОВ ПО ТОЛЩИНЕ ПЛЕНКИ

Оценим время (t_x выхода на режим распыления, при котором концентрация элемента A в поверхностном слое будет отличаться от стационарного значения на заданную (сколь угодно малую) величину (x) при скачкообразном изменении ускоряющего потенциала на мишени, например, при его включении. При этом принимаем упрощающие предположения, приведенные выше.

Время t_x можно оценить из (2), используя конкретный вид профиля имплантации, приближенную временную зависимость выхода на режим можно определить решая систему дифференциальных уравнений, описывающих баланс частиц сорта A и B в слое имплантации единичной площади. Причем систему отсчета удобно связать с движущейся поверхностью мишени:

$$\begin{cases} \frac{dN_A}{dt} = J_A - J_{A,S} - J_{A,R} \\ \frac{dN_B}{dt} = J_{B,Q} - J_{B,S} \end{cases}, \quad (11)$$

где $\frac{dN_A}{dt}$ и $\frac{dN_B}{dt}$ скорости изменения числа частиц сорта A и B в слое внедрения единичной площади, $J_{A,R}$ – плотность потока отраженных частиц сорта A от поверхности мишени, $J_{B,Q}$ – плотность “квазипотока” атомов матрицы в слой имплантации, определяемый скоростью перемещения внутренней границы измененного слоя $v(\Delta)$.

Нас будут интересовать малые отклонения от стационарного состояния процесса распыления. Функции, описывающие мгновенные значения конкретных величин в слое имплантации, и одноименные функции, усредненные по объему этого слоя, имеют общие вре-

менные асимптоты. Учитывая (3) и (4), из (11) получим:

$$\begin{cases} \left\langle \frac{dN_A}{dt} \right\rangle = J_A - J_{A,R} - J_{A,i} S_A \langle W_A \rangle \\ \left\langle \frac{dN_B}{dt} \right\rangle = \langle n_{B,v} \rangle v(\Delta) - J_{A,i} S_B \langle W_B \rangle \end{cases}. \quad (12)$$

Выразим $\langle W_A \rangle$ через число частиц сорта A в слое внедрения и общее число частиц (N) в

этом слое:
$$\langle W_A \rangle \approx \frac{\langle N_A \rangle}{\langle N \rangle}. \quad (13)$$

Полагая, что $\langle N \rangle \approx \text{const}$, получим вместо системы (12) независимые дифференциальные уравнения. Опуская знаки усреднения, запишем:

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{1-\chi}{\gamma} J_{A,i} - \frac{N_A}{N} S_A J_{A,i}, \quad (14)$$

где $\chi = J_{A,r}/J_{A,i}$ – коэффициент отражения падающего потока атомов на мишень.

Решая (14) с граничными условиями

$$\begin{cases} t = 0, \dots N_A = 0 \\ t \rightarrow \infty, \dots N_A \rightarrow N_A^* \end{cases} \quad (15)$$

находим:

$$N_A = \frac{1-\chi}{\gamma S_A} N \left[1 - \exp\left(-\frac{S_A J_{A,i}}{N} t\right) \right]. \quad (16)$$

Стационарная доза внедренных атомов сорта A на единичной площади мишени определится выражением:

$$N_A^* = \frac{1-\chi}{\gamma S_A} N. \quad (17)$$

Оценим время выхода на режим распыления, при котором $x = 0,999$, для следующих экспериментальных данных по распылению оловянной мишени ускоренными ионами ниобия: $J_i = 2,5 \cdot 10^1 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $U = 1000$ В; $\langle q \rangle \approx 3|e|$, $R_p = 2,8$ нм [13]; $S_{Nb} \sim 2,2$, $\mu_{Sn} = 119$ г/моль, $\rho_{Sn} = 7,3$ г/см³. Из (16), без учета процесса ототражения ионного потока, получим что $t(x) \sim 1,3$ с.

В условиях стационарного распыления из (12) получим:

$$\begin{cases} 0 = J_A - J_{A,R} - J_{A,i} S_A c_{A,\delta} \\ 0 = \langle n_{B,\Delta} \rangle v(\Delta) - J_{A,i} S_B c_{B,\delta} \end{cases}, \quad (18)$$

где $c_{A,\delta}$ и $c_{B,\delta}$ концентрация компонентов A и B на поверхности мишени (концентрация компонентов в слое выхода δ), причем $v(\Delta) = v(0)$, т.е. верхняя и нижняя границы слоя имплантации движутся с одинаковой скоростью.

Из (18) получим, что парциальный коэффициент распыления вещества A равен:

$$S_{A,p} = \frac{1-\chi}{\gamma} \quad (19)$$

Плотность потока, генерируемого мишенью из области свободной от капельной фазы, определяется как $J_T = \langle n \rangle v(0)$ или $J_T = J_{A,i} S$. Тогда из (18), с учетом того, что $\langle n_{B,\Delta} \rangle = c_{B,\Delta} \langle n \rangle$, получим:

$$S = S_B \frac{c_{B,\delta}}{c_{B,\Delta}} \quad (20)$$

Так как $c_{A,\delta} = W_A$, а $c_{B,\delta} = W_B$, то из (6) и (20) следует, что

$$S = S_A \frac{c_{A,\delta}}{c_{A,\Delta}} \quad (21)$$

Поэтому
$$\frac{S_A}{S_B} = \frac{c_{A,\Delta}/c_{B,\Delta}}{c_{A,\delta}/c_{B,\delta}} \quad (22)$$

Распыление производится ионами вещества A , следовательно $S_A \equiv S_{A,0}$. Учитывая (21), из (18) получим:

$$S = \frac{1}{c_{A,\Delta}} \frac{1-\chi}{\gamma} \quad (23)$$

Найдем интегральный коэффициент распыления из области свободной от микрокапель при наличии на поверхности мишени капельной фазы. Так как $c_{B,f} = (1-K)J_i S_B c_{B,\delta} : (1-K)J_i S + KJ_i S_{A,0}$, то с учетом (20) и (21), для интегрального коэффициента распыления получим:

$$S = \frac{1-\chi}{\gamma} \frac{1}{c_{A,f} - c_{B,f} \frac{c_{A,\Delta}}{c_{A,\delta}} \frac{K}{1-K}} \quad (24)$$

Выразим интегральный коэффициент распыления через ток на цилиндрическую мишень (I_T) радиуса R и скорость роста пленки v_f при наличии на поверхности мишени капельной фазы. Поток вещества, распыленный с элементарной площадки мишени $rdrd\phi$,

находящейся на расстоянии r от ее центра, конденсируется на площадке подложки δF , которая расположена на оси мишени на расстоянии L от ее поверхности. Элемент поверхности пленки задает телесный угол $d\omega = \delta F / (L^2 + r^2)$.

Примем, что распыленные частицы имеют косинусоидальное распределение по направлениям вылета. Легко показать при этом, что максимальное значение плотности распыленного потока J_{\max} связано со средним значением плотности распыленного потока $\langle J \rangle$ следующим образом: $J_{\max} = \pi/2 \langle J \rangle$, причем $\langle J \rangle = S J_i$. Пренебрегая отражением распыленных частиц от поверхности пленки, баланс частиц, распыленных с мишени и конденсированных на подложке, можно записать в виде:

$$\frac{\pi}{2} J_i [K S_{A,0} + (1-K)S] \times \quad (25)$$

$$\times \int_0^R \frac{L^2 r dr}{(L^2 + r^2)^2} \frac{\delta F}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^v dt = \frac{\langle \rho_f \rangle \delta F h N_0}{\langle \mu_f \rangle}$$

где $\langle \rho_f \rangle$ и $\langle \mu_f \rangle$ средняя плотность и средняя молярная масса вещества пленки.

Из (25) с учетом того, что $J_i = I_T(1-\beta)/\pi R^2 \langle q \rangle$, получим:

$$S = \frac{12|e|v_f N_0 (L^2 + R^2) \langle \rho_f \rangle}{(1-K)I_T(1-\beta) \langle \mu_f \rangle} - \frac{K}{(1-K)} S_{A,0} \quad (26)$$

Уравнения (24) и (26) дают различные варианты расчета интегрального коэффициента распыления на основании экспериментальных данных.

Используя предположения принятые при записи уравнения (25), найдем связь парциальных коэффициентов распыления компонентов ($S_{B,p} = S_B c_{B,\delta}$, $S_{A,p} = S_A c_{A,\delta}$) с концентрацией компонентов в центре пленки единичной площади ($c_{B,p}$, $c_{A,p}$), конденсируемой из распыленного двухкомпонентного потока и находящейся на оси мишени на расстоянии L от ее поверхности. Из определения концентрации компонента B в пленке единичной площади следует:

$$c_{B,f} = \frac{\pi \langle \mu_f \rangle J_i S_B c_{B,\delta} \iint dF \int \frac{d\omega}{2\pi} \int \cos \alpha d\alpha \int dt}{2 \langle \rho_f \rangle h N_0} \quad (27)$$

где α – угол между нормалью к мишени и прямой, соединяющей элемент площади мишени dF с центром пленки.

Отсюда после интегрирования получим:

$$S_B c_{B,\delta} = \frac{12/e/(L^2 + R^2) \langle \rho_f \rangle N_0 v_f}{(1-K)(1-\beta) I_T \langle \mu_f \rangle} c_{B,f}. \quad (28)$$

Соответственно для компонента A имеем:

$$S_{A,0} c_{A,\delta} = \frac{12/e/(L^2 + R^2) \langle \rho_f \rangle N_0 v_f}{(1-K)(1-\beta) I_T \langle \mu_f \rangle} c_{A,f} - \frac{K S_{A,0}}{1-K}. \quad (29)$$

Выше была произведена оценка коэффициента заполнения поверхности мишени микрокаплями (K), при этом эффективная толщина капельной фазы труднее всего поддается измерению. Из (29), учитывая (19) и пренебрегая отражением ионов, получим независимое выражение для уточнения величины K

$$K = \frac{12/e/\gamma(L^2 + R^2) \langle \rho_f \rangle N_0 v_f}{(1-\beta) I_T \langle \mu_f \rangle (\gamma S_{A,0} - 1)} c_{A,f} c. \quad (30)$$

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК

Излагая сущность предлагаемого метода, было указано, что изменение зарядового, энергетического и компонентного состава исходного ионно-плазменного потока происходит при взаимодействии данного потока с проводящей мишенью, электрический потенциал которой регулируется в заданных пределах, а сама мишень может находиться в магнитном поле заданной конфигурации. Очевидно, что разработка нового метода должна приводить к улучшению неких физико-технологических характеристик формируемых пленок.

Одной из актуальных задач является решение проблемы стабильности пленок. Априори ясно, что реализация этой проблемы связана с подавлением диффузионных процессов в сформированных пленочных системах после завершения процесса конденсации. При этом возможны два направления: 1 – устранение движущей силы диффузии; 2 – устранение транспортного звена диффузии (в “нормальных” условиях это вакансии).

В данном разделе работы приводятся экспериментальные результаты, которые свиде-

тельствуют, что второе направление может быть реализовано при формировании эпитаксиальных пленок ниобия из атомарного потока в определенном интервале энергий.

При изготовлении катода и мишени из одного и того же материала, увеличением ускоряющего потенциала мишени можно установить режим ее самораспыления, который реализован нами для ниобия [2]. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Проводящую мишень следует рассматривать как зонд, помещенный в вакуумно-дуговую плазму, которая в зависимости от электрического потенциала способна генерировать потоки заряженных частиц.

При отсутствии вблизи поверхности мишени магнитного поля специальной формы, энергетическое распределение электронов в потоке, распространяющемся от мишени в сторону подложки, имеет два максимума. Рассеянные электроны, испускаемые катодом вакуумно-дугового устройства, имеют среднюю энергию порядка 3 эВ, эмитированные мишенью вторичные электроны ускоряются в ее электрическом поле, поэтому их средняя энергия определяется потенциалом мишени. Вторичные электроны, достигающие диэлектрической подложки, будут создавать на ее поверхности, по крайней мере, на начальной стадии роста, отрицательный потенциал, близкий к потенциалу мишени. При наличии в конденсирующемся потоке ионной компоненты зарождение и рост пленки будет происходить в условиях бомбардировки поверхности подложки ускоренными ионами. Это способствует образованию протяженной переходной области (псевдодиффузионной зоны) на границе пленка – подложка [14, 15, 16]. При размещении мишени (или подложки) в магнитное поле специальной конфигурации (например, арочной) можно изменить облучение поверхности подложки потоком быстрых электронов, интенсивность которого зависит от степени проницаемости магнитного поля в пространстве между мишенью и подложкой для электронов данной энергии.

Уменьшение ускоряющего потенциала приводит к снижению интенсивности облучения поверхности подложки потоком быстрых электронов и одновременно к уменьшению доли распыленных атомов. Известно,

что кроме распыленных атомов в результирующем потоке присутствуют также отраженные частицы. Особо выделим возможность генерации атомарного потока мишенью в режиме отражения от нее частиц повышенной энергии при нулевом, либо небольшом ускоряющем потенциале. При использовании катодов вакуумно-дуговых устройств, изготовленных из тугоплавких металлов (Ta, Nb, Zr, Mo, W), средняя кинетическая энергия ионов в эрозионном потоке лежит в пределах (100 – 150) эВ [10]. В этом интервале энергий коэффициент самораспыления мишени значительно меньше единицы. В работе [17] установлено, что вероятность отражения быстрых атомов, взаимодействующих с мишенью, достигает заметной величины в интервале энергий (30 – 200) эВ, причем коэффициент отражения зависит от исследуемого элемента и энергии частиц. С исследованиями процессов отражения, кроме фундаментальной работы [17], читатель может ознакомиться, например, в работах [18 – 20]. Следовательно, при взаимодействии с мишенью ионно-плазменного потока данного вещества для налетающих частиц существует вполне определенное значение энергии, при котором достигается максимальное значение коэффициента отражения. Поэтому, для получения пленок в режиме отражения с максимальной скоростью осаждения, потенциал мишени необходимо изменять в небольших пределах вблизи нулевого значения. Очевидно, что конденсирующийся поток имеет более высокую чистоту по сравнению с исходным потоком, так как при отражении происходит дополнительная очистка материала катода от растворенных в нем газов и других примесей, благодаря зависимости коэффициента отражения не только от энергии падающих частиц, но и от их сорта. Особенно это важно для активных металлов (металлов-геттеров).

Типичные функции распределения по энергиям частиц ниобия, генерируемых мишенью, которые получены при дифференцировании вольтамперных характеристик многоэлектродного зонда, изображены на рис. 2.

Представленные зависимости наглядно демонстрируют изменения в энергетическом спектре при подаче небольшого ускоряющего потенциала. При увеличении ускоряющего

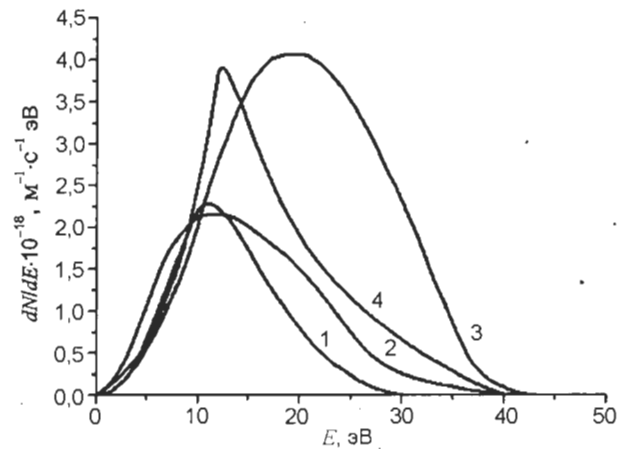


Рис. 2. Энергетическое распределение частиц в трансформированном потоке. 1 – $\varphi = 10^\circ$, 2 – $\varphi = 20^\circ$, 3 – $\varphi = 45^\circ$ при $U = 0$ В; 4 – $\varphi = 20^\circ$, $U = -20$ В.

потенциала мишени относительный вклад отраженного потока в суммарном потоке уменьшается, а функция распределение атомов по энергиям стремится к описанному в литературе виду для распыленного потока, см., например [21].

Степень ионизации отраженного потока зависит от направления распространения частиц и изменяется от $\gamma \approx 0,2$ при $\varphi = 0^\circ$ до $\gamma \approx 0,5$ при $\varphi = 40^\circ$, а коэффициент отражения достигает 0,3. Ионизация атомов ниобия, генерируемых мишенью, есть следствие существования скрещенных потоков плазмы дугового разряда и отраженного потока вещества (см. рис. 1).

Особо отметим особенности процесса эрозии молекулярных кристаллов, при низкоэнергетической их бомбардировке на примере фуллеритовой мишени. Теории, удовлетворительно описывающей коллективные взаимодействия частиц, в настоящее время не существует. В работе [12] приводится метод оценки критических значений энергии ионов, ниже которых преобладают многочастичные эффекты. Согласно данному методу, в качестве критерия многочастичного взаимодействия можно выбрать значение энергии налетающей частицы, при котором ее скорость не будет превышать скорости звука в материале мишени. В случае низкоэнергетического облучения фуллерита ионами данного сорта, используя критерий многочастичного взаимодействия для молекулы фуллерена, можно оценить критическую энергию бомбардирующих частиц, ниже которой импульс налетающего иона молекула C_{60} будет воспринимать

как целое. В этом случае энергия налетающей частицы может пойти на увеличение кинетической энергии движения молекул и их внутренней энергии. При этом возможен выход молекул C_{60} из мишени, как за счет физического молекулярного распыления, так и за счет радиационно-ускоренной сублимации молекул [22].

Как свидетельствуют экспериментальные данные автора [23], в пленках, конденсированных из потоков частиц с энергией не более 100 эВ, возникают сжимающие напряжения структурного происхождения, уровень которых определяется кинетическими и термодинамическими параметрами, что указывает на формирование в пленках вторичных конденсационных дефектов междоузельного типа.

Для решения проблемы подавления диффузионных процессов в сформированных пленочных системах после завершения процесса конденсации путем устранения транспортного звена диффузии в сформированных пленках наиболее перспективным представляется энергетический интервал, соответствующий кривой 3 на рис. 2. Это вытекает из следующих соображений.

Очевидно, что передача вглубь кристаллической решетки импульса от налетающих частиц повышенной энергии при определенных условиях может вызвать миграцию вакансий к поверхности роста (происходит упорядочение структуры растущего в вакууме кристалла). Это ударно-активируемое упорядочение должно максимально проявляться при конденсации моноэнергетического пучка атомов или ионов, кинетическая энергия которых близка, но не превышает пороговую энергию смещения атомов в решетке (E_d). Для ниобия $E_d = 28 - 36$ эВ. В реальных условиях конденсирующиеся частицы всегда имеют некоторое энергетическое распределение, в пределах которого можно удовлетворить условию $\langle E \rangle \leq E_d$ где $\langle E \rangle$ – средняя энергия частиц в потоке. При этом возникает вопрос о граничных значениях энергетического спектра. Минимальное значение энергии необходимо выбирать из условия активации процесса уменьшения концентрации вакансий (включая направленное перемещение вакансий к свободной поверхности пленки), а максимальное – из условия генерации в пленке

минимального количества устойчивых пар Френкеля одной конденсирующейся частицей повышенной энергии. Энергия, передаваемая атому кристаллической решетки падающей частицей в парных упругих столкновениях, изменяется от малых величин при скользящем столкновении до максимальной величины при лобовых соударениях $E_{\max} = E^\circ$, где E° – начальная энергия налетающей частицы. Поэтому при $E_d < E < 2 E_d$ одна падающая частица способна создать не более одной пары Френкеля, причем вакансии будут концентрироваться вблизи свободной поверхности пленки, в области их образования. Собственные междоузельные атомы (СМА), импульс которых направлен вглубь пленки, могут проникать вглубь кристаллической решетки в основном за счет цепочек сфокусированных соударений, так как с уменьшением энергии падающих частиц вероятность каналирования существенно уменьшается [24].

При $E_0 < E < E_r(hkl)$, (E_r – энергия замещения, достаточная для образования цепочки замещений атомов вдоль направления hkl , а E_0 – нижний предел энергии, при котором цепочка перестает существовать), когда цепочки соударений переносят только энергию (область существования фокусированных атомов) могут занимать свободные позиции в цепочке соударений, начало которой исходит от приповерхностных атомов, что соответствует перемещению вакансии на одну позицию по направлению к началу цепочки. E_0 для большинства твердых тел составляет около 1 эВ [15] и по порядку величины не меньше энергии миграции вакансий. При условии, что энергия конденсирующихся частиц лежит в интервале $E_0 < E \leq 2 E_d$, $\langle E \rangle \sim E_d$ следует ожидать, что в пленке неравновесная концентрация вакансий будет уменьшена на много порядков, что приведет к практическому уничтожению транспортного звена диффузии в пленочных образцах после их формирования. Оценку уменьшения концентрации вакансий в процессе формирования пленки аналитическим путем провести невозможно, реальный путь для этого – компьютерный эксперимент.

При использовании такого интервала энергий вероятность образования радиационных повреждений в формируемом кристалле нич-

тожно мала. Падающие на поверхность пленки быстрые атомы способны проникать на небольшую глубину в пленку, при этом часть внедрившихся атомов диффундирует в кристаллической решетке, насыщая ее собственными междоузельными атомами. В процессе конденсации преимущественно реализуется “подповерхностный” механизм роста, так как большинство атомов встраивается в свои равновесные положения при выходе на свободную поверхность из объема пленки [23].

Основные результаты исследования однокомпонентных пленок получены при использовании энергетического распределения конденсирующихся частиц, приведенных на зависимости 3 рис 2, что удовлетворяет приведенному выше интервалу энергий для ниобия.

Экспериментальные результаты формирования пленок из потоков частиц повышенной энергии дают основание для предположения, что в конденсирующихся пленках процессы рекристаллизации протекают по междоузельному механизму диффузии. Установлено что пленки, формируемые в указанном выше интервале энергий, характеризуются высокой скоростью рекристаллизации, начиная с самых ранних стадий роста, и высоким уровнем сжимающих макронапряжений в отличие от пленок, осажденных термическим испарением [23].

Известно, что при термическом нанесении на слюду таких веществ как V, Nb, Ta, зарождение и рост эпитаксиальных пленок происходит в практически эквивалентных трех азимутальных ориентациях [25]. Опыт показывает, что эпитаксиальные пленки ниобия на слюде, формируемые из потока частиц повышенной энергии, также имеют трехориентационное зарождение. Так пленка ниобия толщиной не более 3 нм, сформированная на искусственной слюде – фторфлогопите при температуре подложки $T_s = 700^\circ \text{C}$ в интервале энергий $E_0 > E \leq 2E_p$ является сплошной эпитаксиальной, зерна которой находятся в трех азимутальных ориентациях, однако уже на этой стадии роста распределение азимутальных ориентаций не является равновероятным. Пленка толщиной 15,6 нм, сформированная при этой же температуре, является преимущественно одноориентационной, как

это следует из электронограммы, приведенной в работе [23]. Температура перехода пленки в сверхпроводящее состояние 8,35 К, при $\lambda = R_{300\text{K}}/R_{10\text{K}} = 6,5$. Достаточно высокое значение λ для пленки данной толщины, при прочих равных условиях, свидетельствует о низкой рассеивающей способности носителей тока поверхностью пленки, что является косвенным подтверждением высокой гладкости свободной поверхности.

Как установлено в работе [26], упругая макродеформация сжатия неотделенных от подложек тонких пленок ниобия является анизотропной в плоскости пленки при толщинах менее 40 нм. С ростом толщины конденсата анизотропия вырождается (рис. 3). На ранних стадиях роста в условиях анизотропии макродеформаций, обусловленных анизотропией эпитаксиальных деформаций вдоль направлений [001] и [10] происходит собирательная рекристаллизация, при которой векторная сумма латеральных диффузионных потоков собственных междоузельных атомов приводит к преимущественному росту зерен одной ориентации. Зерна в другой ориентировке занимают в матрице незначительную площадь.

В интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_p$ при изменении температуры подложки от комнатной температуры до $1/3T_m$, формируются как поликристаллические, так и эпитаксиальные пленки. При этом в кристаллической решетке реализуется повышенный уровень сжимающих макронапряжений структурного происхождения, возникновение которых связано с фиксацией в пленке вторичных конденсационных дефектов типа внедрения, концентрация которых определяется законом изменения температуры пленки в процессе ее формирования [26].

Внедрение СМА в кристаллическую решетку и снижение в ее объеме концентрации вакансий, вызывают эффект дальнего действия. Так при конденсации гомоэпитаксиальной пленки ниобия толщиной около 500 нм на одну сторону ниобиевого диска диаметром 30 мм и толщиной 3 мм экспериментально установлено, что область с повышенным уровнем сжимающих макронапряжений превышает толщину нанесенной пленки (рис. 4) [27]. Диффундирующие в процессе конден-

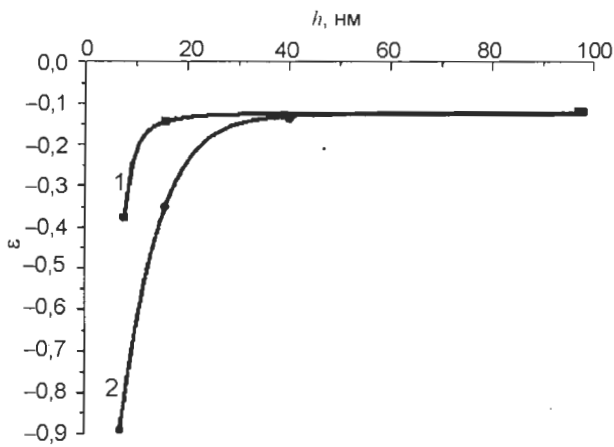


Рис. 3. Зависимость макродеформации от толщины неотделенных от фторфлогопитовых подложек ниобиевых пленок для двух направлений в базисной плоскости.

сацией из пленки в объем образца собственные междоузельные атомы рекомбинируют с вакансиями. В этих процессах могут принимать участие также фокусоны и динамические краудионы [15], при этом значительно уменьшается концентрация вакансий, что приводит к уничтожению транспортного звена диффузии в образце после нанесения пленки. Так измеренная скорость окисления ниобиевого диска с односторонним покрытием уменьшилась более чем в 5 раз по сравнению с исходным образцом без покрытия, что легло в основу предложенного нами способа защиты массивных материалов от коррозии [28].

Установлено, что при ступенчатом снижении температуры подложки от $1/3T_m$ до комнатной температуры в процессе конденсации атомов ниобия в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_d$ можно сформировать слои в пленке с различным уровнем сжимающих макродеформаций. Наличие слоев с повышенным и пониженным уровнем деформаций легко выявляется при рентгendifрактометрических исследованиях благодаря разделению брегговских отражений (рис. 5) [26]. Отжиг в течение нескольких часов при температуре, соответствующей температуре формирования нижнего слоя ($T \approx 1/3T_m$), приводит к исчезновению разделения брегговских пиков и снижению уровня макродеформаций, которые остаются существенно выше деформаций, которые фиксируются в пленках, формируемых в изотермических условиях при $1/3T_m$.

Уменьшение неравновесной концентрации вакансий в пленках после их формиро-

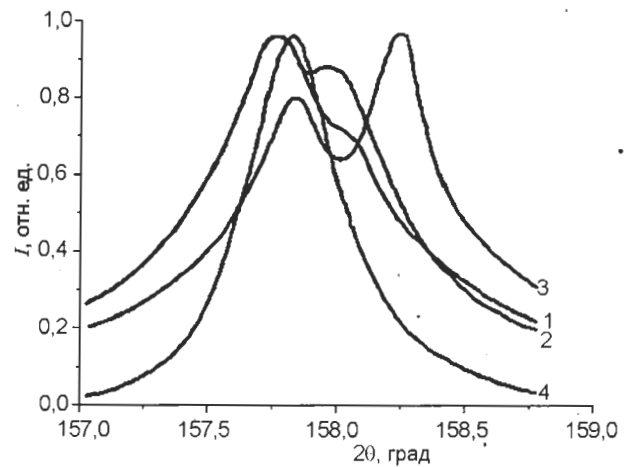


Рис. 4. Распределение интенсивности в максимуме $K_{\alpha 1}$ составляющей отражения (220) от гомоэпитаксиальной системы пленка – массивная Nb подложка при различных углах скольжения (β) первичного пучка. 1 – $\beta_1 = 10^\circ$; 2 – $\beta_2 = 7^\circ$; 3 – $\beta_3 = 5^\circ$ (лицевая сторона); 4 – $\beta_4 = 5^\circ$ (обратная сторона).

вания, при использовании энергетического интервала $E_0 < E \leq 2E_d$, приводит к ряду особенностей не только в структуре, но и в физических свойствах конденсированных пленок. Так в пленках ниобия на кремниевых подложках, формируемых в указанном выше энергетическом интервале, не удалось методом диффузионного насыщения перешейка материалом подложки сформировать ослабленную связь для получения джозефсоновских контактов. Методика насыщения кристаллической решетки ниобия кремнием основана на локальном нагреве перешейка при пропускании через него электрического тока. Однако в пленках, сформированных в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_d$, при переходе от стандартных режимов к режиму с увеличенной плотностью тока, не было реализовано плавное изменение концентрации кремния в пленке, так как при достижении некоторой критической плотности тока перешеек разрушался.

Тонкие пленки ниобия, сформированные в указанном выше диапазоне энергий, выявили также высокую временную стабильность по отношению к неконтролируемому атмосферному воздействию. Например, хранившаяся без специальным мер на медной сеточке свыше 20 лет свободная пленка ниобия толщиной 15,6 нм, (см. рис. 6), не имеет признаков деградации. В качестве исходных использованы данные электронно-микроскопи-

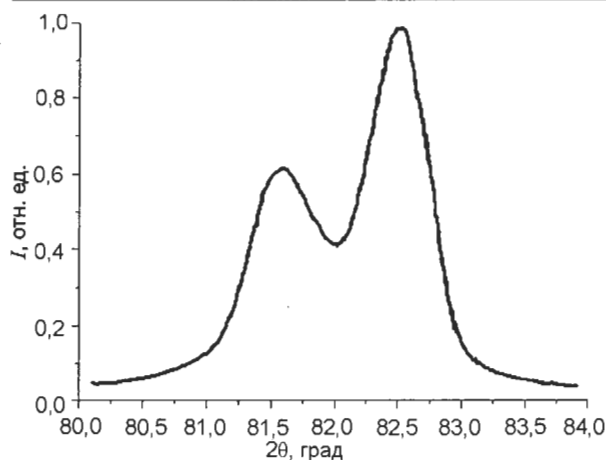


Рис. 5. Разделение брегговского отражения (220) от пленки ниобия, сформированной при ступенчатом изменении температуры подложки. $T_s=700^\circ\text{C}$, $h_1=40\text{ нм}$; $T_{s2} = 50^\circ\text{C}$, $h_2 = 100\text{ нм}$.

ческих исследований этой же пленки, изображение которой приведено в работе [23].

Приведенные выше совокупные экспериментальные результаты, описывающие рост пленок в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_{cp}$ свидетельствуют о протекании в них диффузии по межузельному механизму. Для нахождения общих закономерностей протекания диффузионных явлений в процессе роста пленок из потоков частиц с термической и повышенной энергией используем данные работ [29, 30], в которых указывается на ускорение процессов внутриверной и зернограничной диффузии в процессе конденсации (эффект конденсационно-стимулированной диффузии при термическом нанесении пленок). Очевидно, что избыточные вакансии, могут повлиять на диффузионные процессы в том случае, если их пересыщение искусственно поддерживается. Это возможно лишь в динамическом режиме рождения и исчезновения вакансий в условиях самосогласованного действия их источников и стоков [31]. В процессе роста пленок из термических потоков источником избыточных вакансий является ее поверхность. При этом вакансии могут диффундировать внутрь зерен и на их границы. Объединяя это с результатами, полученными автором, можно сделать обобщающий вывод, что эффект увеличения скорости диффузии пропорционально избыточной неравновесной концентрации точечных дефектов в процессе роста пленки является универсальным и применим к вакансионному и межузельному механизмам диффузии. Сущность



Рис 6. Рекристаллизация в тонких слоях ниобия на фторфлогопите. $T_s = 700^\circ\text{C}$, $h = 15,6\text{ нм}$, $p = 7 \cdot 10^{-5}\text{ Па}$. ЭМ изображение получено для образца, который в отделенном виде хранился свыше 20 лет на медной сеточке.

конденсационно-стимулированной диффузии заключается в ускорении объемной и зернограничной диффузии в процессе конденсации в результате увеличения концентрации в решетке генерируемых преимущественно вблизи поверхности роста точечных дефектов вакансионного или межузельного типа, динамическое равновесие потока которых в кристаллической решетке обеспечивается наличием внутренних и внешних стоков в пленке, а также протеканием реакций между точечными дефектами. Если энергия осаждаемых частиц лежит в интервале $E < E_{cp}$, $\langle E \rangle \sim kT$, то реализуется вакансионный механизм конденсационно-стимулированной диффузии. При $E_{i,j} < E \leq 2E_{cp}$, $\langle E \rangle \sim E_{cp}$ где $E_{i,j}$ – энергия образования межузельного атома, наблюдается межузельный механизм. Типичные значения энергии образования межузельных атомов лежат в пределах 2 – 5 эВ [32, 33]. Интервал энергий конденсирующихся частиц, в пределах которого реализуется межузельный механизм диффузии, можно выразить также через энергию сублимации вещества в расчете на один атом (E_s): $E_s < E < 10E_s$, $\langle E \rangle \sim (4 - 5)E_s$.

С увеличением энергии конденсирующихся частиц растет вклад каскадов столкновений в процесс генерации точечных дефектов в решетке. При этом возрастает роль радиационно-стимулированной диффузии в кон-

денсирующейся пленке. Основное отличие вклада радиационно-стимулированной диффузии от конденсационно-стимулированной диффузии заключается в том, что в первом случае источник точечных дефектов (каскад столкновений) генерирует как вакансии, так и СМА, а во втором случае можно выбрать такие интервалы энергии конденсирующихся частиц, при которых преимущественно генерируются либо вакансии, либо СМА.

Диффузионные потоки, приводящие в процессе конденсации к насыщению межзеренных границ точечными дефектами, снижают их устойчивость. Это справедливо в общем случае конденсационно-стимулированной диффузии. Однако ее скорость различна при протекании диффузии по вакансионному и междоузельному механизму. Особо стоит подчеркнуть разницу в скорости рекристаллизации на начальной стадии образования сплошной пленки. Конденсированные пленки ниобия при термическом нанесении (по сравнению с пленками, сформированными из потоков частиц в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_d$ ($\langle E \rangle \sim E_d$), при прочих равных условиях, имеют более выраженный “провал” профиля в области межзеренных границ. Причем границы содержат повышенную в сравнении с объемом зерна концентрацию примесных атомов, поступающих в пленку из подложки и остаточной атмосферы вакуумной камеры. Глубина провала определяет высоту потенциального барьера рекристаллизации. Качественно можно утверждать следующее: при формировании пленок из потока частиц повышенной энергии островки малых размеров имеют не куполообразную, а уплощенную форму [14]. При образовании сплошной пленки, диффундирующие на межзеренные границы собственные междоузельные атомы, насыщая границы и выравнивая их профиль, снижают потенциальный барьер, чего нельзя сказать о вакансиях. Следует отметить, что при термическом осаждении концентрация примеси на границах пленки повышается при их рекристаллизации. Примесь, увлекаемая фронтом рекристаллизации, в конечном итоге уменьшает скорость рекристаллизации. Напротив, сжимающие напряжения, возникающие в пределах зерна при осаждении частиц повышенной энергии, являются барьером,

препятствующим внедрению атомов примеси в кристаллическую решетку. Косвенным свидетельством чистоты ниобиевых пленок толщиной $h = 100$ нм является их температура сверхпроводящего перехода $T_c = 9,15$ К и отношение сопротивления образца при температурах 300 К и 10 К $\lambda = R_{300\text{К}}/R_{10\text{К}} = 41$ [23].

До сих пор отсутствует последовательная теория зарождения и роста пленок из потока ускоренных частиц, что обусловлено сложностью процессов, протекающих при конденсации пленок. Осаждение пленок из атомарных потоков это неравновесный процесс в открытой системе, в которой происходит обмен с окружающей средой потоками вещества и энергии, при этом в процессе роста формируемая структура, теряя устойчивость, необратимо переходит в неоднородное стационарное состояние. Объяснение особенностей формирования пленок следует проводить с позиции теории самоорганизации, которая изучает общие закономерности образования, устойчивости и разрушения временных и пространственных структур в сложных неравновесных системах различной природы [34, 35]. Рассмотрим конкретный пример проявления процесса самоорганизации вторичных конденсационных дефектов междоузельного типа в пленках ниобия, вызывающих сжимающие структурные макродеформации. Для этого необходимо проследить эволюцию структурных макродеформаций (и связанных с ними макронапряжений) в эпитаксиальных пленках ниобия в процессе их роста, формируемых на фторфлогопитовых (фф) подложках в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_d$ при $T_s \approx 1/3T_m$ (≈ 700 °С). Как указано выше, пленки Nb толщиной не более 3 нм являются сплошными, эпитаксиальными, мелкозернистыми, зерна которых находятся в практически эквивалентных трех азимутальных ориентациях, т.е. зарождение и рост пленок происходит по островковому механизму. При формировании пленки следует разделять макродеформации структурного происхождения и сжимающие изотропные термические макродеформации в плоскости пленки, обусловленные разницей в коэффициентах термического расширения (КТР) пленки и подложки. Температурная зависимость макродеформации ниобиевых пленок,

сформированных на фторфлогопите, приведена на рис. 7 [26]. С самой ранней стадии роста пленки в пределах зерна реализуется упругая анизотропная деформация сжатия структурного происхождения, возникновение которой имеет двойную природу. Вклад в суммарную деформацию вносит анизотропная в направлении $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ эпитаксиальная деформация и деформация, обусловленная образованием комплексов СМА. В связи с тем, что несоответствия решеток подложки и пленки отличаются и величиной и знаком [26], распределение плотности комплексов СМА в плоскости кристаллической решетки описывается некоторой волнообразной функцией, которая визуализируется на электронно-микроскопических снимках сформированных пленок в виде квазипериодического контраста, среднее значение периода которого изменяется с толщиной пленки [23]. Исходя из того, что фазовый контраст квазипериодических образований соответствует дислокационному контрасту, можно принять, что в поле эпитаксиальных напряжений СМА объединяются в дислокационные петли внедрения, расположение которых приводит к уменьшению энергии деформированной решетки. Вероятность объединения собственных междоузельных атомов в комплексы и их расположение в решетке изменяется в процессе роста пленки. На ранней стадии СМА, в основном, диффундируют на свободную поверхность пленки и границы зерен, что способствует быстрому протеканию процесса рекристаллизации. На этом многостадийном этапе формирования пленки можно наблюдать, обусловленный протеканием диффузионных процессов в неоднородном поле напряжений, некий нелинейный волновой процесс нарастания и релаксации сжимающих деформаций в пределах зерна, причем максимальное значение деформаций и эффективный линейный размер зерна находятся в причинно-следственной связи. Самосогласованный процесс рекристаллизации и изменения величины деформации заканчивается относительно стабильным этапом формирования пленки (неоднородным стационарным состоянием), когда эффективный линейный размер зерна в плоскости намного больше его толщины (практически это реализация одной

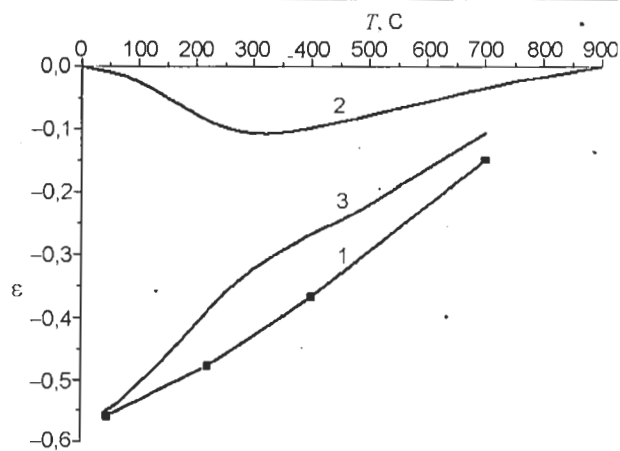


Рис. 7. Зависимость макродоформации от температуры неотделенных от фторфлогопитовых подложек ниобиевых пленок ($h \approx 100$ нм). 1 – экспериментальные значения результирующей макродоформации, 2 – термическая макродоформация, рассчитанная по разности КТР ниобия и фторфлогопита, 3 – структурная макродоформация, полученная вычитанием кривых 1 и 2.

азимутальной ориентации пленки). Насыщение кристаллической решетки СМА, которые реагируют между собой с образованием комплексов с изменяющимся числом частиц, приводит, с ростом толщины пленки, к изотропии макродоформации, которая стремится к своему асимптотическому значению, зависящему от температуры подложки (рис. 3). При этом макронапряжения остаются анизотропными вследствие анизотропии модуля упругости в плоскости (110) [26].

После установления стационарного уровня изотропных макродоформаций, формируемых в плоскости пленки при $T_s = 700$ °С, на рис. 3 это соответствует значению $\varepsilon = 0,13\%$, дополнительное нанесение (без вскрытия вакуумной камеры) тонкого слоя ниобия толщиной 3 нм на комнатную температуру, которое при малых толщинах не вызывает разделения брегговских рефлексов (см. рис. 5), снова вызывает анизотропию макродоформаций в сформированных пленках. Причем неравенство деформаций вдоль направлений $[10]$ и $[001]$ изменяет свой знак [26]. При этом на электронно-микроскопических снимках пленки ниобия более отчетливо (по сравнению с изотермическим нанесением [23]) проявляется контраст, связанный с деформационным полем, которое непосредственно связано с распределением в кристаллической решетке комплексов СМА (рис. 8).



Рис. 8. Визуализация квазипериодического расположения комплексов СМА в процессе самоорганизации вторичных конденсационных дефектов в пленках ниобия, сформированной при ступенчатом уменьшении температуры подложки. $T_{S1} = 700$ °С, $h_1 = 80$ нм; $T_{S2} = 50$ °С, $h_2 \approx 3$ нм.

Реакция объединения СМА ниобия в дислокационные петли внедрения с ростом толщины пленки происходит в поле сжимающих макронапряжений, уровень которых в плоскости пленки растет при понижении температуры. Поэтому, как это следует из механизма инициированного напряжениями преимущественного зарождения (SIPN) [36], ориентация петель внедрения становится энергетически выгодной в плоскостях параллельных базисной плоскости пленки. Об этом свидетельствует рост периода кубической решетки Nb вдоль направления [110] с уменьшением температуры, при неизменных, равных по величине значениях периода решетки вдоль направлений [10] и [001] (рис. 9). Концентрация формирующихся таким образом комплексов СМА находится в корреляционной (самосогласованной) связи с величиной упругой макродеформации решетки, поэтому значение концентрации вторичных конденсационных дефектов, как и величина макродеформации стремится к своему асимптотическому значению, соответствующему данной температуре формирования пленки. В процессе роста, при достижении одноориентационного состояния пленки, наблюдается уменьшение мощности внутренних стоков и, внедряющиеся в решетку быстрые атомы, в

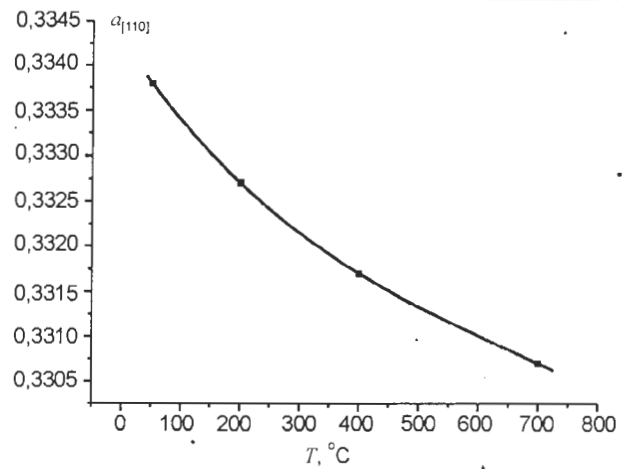


Рис. 9. Зависимость периода решетки ниобиевых пленок вдоль направления [110], перпендикулярного базисной плоскости, от температуры подложки ($h \approx 100$ нм).

основном, выходят на свободную поверхность пленки. Такое состояние процесса формирования пленки можно охарактеризовать как стационарное, при этом растущая пленка находится под воздействием малых возмущений, генерируемых потоком внедряющихся в решетку собственных атомов (можно выделить, например, микродеформационные возмущения решетки от внедряющихся атомов и возмущения колебательного спектра кристаллической решетки пленки).

С аналогичных позиций следует рассматривать формирование тонких пленок ниобия на подложках из фф при осаждении атомарных потоков с термической энергией. При этом необходимо иметь в виду, что в процессе роста происходит насыщение кристаллической решетки избыточной, неравновесной концентрацией вакансий, являющихся транспортным звеном вакансионного механизма конденсационно-стимулированной диффузии. В результате реакции вакансий между собой образуются вакансионные комплексы, область преимущественного расположения которых внутри зерна определяется стремлением системы к снижению уровня деформаций в решетке. В сформированных пленках ниобия на электронно-микроскопических снимках также визуализируется некая квазипериодическая структура в расположении вакансионных комплексов внутри зерен с достаточно большим эффективным линейным размером [37, 38].

РОЛЬ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК СПЛАВА Nb – Sn ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ОЛОВА ИОНАМИ НИОБИЯ

Пленки сплава ниобий-олово конденсировались на фторфлогопитовые и кремниевые подложки из потока частиц, генерируемых оловянной мишенью при ее бомбардировке ионами ниобия в интервале ускоряющих напряжений $U = (400 - 3000)$ В. Образцы для исследования толщины конденсируемых пленок и концентрации компонентов, осаждались на кремниевых подложках при комнатной температуре. Подложки располагались по дуге окружности радиусом 200 мм, центр которой совпадает с центром мишени (см. рис. 1). Концентрационная зависимость компонентов сплава определена методом рентгеновского флуоресцентного анализа по интенсивности аналитических линий. Расчет массовых долей химических элементов Nb и Sn произведен методом фундаментальных параметров [39].

В работе не ставилась задача строгого определения концентрационных границ при формировании бинарного сплава ниобий-олово. Экспериментально подтверждена возможность управления концентрацией сплава при изменении энергии распыляющих ионов и температуры подложки. Для практических целей можно считать, что для указанной выше схемы получения сплава, режим распыления мишени из олова ионами ниобия реализуется при $U \geq 400$ В, ($\langle E \rangle \geq 1200$ эВ, так как $\langle q \rangle = 3|e|$), при этом концентрация олова в пленке не превышает 2%. Рост ускоряющего потенциала до 3000 В вызывает увеличение концентрации олова в сплаве до ~65% (рис. 10). Следует отметить, что использование заземленного цилиндрического экрана, ограничивающего апертуру ионно-плазменного пучка и предохраняющего попадание частиц исходного потока на подложки (рис. 1), вызывает уменьшение степени ионизации распыляющего пучка, в связи с тем, что на мишень попадают отраженные ионы ниобия от экрана, которые нейтрализуются при взаимодействии с его проводящей поверхностью. Величина нейтрализованной части потока

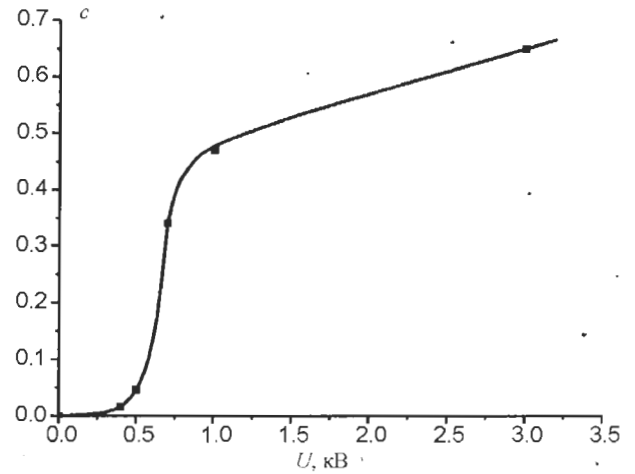


Рис. 10. Зависимость концентрации олова в распрыленном потоке при $\varphi = 0^\circ$ от ускоряющего потенциала мишени.

зависит от диаметра и длины цилиндрической части экрана. Наличие нейтральной компоненты в исходном пучке приводит к увеличению, как поверхностной концентрации ниобия, так и объемной, так как находящиеся на поверхности мишени атомы ниобия могут быть имплантированы в ее объем.

Из экспериментальных данных измерения толщины пленок, полученных на комнатную температуру, определена скорость конденсации сплава ниобий-олово, угловая зависимость которой при различных ускоряющих потенциалах мишени, представлена на рис. 11.

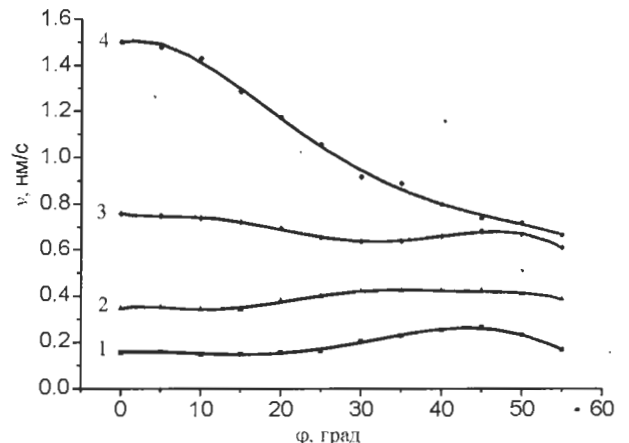


Рис. 11. Угловая зависимость скорости конденсации суммарного потока, генерируемого мишенью из олова на расстоянии 200 мм от ее центра при различных ускоряющих потенциалах мишени. 1 – 400 В, 2 – 700 В, 3 – 1000 В, 4 – 3000 В.

На рис. 12 приведена угловая зависимость концентрации олова в пленках. Очевидно, что с увеличением ускоряющего потенциала нормальная составляющая скорости ионов к по-

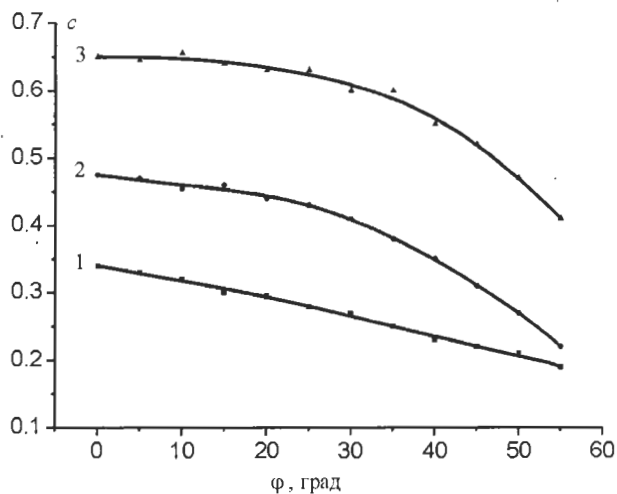


Рис. 12. Угловая зависимость концентрации олова в конденсирующемся потоке при различных ускоряющих потенциалах мишени. 1 – 700 В, 2 – 1000 В, 3 – 3000 В.

верхности мишени увеличивается, при этом, в приближении косинусоидального углового распределения выбитых частиц, следует ожидать различий в выходе распыленных частиц с увеличением угла их вылета с мишени (ϕ) с изменением энергии бомбардирующих ионов [12]. Этот вывод для интегрального распыленного потока в целом подтверждается (см. рис. 11). Угловая концентрационная зависимость при различных ускоряющих потенциалах имеет отличия, обсуждение которых проведем в следующем разделе.

На рис. 13 – 16 помещены характерные электронограммы и типичные структуры образующегося сплава. Образцы для электронно-микроскопических исследований были получены на фф подложках в интервале температур 200 °С – 900 °С при $\phi = 0$. Применение танталового подложкодержателя позволяло производить нагрев образцов до температуры свыше 1000 °С.

Установлено, что при температуре подложки свыше 300 °С наблюдается снижение коэффициента конденсации олова. Так пленки, полученные при $T_s = 900$ °С, $U = 3000$ В, олова практически не содержат, в то время как при $T_s = 300$ °С, $U = 3000$ В формируется соединение $NbSn_2$ (рис. 13).

Пленки сплава Nb-Sn, сформированные на фф подложках при $T_s < 400$ °С характеризуются мелкодисперсной структурой, отжиг пленок приводит к их рекристаллизации. Установлено что нагрев образца, полученного

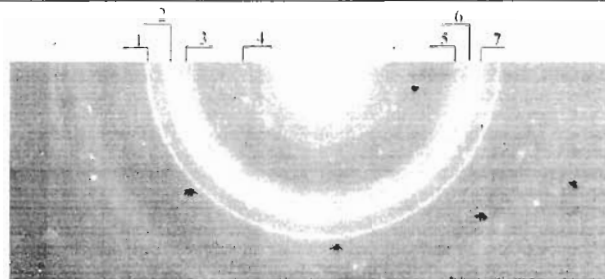


Рис. 13. Общая дифракция пленки, состав которой соответствует соединению $NbSn_2$, сформированного при $U = 3000$ В, $p = 8 \cdot 10^{-5}$ Па, $T_s = 300$ °С. 1 – (402) + (422), 2 – (022), 3 – (220) + (602), 4 – (400) + (111), 5 – (113), 6 – (313), 7 – (800) + (711).

при $T_s = 200$ °С, $U = 1000$ В, электронным пучком в колонне микроскопа вызывает рекристаллизацию фазы, содержащей, в основном, соединение $NbSn_2$ (рис. 14).

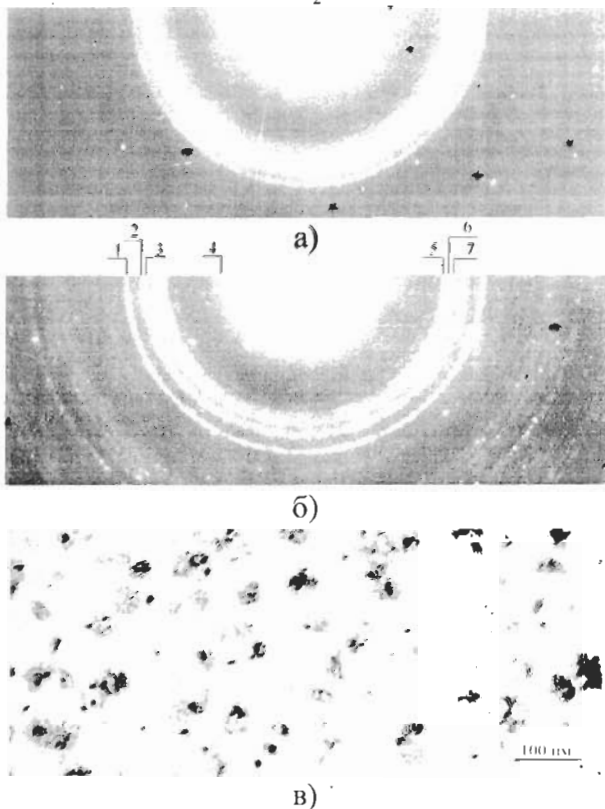


Рис. 14. Начальная стадия рекристаллизации соединения $NbSn_2$ в пленке, сформированной при $U = 1000$ В, $p = 7 \cdot 10^{-5}$ Па, $T_s = 200$ °С, а) – общая дифракция исходной пленки; б) – общая дифракция пленки после прогрева электронным пучком в колонне электронного микроскопа; в) – ЭМ изображение пленки после прогрева 1 – (402) + (422), 2 – (800) + (711) 3 – (022), 4 – (400) + (111), 5 – (113), 6 – (220) + (602), 7 – (313).

В сплаве, полученном при $T_s = 300$ °С и $U = 400$ В, который затем был отожжен при 900 °С в течение 60 с, присутствует сверхпроводящее соединение Nb_3Sn и чистый ниобий (рис. 15).

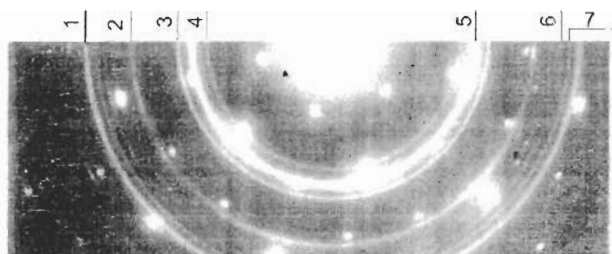


Рис. 15. Фазовый состав сплава Nb-Sn, сформированный из потока распыленных атомов при $U = 400$ В, $p = 5 \cdot 10^{-5}$ Па, $T_s = 300$ °С, с последующим отжигом в вакуумной камере при $T_s = 900$ °С, $p = 3 \cdot 10^{-5}$ Па, $\tau = 60$ с. 1 – (211) Nb, 2 – (200) Nb, 3 – (211) Nb₃Sn, 4 – (200) Nb₃Sn, 5 – (211) Nb₃Sn + (110) Nb, 6 – (320) Nb₃Sn, 7 – (321) Nb₃Sn.

Пленки, конденсированные при $T_s = 700$ °С и $U = 1000$ В, являются многофазными, текстурированными, в которых содержатся все известные соединения Nb₃Sn, Nb₆Sn₅, и NbSn₂ (рис. 16). Это дает основание утверждать что на наноуровне в сформированных многокомпонентных системах нет строгого выполнения стехиометрических соотношений между компонентами.

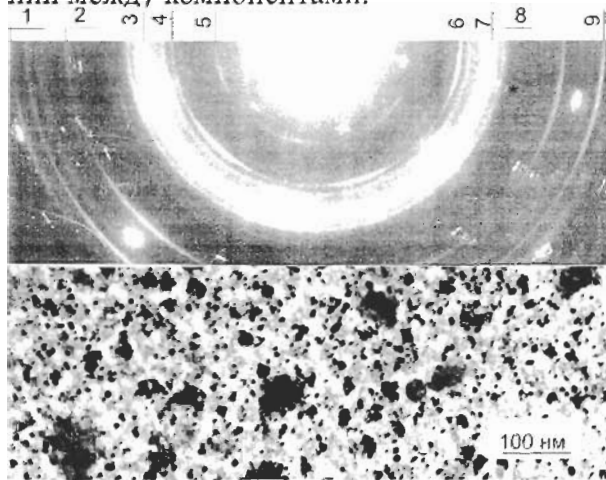


Рис. 16. Фазовый состав сплава Nb-Sn, сформированного при $U = 1000$ В, $T_s = 700$ °С, $p = 9 \cdot 10^{-5}$ Па. 1 – (400) Nb₃Sn; 2 – (305), (244) Nb₆Sn₅ + (624), (133), (206) NbSn₂; 3 – (800), (711) NbSn₂ + (026) Nb₆Sn₅ + (210) Nb₃Sn; 4 – (113) NbSn₂ + (200), (105) Nb₆Sn₅; 5 – (022) Nb₃Sn; 6 – (220), (602) NbSn₂ + (130), (033) Nb₆Sn₅ + (200) Nb₃Sn; 7 – (040), (222) (017) (204) Nb₆Sn₅; 8 – (422), (404) NbSn₂ + (211) Nb₃Sn + (141), (215) (107) Nb₆Sn₅; 9 – (026), (040) NbSn₂ + (321) Nb₃Sn.

ПРОЦЕССЫ НА МИШЕНИ ПРИ ЕЕ ОБЛУЧЕНИИ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ НИОБИЯ

Конструктивно мишень изготовлена двухслойной. Олово наплавлено на медное водоохлаждаемое основание мишени. Боковые поверхности мишени и ее держатель защи-

щены заземленными экранами. Магнитное поле на поверхности мишени и в непосредственной близости от нее не использовалось. Распыление мишени приводилось при температуре близкой к комнатной.

При попадании исходного потока, испускаемого ниобиевым катодом, на заземленную мишень с учетом энергетического спектра частиц, генерируемых вакуумной дугой [40], можно прогнозировать протекание следующих процессов: низкоэнергетическая имплантация атомов повышенной энергии на глубину нескольких монослоев; осаждение на поверхность микрокапель, нейтральных и ионизированных атомов ниобия, энергия которых недостаточна для внедрения в кристаллическую решетку; отражение быстрых частиц от поверхностных атомов. Так как коэффициент отражения плазменного потока, генерируемого ниобиевым катодом, меньше единицы, поверхность мишени, при нулевом ее потенциале, достаточно быстро будет покрыта ниобиевой пленкой.

Повышение ускоряющего потенциала вызывает рост концентрации атомов ниобия в результирующем потоке, испускаемом мишенью. При некотором критическом значении ускоряющего потенциала мишени наступает динамическое равновесие: число падающих на мишень частиц ниобия становится равным числу частиц, испускаемых мишенью. Это означает, что при использовании чисто ионного потока парциальный коэффициент распыления ниобия достигает своей постоянной величины равной единице. Повышение ускоряющего потенциала приводит к тому, что в результирующем потоке появляется второй компонент – атомарный поток олова, увеличение которого и определяет дальнейший рост плотности распыленного потока.

Экспериментально установлено, что концентрация олова в конденсирующемся потоке уменьшается с ростом угла φ (рис. 12), причем относительное изменение угловой зависимости концентрации меньше при более низких значениях ускоряющего потенциала мишени. Это не противоречит известной зависимости выхода атомов компонентов из двух-

компонентной мишени при различных энергиях и углах облучения распыляющих ионов [41].

Вычислим интегральный коэффициент распыления при средней энергии бомбардирующих ионов $E_1 = 3$ кэВ и $E_2 = 9$ кэВ. Скорость роста пленки сплава и концентрация компонентов в пленке определяются из зависимостей, приведенных на рис. 11, 12. Используя результаты компьютерного расчета коэффициента самораспыления, ниобия (S_0) при помощи программы SRIM-2003.10, получим в соответствии с указанными выше значениями энергии бомбардирующих ионов, что $S_{01} = 2,4$; $S_{02} = 4,1$; а, согласно (30); $K_1 = 0,34$; $K_2 = 0,27$. При этом из (26) получим, что интегральный коэффициент распыления $S_1 \approx 2,8$, а $S_2 \approx 5,2$. Из (19), пренебрегая отражением ионов, находим, что парциальный коэффициент распыления ниобия $S_{Nb,p} \approx 1,1$ ($\gamma \approx 0,9$). При этом поверхностная концентрация ниобия равна: $c_{r1} \approx 0,46$; $c_{r2} \approx 0,28$. Из (24) находим отношение объемной концентрации ниобия в мишени к поверхностной концентрации ($\xi = c_A/c_s$): $\xi_1 \approx 0,55$; $\xi_2 \approx 0,57$, т.е. поверхность оловянной мишени оказывается обогащенной ниобием.

Отметим следующую особенность процесса распыления при использовании метода трансформации ионного потока. Как следует из рис. 1, при зажигании дугового разряда мишень следует рассматривать как плоский электрический зонд, находящийся в плазме, поэтому ионы ускоряются в пределах измененного слоя, в котором электрическое поле отлично от нуля. Известно, что начальная кинетическая энергия направленного движения ионов, генерируемых катодом вакуумной дуги, одинакова для всех ионов независимо от степени их ионизации [10], отсюда следует, что составляющая скорости ионов параллельная поверхности мишени есть величина постоянная. Поэтому (см. рис. 1) угол падения ускоренных ионов на плоскую поверхность мишени, находящуюся под углом 45° относительно направления движения плазменного потока, будет уменьшаться при увеличении потенциала мишени. Исходя из вышесказанного, при проведении компьютерного расчета коэффициента интеграль-

ного распыления сплава, угол облучения варьировался таким образом, чтобы парциальный коэффициент распыления ниобия был равен $1/\gamma$. А плотность, поверхностная и объемная энергии связи атомов в решетке сплава были усреднены с использованием рассчитанных из экспериментальных данных значений поверхностной концентрации компонентов. Причем, при оценке энергии связи атомов в сплаве, исходя из энергии сублимации элементарных веществ, необходимо учитывать энергию, выделяющуюся при смешении компонентов (см., например, [42]). Однако, практическая работа по расчету коэффициентов распыления, при помощи программы SRIM-2003.10, позволила установить, что результат компьютерного расчета наиболее чувствителен к изменению поверхностной концентрации компонентов и угла падения бомбардирующих ионов и слабо зависит от изменений пороговой энергии смещения, а также поверхностной и объемной энергии связи. Так 100% увеличение энергии связи не оказывает заметного влияния на конечный результат. Поэтому усреднение энергии связи в сплаве с использованием соответствующих величин чистых элементов в приближении аддитивного вклада компонентов, математическим выражением которого есть линейная суперпозиция величин энергии связи, коэффициентами в которой является концентрация компонентов, не приводит к существенной погрешности расчета.

Полученные расчетные значения интегрального коэффициента распыления $S_1 \approx 4,2$, при $E_1 = 3$ кэВ, и $S_2 \approx 7,4$, при $E_2 = 9$ кэВ оказались завышенными по сравнению с экспериментально определяемыми величинами, приведенными выше.

Более низкое экспериментально определяемое значение интегрального коэффициента распыления, по-видимому, обусловлено развитием рельефа поверхности мишени, которое выявлено при исследовании морфологии поверхности мишени в растровом электронном микроскопе (рис. 17) после окончания последовательной серии экспериментов по ее распылению при ускоряющих потенциалах $U = (3; 1; 0,7; 0,5; 0,4)$ кВ.

Напомним, что, в основном, данная работа посвящена применению метода трансформации ионно-плазменных потоков для формирования пленок и покрытий и исследованию их структуры и свойств. Качественное исследование процессов на мишени было направлено на привлечение установленных другими авторами закономерностей развития поверхностного рельефа для объяснения особенностей роста пленок из распыленных потоков. Вместе с тем сделаем некоторые предположения относительно начальной фазы развития рельефа поверхности мишени, которая может быть связана со следующими обстоятельствами. Атомы ниобия, бомбардируя оловянную мишень, образуют в слое имплантации (рис. 1) локальные области, отличающиеся напряженным состоянием. Первые – это области с повышенной концентрацией вакансий и их комплексов (в том числе зарождающихся дислокационных петель вычитания), характеризующиеся повышенным уровнем растягивающих микронапряжений. Вторые – области кристаллической решетки олова, содержащие дефекты типа внедрения, в том числе дислокационные петли внедрения, характеризующиеся повышенным уровнем сжимающих микронапряжений (области, соответствующие конечным стадиям развития каскада столкновений). Кроме этого протекание в слое внедрения радиационно-стимулированной диффузии, скорость которой пропорциональна концентрации созданных точечных дефектов, может вызывать локальную сегрегацию ниобия в решетке олова с образованием зародышей новой фазы. Это означает, что с микроскопической точки зрения в приповерхностном слое есть некая неоднородность концентрации компонентов мишени, коррелирующая с уровнем и знаком локального напряженного состояния кристаллической решетки матрицы. Естественно ожидать, что ионное травление таких областей протекает с различной скоростью. В условиях статистического разброса малых объемов кристаллической решетки, напряжения в которых отличаются знаком, существует вероятность образования областей, характеризующихся повышенным уровнем сжимающих микронапряжений, с конфигу-

рацией соответствующей напряженному состоянию всестороннего сжатия. В процессе распыления поверхность мишени приближается к таким областям, при этом релаксация напряженного состояния будет протекать с возникновением локального процесса массопереноса, который на поверхности мишени проявляется в виде зародыша вискера. Механизм вискерообразования под действием напряжений рассматривается, например, в работе [43].

Сказанное выше касается, в первую очередь, механизмов развития рельефа поверхности на наноуровне, которые менее всего освещены в литературе. При облучении оловянной мишени, находящейся в зоне прямой ее видимости с катода дугового источника, следует ожидать протекания явлений, которые описываются собственными и несобственными механизмами развития рельефа поверхности на микронном уровне [41]. Это следует из того факта, что часть поверхности мишени из олова покрыта микрокаплями ниобия микронного и субмикронного размера, причем, как известно [12], коэффициенты распыления этих индивидуальных веществ существенно отличаются.

При проведении экспериментов по распылению мишени подача ускоряющего напряжения осуществлялась в последовательности от большего его значения к меньшему. Очевидно, что развитие равновесного рельефа поверхности мишени было достигнуто при ускоряющем потенциале 3 кВ. Время предварительной бомбардировки мишени для выхода на стационарный режим распыления выбиралось исходя из зависимости (10).

Стационарный режим распыления мишени соответствует динамическому равновесию процесса образования и сглаживания шероховатостей микронного размера. Бомбардировка мишени низкоэнергетическими ионами, при высоких дозах облучения, зачастую приводит к образованию квазипериодической волнообразной структуры на микронном уровне, которая более четко проявляется для полупроводников и изоляторов. При этом образующиеся гребни располагаются перпендикулярно направлению пучка

[41]. Это не противоречит общей закономерности формирования в стационарном состоянии квазипериодических структур при протекании в открытых системах неравновесных процессов с обратной связью [34]. Здесь обратная связь проявляется в виде конкурирующих процессов распыления и конденсации вещества мишени. В процессе распыления гребни изменяют свою высоту относительно среднего значения. Можно ожидать также перемещения гребней параллельно поверхности мишени при распылении их боковых поверхностей с различной скоростью.

Оценим влияние шероховатости на возникновение возможных концентраторов напряженности электрического поля на поверхности мишени. При этом мишень, находящаяся в плазме дугового разряда, будем рассматривать как плоский зонд Ленгмюра. Из [16, 44, 45] запишем выражения для ионного тока насыщения на зонд и ширины слоя (D) объемного заряда ионов, отделяющего мишень от границы плазмы.

$$j_i = 8,9 \cdot 10^{-14} n \sqrt{E/\mu}, \quad (a)$$

где n – плотность ионов в плазме (см^{-3}), E – средняя энергия электронов (эВ), молярная масса (г/моль), j_i – плотность ионного тока (А/см^2);

$$D = \sqrt{4\epsilon_0/9j_i} (2eN_0/\mu)^{1/4} U^{3/4}, \quad (б)$$

где N_0 – число Авогадро, μ – молярная масса, U – ускоряющее напряжение на мишени (выражение (б) приведено в системе СИ). Экспериментальное значение плотности ионного тока на мишень $j_i \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{А/см}^2$, при $E = 3$ эВ, следовательно из (а) получим, что $n \approx 8 \cdot 10^{11} \text{см}^{-3}$. Из (б) находим, что D изменяется от $\sim 0,6$ мм до ~ 3 мм, при изменении потенциала мишени от 0,4 кВ до 3 кВ.) Отметим, что для указанных выше данных радиус Дебая $r_D \sim 10$ мкм, т.е. $r_D/D \ll 1$ ($r_D = 5 \cdot 10^2 \times \sqrt{E/n}$ [46], где E в эВ, а n в см^{-3}).

Из полученных значений толщины слоя положительного объемного заряда, в сравнении с характерными размерами высоты микронеровностей мишени (см. рис. 17), следует, что ионы ускоряются в электрическом поле

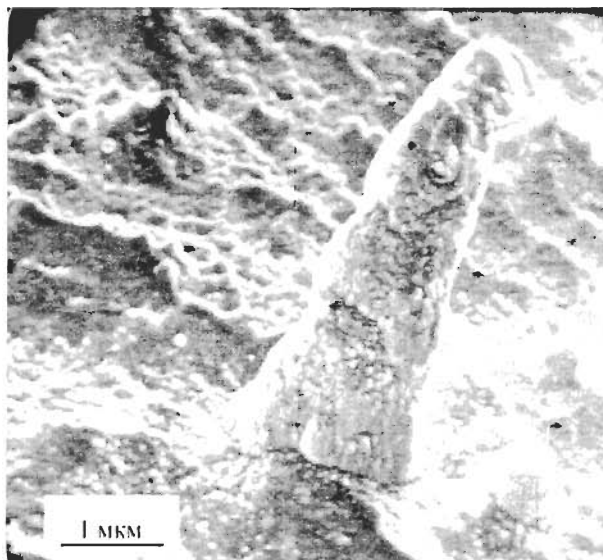


Рис. 17. Развитие рельефа поверхности оловянной мишени при ее облучении ускоренными ионами ниобия.

плоской мишени (в начальный момент ускорения концентраторами напряженности электрического поля можно пренебречь). Рельеф поверхности играет существенную роль на конечной стадии ускорения в момент соударения ускоренной частицы с поверхностью, определяя реальный (локальный) угол бомбардировки. Для простоты будем полагать что все гребни имеют одинаковые углы при вершине, тогда, при отсутствии затенения, для угла распыления (ψ) поверхностей гребня, обращенных к катоду (нечетные номера) и удаленных от него (четные номера), соответственно можно записать: $\psi_{2n+1} = 90 - (\theta + \alpha)$, $\psi_{2n} = 90 - (\theta - \alpha)$, где θ – половина угла при вершине гребня, а α – угол бомбардировки плоской мишени, зависящий от ускоряющего напряжения. Так как начальная кинетическая энергия ионов ниобия около 116 эВ [10], получим, что \pm для ионов со средним зарядом $3|e|$ уменьшается от $\sim 17^\circ$ до $\sim 6^\circ$ при увеличении ускоряющего напряжения от 0,4 кВ до 3 кВ. С учетом реальных зарядов ионов $3|e|$ изменяется в более широких пределах. Учитывая вышесказанное и принимая во внимание то, что для ускоренных ионов со средней массой коэффициент распыления достигает максимальных значений в интервале углов от 63° до 85° [16], можно объяснить отличия в угловой зависимости скорости осаждения пленок (см. рис. 11). Действительно, увеличение α , а, следовательно, и ψ_{2n} при умень-

шении ускоряющего потенциала мишени приводит к росту относительной величины потока, испускаемого боковой поверхностью, с четными номерами, максимальное значение которого достигается при некотором угле φ (см. рис. 1). Следует также иметь в виду то, что в суммарном потоке присутствует некоторая доля отраженных ионов, при этом, очевидно, что относительный вклад отраженных частиц в результирующий поток, зависящий от ускоряющего потенциала мишени, больше на поверхности ($2n$).

Компьютерный расчет коэффициентов распыления дает возможность оценить среднее значение угла θ при усреднении угла распыления:

$$\langle \psi \rangle = \sum_{n=0}^N 1/N \langle \psi_{2n+1} + \psi_{2n} \rangle \approx 1/2 \langle \psi_1 + \psi_2 \rangle .$$

Так при энергии бомбардирующих частиц ниобия $E = 9$ кэВ, варьируя ψ , установлено, что угол распыления $\langle \psi \rangle \approx 36^\circ$, отсюда $\langle \theta \rangle \approx 54^\circ$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы вакуумной конденсации пленок и ионного распыления вещества это неравновесные процессы в открытых системах, при этом характеризующие систему макроскопические, определяемые экспериментально физические величины, описываемые в рамках классической физики, испытывают флуктуации различного уровня.

Конечная структура и физико-химические свойства формируемой пленочной системы зависят от эволюции системы в открытом состоянии, имеющей вероятностный характер. Степень неравновесности процессов в открытых системах определяется кинетическими параметрами, среди которых важнейшими являются плотность потока конденсирующихся частиц и их энергия.

Экспериментальное наблюдение некоторого параметра данной открытой системы, находящейся в стадии формирования, предполагает усреднение его по некоторому достаточно большому ансамблю частиц. При этом уровень флуктуаций исследуемого параметра в стационарных условиях формирования, коррелирует с некоторым конечным размером рассматриваемой области, масштаб

которой зависит от степени неравновесности открытой системы. В этом смысле можно говорить о неопределенности данной физической величины. Например, в случае трансформации ионно-плазменного потока максимальная неопределенность присуща напряженному состоянию и концентрации компонентов в слое внедрения распыляемой мишени. Завершение процесса формирования некоторой системы предполагает прекращение массопереноса, что переводит сформированную систему в замкнутое состояние, характеризующееся существенно меньшей степенью внешнего воздействия.

Переход системы в замкнутое состояние изменяет значения физических величин, описывающих состояние данной системы. Происходит переход от динамических, стационарных величин к квазиравновесным, в том числе метастабильным значениям. При этом в системе оказывается замороженным некоторый уровень флуктуаций физических величин. Отсюда можно сделать вывод, что в формируемых многокомпонентных системах принципиально невозможно получить строгое выполнение стехиометрических соотношений компонентов на наноуровне. Степень удаленности реальных средних концентраций от их значений в фиксированном нанобъеме зависит от метода формирования тонких пленок.

Стремление системы к равновесию с минимизацией свободной энергии предполагает протекание диффузионных процессов, транспортным звеном которых в нормальных условиях являются вакансии. Уменьшение их концентрации ниже термодинамически равновесной величины фиксирует систему в устойчивом метастабильном состоянии, что характерно для пленок, сформированных в диапазоне энергий $E_0 < E \leq 2E_d$, $\langle E \rangle \sim E_d$.

ВЫВОДЫ

1. На примере формирования пленок ниобия и пленок системы ниобий-олово продемонстрировано применение метода трансформации ионно-плазменного потока, генерируемого катодом вакуумно-дугового устройства.

2. Экспериментально установлено, что при температуре конденсации порядка $1/3T_m$ в интервале энергий $E_0 < E \leq 2E_d$, $\langle E \rangle \sim E_d$ осаждаемых частиц, формируются высокостабильные однокомпонентные пленки, обладающие повышенным уровнем сжимающих макронапряжений.
3. Предложена элементарная феноменологическая модель, поясняющая физическую сущность формирования бинарных сплавов при распылении проводящей мишени ускоренными ионами металлов. Получены выражения, по которым произведена оценка интегральных коэффициентов распыления на основе экспериментальных данных.
4. Для однокомпонентных и двухкомпонентных пленок продемонстрирована роль термодинамических и кинетических факторов, проявляющаяся в их взаимосвязи, в формировании конкретной структуры и фазового состава пленок.
5. Проведено разграничение радиационно-стимулированной (РСД) и конденсационно-стимулированной (КСД) диффузии: РСД – $E \gg E_d$; КСД (а) – $E \leq E_0$, $\langle E \rangle \sim kT$ (вакансионный механизм), КСД (б) – $E_{ef} < E \leq 2E_d$, $\langle E \rangle \sim E_d$ (межузельный механизм).
6. Выявленный эффект дальнего действия при гомоэпитаксиальном формировании покрытий является следствием конденсационно-стимулированной диффузии по междузельному механизму в системе пленка-подложка. Предложено его практическое применение для коррозионной защиты массивных образцов.
6. Eckstein W., Roth J., Nagel W., Dohmen R.//J. of Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 238. – P. 55.
7. Дудкин В.А., Пуха В.Д., Палатник Л.С., Вус А.С., Пуха В.Е.//ФХОМ.–1994.– № 4-5. – С. 50.
8. Дудкин В.А., Пуха В.Е., Вус А.С.//В зб. Фізико-хімічні, структурні та емісійні властивості тонких плівок і поверхні твердого тіла. Запоріжжя. ЗДУ. – 1995. – Вип. 2. – С. 73.
9. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции/Под ред. Дж Поута, К Ту, Дж Мейера. – М.: Мир, 1982. – 543 с.
10. Месяц Г.А., Баренгольц С.А.//УФН. – 2002. – № 172, Вип. 10. – С. 1113.
11. Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы – М.: Металлургия, 1990. – 216 с.
12. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление одноэлементных твердых тел/Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
13. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственное распределение энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах.– М.: Энергоатомиздат, 1985. – 248 с.
14. Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. – Новосибирск: Наука, 1985. – 224 с.
15. Черняк Е.Я. Осаждение тонких пленок из низкоэнергетических ионных пучков. Обзоры по электронной технике. Серия 7Ю № 14 (676). – М.: ЦНИИ Электроника, 1979. – 54 с.
16. Габович М., Плешивцев Н., Семашко И. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей.– М.: Энергоатомиздат, 1986. – 249 с.
17. Fontell A., Arminen E.//Canadian Journ. Of Physics. – 1969. – Vol. 47, No. 21. – P. 3405.
18. Vyskocil J., Musil J.//Surface and Coatings Technology. – 1990. – Vol. 43-44. – P. 299.
19. Zhitomirsky V.N., Grimberg I., Rapoport L., Boxman R.L., Travitzky N.A., Goldsmith S., Weiss B.Z.//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 133-134. – P. 114.
20. Zarchin O., Zhitomirsky V.N., Goldsmith S., Boxman R.L.//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – Vol. 36. – P. 2262.
21. Технология тонких пленок. Справочник. Т. 1./ Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. Радио, 1977. – 664 с.
22. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Зубарев Е.Н., Пугачев А.Т.//ФТТ.–2009.– Т. 51, № 5. – С. 1034.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вус А.С., Дудкин В.А., Пуха В.Е.//ПТЭ. 1986. – № 2. – С. 221.
2. Палатник Л.С., Дудкин В.А., Вус А.С., Пуха В.Е.//ФХОМ. – 1986. – № 3. – С. 62.
3. Sanders D.M.//Vac. Sci Technol. A. – 1988. – Vol. 6. – No. 3. – P. 1929.
4. Martins D.R. Salvadori M.C. Verdonck P., Brown I.G.//Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81, No. 11. – P. 1169.
5. Anders Андрей.//Appl. Phys. Lett.–2004.–Vol. 85, No. 25. – P. 6137.

23. Вус А., Дудкин В., Зубарев Е., Пуха В., Савицкий Б.А.//ВАНТ сер. яд. – физ. иссл. – 1989. – Т. 3, № 3. – С. 79.
24. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах.–М.: Мир, 1971.–367 с.
25. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Структурные превращения в тонких пленках. – М.: Металлургия, 1982. – 248 с.
26. Вус А., Дудкин В., Зубарев Е., Пуха В.//ВАНТ сер. яд.– физ. иссл.– 1989. – Т. 3, № 3. – С. 74.
27. Вус А.С., Дудкин В.А., Пуха В.Е.//ВАНТ сер. яд. – физ. иссл. – 1991. – № 1. – С. 64.
28. А.с. №1683354. Бюллетень СССР открытия, изобретения. 1991. № 37.
29. Косевич В., Космачев С., Карповский М., Клименко В., Дудкин В.// Поверхность физика, химия, механика. –1986. – Т. 8. – С. 151.
30. Косевич В., Космачев С., Карповский М., Клименко В., Дудкин В. Поверхность физика, химия, механика. – 1987. – Т. 1. – С. 111.
31. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979.
32. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергия точечных дефектов в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 80 с.
33. Шалаев А.М. Свойства облученных металлов и сплавов. – К.: Наукова думка, 1985. – 308 с.
34. Нелинейные волны. Самоорганизация/Отв. ред. А.В. Гапонов-Грехов, М.И. Рабинович. – М.: Наука, 1983. – 264 с.
35. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. – 512 с.
36. Bullough R.//Ann. Chim.–1984.– Vol. 9. – P. 255.
37. Зубарев Е.Н., Козьма А.А., Стеценко А.Н., Федоренко С.З.//ФММ. – 1986. – Т. 62, № 3. – P. 588.
38. Палатник Л.С., Зубарев Е.Н., Козьма А.А., Стеценко А.Н., Федоренко А.И.// Кристаллография. – 1987. – Т. 32, № 2. – С. 445.
39. Рентгеновский флуоресцентный анализ/Под ред. Н.Ф. Лосева. – Новосибирск: Наука, 1991. – 172 с.
40. Вакуумные дуги. Теория и приложения. – М.: Мир, 1982. – 432 с.
41. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Распыление сплавов и соединений, распыление под действием электронов и нейтронов, рельеф поверхности//Под ред. Р. Берриша. – М.: Мир, 1986. – 484 с.
42. Nastasi M., Mayer J.W.//Materials Science and Engineering. – 1994. – Vol. R12. – P. 1.
43. Беграмбеков Л.Б. Модификация поверхности твердых тел при ионном и плазменном воздействии. Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2001. – P. 34 с.
44. Сысун В.И. Зондовые методы диагностики плазмы. Учебное пособие. – Издательство Петрозаводского университета, 1997. – 59 с.
45. Каган Ю.М., Перель В.И.//УФН.–1963.– Т. 81; № 3. – С. 409.
46. Голант В.Е., Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы. – М.: Атомиздат, 1977. – 384 с.