

УДК 537.563; 537.533.9
EDN: WNXYEQ

PACS: 52.50.Dg



Влияние температуры подложки на параметры пленок оксида алюминия при электронно-лучевом испарении алюминия в атмосфере кислорода

В. А. Бурдовицин, К. И. Карпов, Л. Ж. Нгон А Кики, Е. М. Окс

Приведены экспериментальные результаты измерения параметров пленок оксида алюминия, осажденных электронно-лучевым испарением алюминия в кислороде при разных температурах подложки. Показано, что характер влияния температуры определяется соотношением давления кислорода и скорости осаждения пленки.

Ключевые слова: форвакуумный электронный источник, электронно-лучевое испарение алюминия, кислород содержащая среда, реакция алюминия с кислородом, пленки оксида алюминия.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-1-58-63

Введение

Испарение металлов в окислительной атмосфере кислорода (реактивное испарение) представляет собой один из методов осаждения оксидных диэлектрических пленок [1]. Реактивное испарение получило гораздо меньшее распространение по сравнению с реактивным распылением [2], что не в последнюю очередь связано со сложностями контроля процесса. В то же время, скорости осаждения пленок в процессах реактивного испарения в разы превышают аналогичные

величины даже при магнетронном распылении [3]. Это обстоятельство, по-прежнему, вызывает интерес к реактивному испарению, в особенности, тех металлов, у которых температуры испарения оксидов существенно выше их собственных температур испарения. Это, в частности, выполняется для оксида алюминия [4].

Использование в качестве испарителя электронного пучка обеспечивает более широкое варьирование параметрами нагрева. Так называемые форвакуумные плазменные источники электронов [5] обеспечивают возможность генерации электронных пучков в ранее недоступной области повышенных давлений от единиц до сотни Па. Это делает такие устройства привлекательными для реализации на их основе процессов синтеза алюмооксидных покрытий в результате электронно-лучевого испарения алюминия в кислороде. Как показано в нашей предыдущей работе [6], параметрами, оказывающими влияние на параметры и свойства пленок оксида алюминия, полученных электронно-лучевым испарением алюминия в кислороде, являются давление p кислорода и скорость осаждения V_d . Варьирование этими параметрами позволяет осаждать покрытия, чьи свойства изменяются от металлических до диэлектриче-

Бурдовицин Виктор Алексеевич, в.н.с., д.т.н., профессор.

E-mail: burdov@fet.tusur.ru

Карпов Кирилл Игоревич, м.н.с., инженер.

E-mail: kkarпов99@gmail.com

Нгон А Кики Лионель Жоэль, инженер.

E-mail: joelngon52@gmail.com

Окс Ефим Михайлович, зав. лаб., д.т.н., профессор.

E-mail: oks@fet.tusur.ru

Томский Государственный университет систем управления и радиоэлектроники.

Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 40.

Статья поступила в редакцию 13.09.2023

После доработки 25.10.2023

Принята к публикации 2.11.2023

Шифр научной специальности: 1.3.5.

ских, характерных для стехиометрического оксида алюминия. Вместе с тем, при соблюдении постоянства p и V_d наблюдается разброс параметров осаждаемых пленок, что может быть связано с неконтролируемым нагревом подложки, например, за счет излучения тигля. В настоящей работе проводится исследование зависимости параметров алюмооксидных пленок от температуры подложки, контролируемой в процессе осаждения.

Техника и методика эксперимента

Для проведения экспериментов использовалась установка, схематически изображенная на рис. 1.

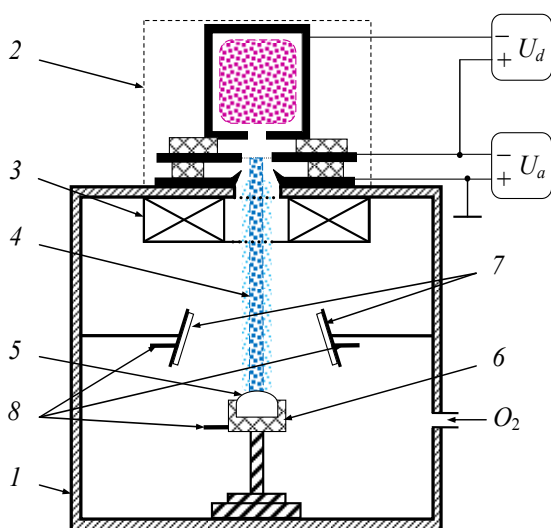


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – вакуумная камера; 2 – электронный источник; 3 – фокусирующая система; 4 – электронный пучок; 5 – испаряемый металл; 6 – графитовый тигель; 7 – держатели подложек (нагреватели); 8 – терморпара

Форвакуумный плазменный электронный источник 2 [5], снабженный фокусирующей системой 3, располагался на верхнем фланце вакуумной камеры 1. Для откачки вакуумной камеры 1 применялся механический форвакуумный насос ADVAVAK 40, обеспечивающий предварительный вакуум уровня 1 Па. Напуск кислорода с помощью игольчатого натекавателя создавал необходимое рабочее давление. Эмиссионная плазма в электронном источнике формировалась в разряде с полым катодом при подаче на разрядный про-

межутки напряжения U_d . Напряжение U_a , прикладываемое к ускоряющему промежутку, обеспечивало формирование электронного пучка 4. Пучок производил разогрев и испарение алюминия 5, размещенного в графитовом тигле 6. Продукты испарения одновременно осаждались на три подложки 7, закрепленные в нагревателях (на рисунке не показаны), расположенных симметрично относительно тигля с испаряемым металлом. Использование нагревателей позволило принудительно задавать температуру подложки в процессе осаждения пленки. При этом измерялась только результирующая температура без учета источника тепла. В качестве подложек использовались пластинки оптического кварца размером $20 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$. Перед загрузкой в вакуумную камеру пластинки подвергались кипячению в ацетоне и в дистиллированной воде с последующей сушкой. В процессе испарения контролировались давление в камере, ток в цепи тигля (ток пучка), ускоряющее напряжение, а также температуры тигля и подложек, измеряемые терморпарами 8. Толщина осажденных пленок определялась с использованием интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляла 2–3 мкм при скорости роста 0,1–0,4 мкм/мин. Измерение спектров пропускания пленок производилось на спектрофотометре СФ-2000, а их состав определялся с использованием растрового микроскопа Hitachi 3400N, оснащенного приставкой Bruker XFlash 4010 для энергодисперсионного анализа.

Результаты и обсуждение

Анализ спектров пропускания пленок показал, что вблизи края собственного поглощения выполняется соотношение, характерное для аморфных веществ [7]

$$\alpha = A\sqrt{h\nu - E_g}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения; $h\nu$ – энергия кванта света; A – константа.

Построение графика в координатах α^2 , $h\nu$ позволяет линеаризовать экспериментальные зависимости [8] и определить оптическую ширину запрещенной зоны E_g по точке пересечения соответствующей прямой с осью $h\nu$.

Представленные на рис. 2 результаты указывают на изменение величины E_g с изменением температуры подложки. Характер зависимостей определяется параметром p/V_d . Для пленок, осажденных при p/V_d менее 5 Па·мин/мкм, с ростом температуры наблюдается снижение E_g , в то время как при условии больших p/V_d имеет место рост E_g с повышением температуры осаждения. Измерения атомного содержания элементов в исследуемых слоях дают основания утверждать, что, как отмечалось в [6], указанные зависимости вызваны изменением атомного соотношения O/Al кислорода и алюминия в осажденных пленках (рис. 3).

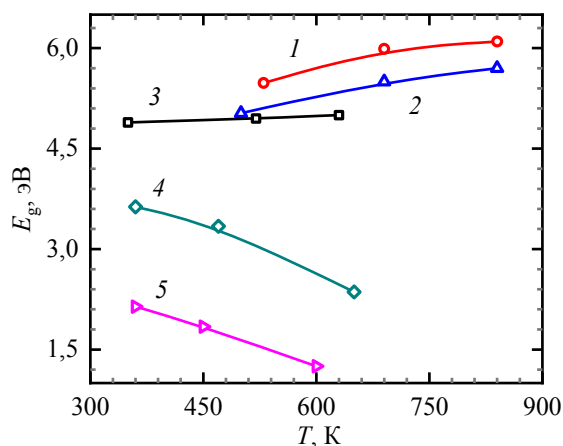


Рис. 2. Оптическая ширина E_g запрещенной зоны как функция температуры T осаждения для разных значений параметра p/V_d в Па·мин/мкм: 1 – 10; 2 – 8,3; 3 – 6,6; 4 – 4,7; 5 – 3,5

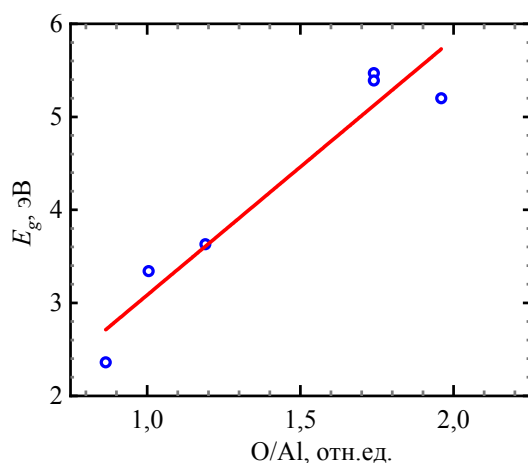


Рис. 3. Оптическая ширина E_g запрещенной зоны как функция отношения атомного содержания O/Al в пленке

Прежде всего, следует заметить, что в условиях эксперимента плотность потока мо-

лекул кислорода из газовой фазы на подложку примерно на два порядка превышает аналогичную величину для атомов алюминия, оцененную по скорости роста слоя. Тем не менее, параметр p/V_d оказывает заметное влияние на характер зависимости параметров осаждаемых пленок от температуры. Это обстоятельство дает основание к допущению об одновременном влиянии двух факторов. Первый фактор связан с увеличением скорости реакции окисления с повышением температуры. Второй фактор определяется тем обстоятельством, что повышение температуры вызывает снижение адсорбции молекул кислорода на подложке, что и обуславливает спад E_g за счет обеднения слоя оксида атомами кислорода. На основании сформулированной гипотезы может быть выполнена оценка процесса формирования оксида алюминия. Экспериментальная зависимость оптической ширины запрещенной зоны от атомного соотношения O/Al (рис. 3) близка к линейной. Это дает основания для линейной аппроксимации указанной зависимости. В свою очередь, величина O/Al определяется скоростью преобразования алюминия в оксид, которая, как указано выше, зависит от двух факторов. Связь скорости V_{ox} реакции окисления с температурой выражается уравнением Аррениуса [9]

$$V_{ox} = Ae^{\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где E – энергия активации реакции алюминия с кислородом; R – газовая постоянная; T – температура; A – максимальная скорость реакции, достигаемая при отсутствии потенциального барьера. В известной литературе [9, 10] сведения об энергии активации указанной реакции заметно разнятся, но имеют порядок 10^4 – 10^5 Дж/моль. В этом случае при возрастании температуры от 300 К до 900 К рассчитанная скорость реакции возрастает в сотни раз, что должно отразиться на изменении отношения O/Al и величины E_g . Согласно результатам измерения, изменение E_g и отношения O/Al при изменении температуры осаждения существенно меньше, что ставит задачу установления связи между скоростью реакции окисления и отношением атомных концентраций в слое. В настоящей работе предлагается выразить такую связь в виде

экспоненты с меньшей энергией активации E_1 , величину которой определить с учетом эксперимента. Искомая зависимость имеет вид

$$O/Al = Be^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (3)$$

где B – подгоночный параметр; $E_1 = 1000$ Дж/моль.

Для описания адсорбции воспользуемся теорией Ленгмюра [11], согласно которой степень заполнения θ поверхности подложки молекулами кислорода описывается выражением

$$\theta = \frac{pb}{1 + pb}, \quad (4)$$

где p – давление кислорода, а параметр b связан с температурой соотношением

$$b = b_0 e^{-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}}, \quad (5)$$

где ΔH_{ads} – изменение энтальпии при адсорбции кислорода на поверхность алюминия; b_0 – константа.

Согласно литературным данным [12], величина ΔH_{ads} для системы алюминий – кислород имеет значение порядка 10^3 – 10^4 Дж/моль, однако существенно зависит от условий эксперимента. Учитывая это обстоятельство, примем $\Delta H_{ads} = -3500$ Дж/моль, основываясь на экспериментальных результатах.

Принятые нами конкретные значения энергии активации и изменения энтальпии позволяют теоретически описать полученные экспериментальные данные. При этом, отличие от известных в литературе значений энергий активации может быть обусловлено, по нашему мнению, тем обстоятельством, что в известных работах определение указанной величины производилось в экспериментах по окислению алюминиевых образцов, в то время как в наших экспериментах в реакцию вступают отдельные атомы алюминия, поступающие на поверхность подложки, заполненную кислородными молекулами. Еще одна возможная причина состоит в том, что отношение O/Al в пленке с возрастанием скорости реакции повышается нелинейно, поскольку имеет верхним пределом величину $3/2$, определяе-

мую стехиометрией. Отличие в значении ΔH_{ads} может быть объяснено, если принять во внимание, что условия адсорбции на растущую пленку могут отличаться от адсорбции на стационарной поверхности.

Используя изложенную выше гипотезу об одновременном учете двух факторов, итоговую функцию F , определяющую соотношение кислорода и алюминия в слое, представим в виде произведения выражений (3) и (4)

$$F = Be^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot \frac{pb_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right)}{1 + pb_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right)}. \quad (6)$$

Функция F позволяет проследить зависимость результата взаимодействия кислорода с алюминием в виде некоторой относительной величины, пропорциональной атомному отношению кислорода к алюминию в осаждаемом слое. Поскольку предложенная модель не учитывает скорости V_d осаждения пленки, то влияние параметра p/V_d учтем изменением давления p кислорода. На рис. 4 приведены зависимости функции F от температуры для трех давлений кислорода. Как можно заметить, растущая кривая при сравнительно больших давлениях сменяется на спадающую при малых давлениях. С нашей точки зрения, это означает справедливость предположений об одновременном влиянии двух факторов, определяющих соотношение кислорода и алюминия в растущем слое.

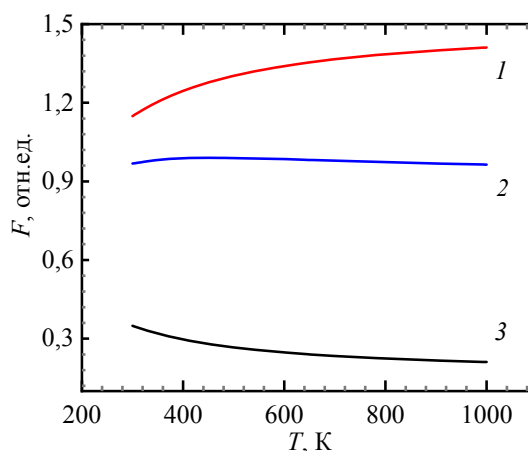


Рис. 4. Функция F в зависимости от температуры для разных давлений кислорода: 1 – 100 Па; 2 – 20 Па; 3 – 2 Па

Заключение

Приведенные результаты однозначно свидетельствуют о влиянии температуры подложки на параметры осаждаемых пленок. Обнаруженная в эксперименте зависимость оптической ширины E_g запрещенной зоны пленок оксида алюминия, полученных электронно-лучевым испарением алюминия в кислород содержащей атмосфере, от температуры T подложки в процессе осаждения связана с изменением атомного содержания кислорода и алюминия в слое. Характер зависимости определяется величиной p/V_d , представляющей собой частное от давления кислорода и скорости осаждения пленки. При p/V_d менее 5 Па·мин/мкм величина E_g снижается с возрастанием T , а при больших p/V_d возрастает. Причина указанного различия состоит в том, что при повышении температуры подложки проявляются два фактора: возрастание скорости реакции окисления алюминия и снижение адсорбции молекул кислорода на алюминии. Результаты проведенных исследований позволяют более обоснованно подходить к созданию технологии электронно-лучевого реактивного синтеза оксидных покрытий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-29-00837.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mattox D. M. Vacuum Deposition, Reactive Evaporation, and Gas Evaporation. In ASM HANDBOOK Vol. 5. Surface Engineering.
2. Kim D. Y., Smart T. J., Majer L., Smink S., Mannhart J., Braun W. / J. Appl. Phys. 2022. Vol. 132. P. 245110.
3. Olsson M. K., Maca'k K., Graf W. / Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 122. P. 202–207.
4. Гаврилов Н. В., Каменецких А. С., Третников П. В., Чукин А. В. / Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 20. С. 86–94.
5. Бурдовицин В. А., Журков И. С., Окс Е. М., Осипов И. В., Федоров М. В. / ПТЭ. 2005. № 6. С. 66–68.
6. Burdovitsin V. A., Karpov K. I., Ngon A Kiki L. J., Oks E. M. / High Temp Mat Proc. 2024. Vol. 28. № 1. P. 1–8.
7. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1974.
8. Yakuphanoglu F., Arslan M. / Optical Materials. 2004. Vol. 27. P. 29–37.
9. Hasani S., Panjepour M., Shamanian M. / Open Access Scientific Reports. 2012. Vol. 1. Iss. 8. P. 385.
10. Maguire J. F., Woodcock L. V. / J. Fail. Anal. and Preven. 2022. Vol. 22. P. 1771–1775.
11. Shimizu S., Matubayasi N. / Langmuir. 2021. Vol. 37. P. 11008–11017.
12. Kiselev A. I., Shevchenko V. G., Popova N. A. / Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2019. Vol. 55. № 2. P. 243–246.

PACS: 52.50.Dg

The effect of the substrate temperature on the parameters of aluminum oxide films during electron beam evaporation of aluminum in an oxygen atmosphere

V. A. Burdovitsin, K. I. Karpov, L. J. Ngon A Kiki and E. M. Oks

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics
40 Lenin Ave., Tomsk, 634050, Russia
E-mail: burdov@fet.tusur.ru

Received 13.09.2023; revised 25.10.2023; accepted 2.11.2023

Experimental results of measuring the parameters of aluminum oxide films deposited by electron beam evaporation of aluminum in oxygen at different substrate temperatures are presented. It is shown that the nature of the temperature effect is determined by the ratio of oxygen pressure and the film deposition rate.

Keywords: fore-vacuum electron source, electron beam evaporation of aluminum, oxygen-containing medium, reaction of aluminum with oxygen, aluminum oxide films.

REFERENCES

1. Mattox D. M., Vacuum Deposition, Reactive Evaporation, and Gas Evaporation. In ASM HANDBOOK Vol. 5. Surface Engineering.
2. Kim D. Y., Smart T. J., Majer L., Smink S., Mannhart J. and Braun W., J. Appl. Phys. **132**, 245110 (2022).
3. Olsson M. K., Maca'k K. and Graf W., Surface and Coatings Technology **122**, 202–207 (1999).
4. Gavrilov N. V., Kamenetskikh A. S., Tretnikov P. V. et al., Tech. Phys. Lett. **43**, 951–954 (2017).
5. Burdovitsin V. A., Zhirkov I. S., Oks E. M., Osipov I. V. and Fedorov M. V., Pribory i tekhnika eksperimenta, № 6, 66–68 (2005).
6. Burdovitsin V. A., Karpov K. I., Ngon A Kiki L. J. and Oks E. M., High Temp Mat Proc. **28** (1), 1–8 (2024).
7. Mott N. and Devis E., Elektronnyye protsessy v nekrystallicheskih veshchestvakh, Moscow, Mir, 1974.
8. Yakuphanoglu F. and Arslan M., Optical Materials **27**, 29–37 (2004).
9. Hasani S., Panjepour M. and Shamanian M., Open Access Scientific Reports **1** (8), 385 (2012).
10. Maguire J. F. and Woodcock L. V., J. Fail. Anal. and Preven. **22**, 1771–1775 (2022).
11. Shimizu S. and Matubayasi N., Langmuir **37**, 11008–11017 (2021).
12. Kiselev A. I., Shevchenko V. G. and Popova N. A., Protection of metals and physical chemistry of surfaces **55** (2), 243–246 (2019).