

Колинько С.А.,
к. ф.-м.н., доцент,
Ковтуненко В.С.,
Яценко И.В.,
Ващенко В.А.,
д.т.н., профессор

Черкасский
государственный
технологический
университет

УДК 539.3: 537.312: 546.28

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК В УСЛОВИЯХ ДИСКРЕТНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ

Приведено результаты экспериментальных исследований зависимости наноструктуры аморфных тонких пленок систем As-Se и Ge-Sb от технологических условий напыления. Теоретично рассчитано распределение температуры и термоэластичной напряжения в подложке при конденсации пленок. Предложено использовать результаты расчетов для оптимизации технологических процессов получения пленок.

The results of experimental researches of dependence of the nanostructure of amorphous thin films of As-Se and Ge-Sb systems from technological spraying conditions are shown. Distribution of temperature and thermoelastic voltage in a substrate attached to films condensation is calculated theoretically. The results of computations are offered to make use for optimization of technological films obtaining processes.

Современный уровень развития точного приборостроения [1-4] предъявляет повышенные требования к свойствам (структуре, составу, толщине и др.) тонких пленок некристаллических полупроводников, используемых в качестве составных элементов оптических интегральных схем, изделий оптоэлектроники, микрооптики и др. При этом свойства указанных пленок определяются возможностью реализации для аморфного вещества данного химического состава множества различных структурных состояний, формирование которых во многом обусловлено технологическими условиями синтеза некристаллического материала. Одним из наиболее важных факторов, которые влияют на структурообразование, а следовательно, и на свойства пленок, является температурное поле подложки, возникающее при осаждении потока паров материала пленки (например, систем As-Se и Ge-Sb [5]).

1. Экспериментальная часть

Тонкие пленки для электронно-микроскопических исследований получали в вакуумных постах ВУП-4 и ВУП-5. Как сходные материалы использовали прокалибранный по размеру (200-300 мкм) порошок стекол системы As-Se соответствую-

щих составов или смесь порошков герmania и сурьмы, смешанных в необходимых пропорциях, для системы Ge-Sb. Порошок при помощи специального дозатора, которым была оснащена технологическая установка, подавали в tantalовый испаритель. Температура испарителя T_i , составляла 770 и 870 К при напылении пленок системы As-Se и 1470 К – при получении пленок системы Ge-Sb. Температуру испарителя контролировали платино-платинородиевой термонарой. Давление остаточной атмосферы поддерживали на уровне $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Пленки конденсировались на свежие сколы по плоскости (001) монокристаллов NaCl и KCl, температуры которых равнялись комнатной. Структурные исследования полученных образцов проводили на электронных микроскопах ЭМ-200 и ЭМВ-100Б с ускоряющим напряжением 75 кВ.

Как показали результаты исследований, наноструктурная неоднородность конденсатов As_xSe_{100-x} ($30 < x < 45$ ат.%) уменьшается при увеличении температуры испарителя (рис. 1). Полученный результат можно объяснить тем, что увеличение энергии потока пара способствует увеличению подвижности адсорбированных частиц на подложке, а это, в свою очередь, благоприятствует

формированию более однородной структуры. Такой же результат наблюдается при напылении пленок германия. В то время, когда использование простого термического испарения приводит к реализации на подложке неоднороднойnanoструктуры [6], пленки Ge,

полученные нами методом дискретного термического испарения [7], имеют однородную структуру. Следует отметить, что температура паровой фазы при дискретном испарении существенно выше, чем при простом термическом испарении.

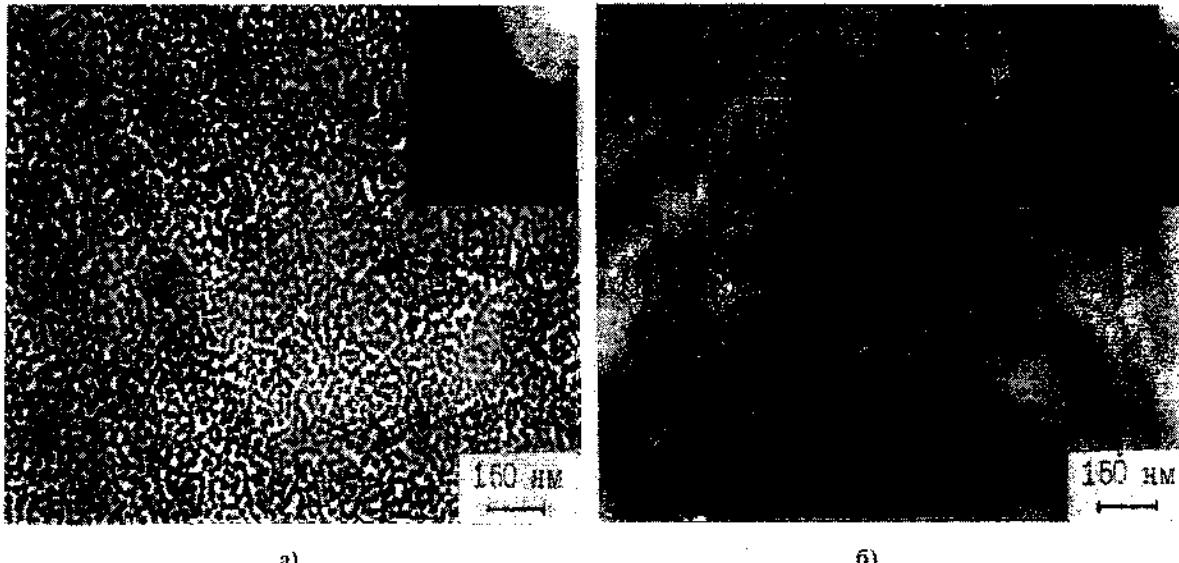


Рис.1. Електронно-мікроскопічні снимки і електронограми пленок:
а) $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $T_n=770$ К; б) $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$, $T_n=870$ К

Для пленок $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ в области составов $45 < x < 55$ ат.% характерна обратная тенденция. Склонность к увеличению степени неоднородности при увеличении подвижности адсорбированных молекул может быть связана с процессом упорядочения структуры непосредственно перед началом кристаллизации. Это возможно, когда неоднородная nanoструктура более выгодна с энергетической точки зрения, чем однородная, но она реализуется только при очень высокой подвижности адсорбированных молекул. Аналогично, авторы работы [2] наблюдали появление неоднородностей (доменов) размером до 20 нм при напылении германия на подогретые до температуры 533–593 К подложки, в то время когда пленки Ge, осажденные при $T_n = 523$ К, имели однородную структуру.

Таким образом, при планировании технологических экспериментов необходимо учитывать и оценивать распределение тепловых полей по объему материала подложки. К тому же, локальные перегревы подложки могут обуславливать наличие в поверхностном слое подложки индуцированных релаксаций термоупругих напряжений. Механические напряжения, в свою

очередь, приводят к появлению структурных изменений, трещин, сколов и других дефектов в подложке, что существенно ухудшает качество получаемых аморфных пленок. Поэтому на стадии разработки рассматриваемых технологических процессов термического напыления необходимо уметь прогнозировать термоупругие напряжения в поверхностных слоях подложек из различных оптических материалов в зависимости от различных технологических параметров термообработки (состава газовой среды, материала покрытия и скорости его осаждения на подложку, температуры и длительности обработки).

2. Теоретическая часть

При осаждении материала покрытия на поверхность подложки (пластина толщиной H) на ее поверхность поступает равномерно распределенный тепловой поток $q_n(t)$ (рис. 2). Предполагается, что $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} \approx 0$ (одномерность распределения тепла вглубь пластины) и глубина зоны термовоздействия $\delta = 2\sqrt{a^2\tau} \approx H$ (a^2 – коэффициент тем-

пературопроводності матеріала подложки, τ – время теплового воздействия), т. е. учитывается теплообмен на нижней стороне подложки. Так как подложка в процессе ее напыления находится на массивной тепло-

изоляционной пластине, то предполагается, что на нижней ее стороне выполняются условия адиабатичности. Также считается, что теплопотери за счет конвекции и излучения пренебрежительно малы.

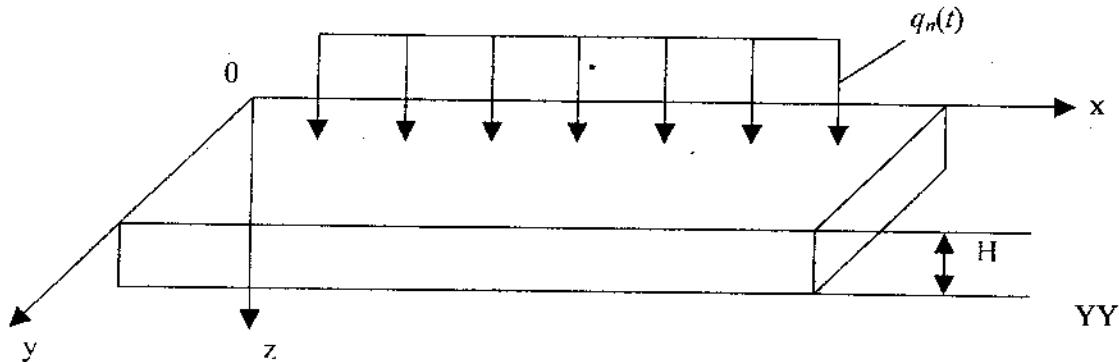


Рис. 2. Схема нагрева подложки потоком пара

Возникновение термоупругих напряжений в этом случае связано с градиентом температуры по толщине (вдоль z) подложки. Компоненты деформации в такой подложке, расположенной в плоскости xy , могут быть определены на основе допущений, что имеет место плоское напряженное состояние и что плоские сечения, перпендикулярные до нагревания поверхности подложки, остаются такими же в процессе нагревания [8].

В этом случае компоненты напряжения $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{zy} = \sigma_{zz} = 0$, а

$$\sigma(z, t) = \frac{\alpha_v - E}{1 - \nu} \left[-T(z, t) + \frac{1}{H} \cdot \int_0^H T(z, t) \cdot dz + \frac{1}{H^3} \cdot (z - \frac{H}{2}) \cdot \int_0^H T(z, t) \cdot (z - \frac{H}{2}) \cdot dz \right], \quad (2)$$

2.1. Расчет распределений температуры и термоупругих напряжений в подложке

При указанных выше допущениях уравнения математической модели нагрева подложки имеют вид [10]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad 0 < z < H, \quad t > 0, \quad (3)$$

$$T|_{t=0} = T_0, \quad (4)$$

$$-\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = q_n(t), \quad (5)$$

$$\lambda \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=H} = 0, \quad (6)$$

где T_0 – начальная температура подложки (К);

λ – коэффициент теплопроводности

$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma(z, t)$. Для последних уравнение совместности имеет вид

$$\frac{d^2}{dz^2} \left[\sigma(z, t) + \frac{\alpha_v E}{\nu} \cdot T(z, t) \right] = 0, \quad (1)$$

где α_v – температурный коэффициент расширения (K^{-1});
 E – модуль Юнга ($N \cdot m^2$);
 ν – коэффициент Пуассона;
 $T(z, t)$ – температурный профиль.

В предположении равенства нулю силы и ее момента на поверхности подложки толщиной H , получаем [9]:

$$\text{материала подложки (Вт/м К).}$$

Для нахождения решения задачи (3)–(6) вначале сведем условие (4) к однородному следующей заменой переменных:

$$Q = T - T_0. \quad (7)$$

Получаем систему уравнений:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2}, \quad (8)$$

$$Q|_{t=0} = 0, \quad (9)$$

$$-\lambda \cdot \frac{\partial Q}{\partial z}|_{z=0} = q_n(t), \quad (10)$$

$$\lambda \cdot \frac{\partial Q}{\partial z}|_{z=H} = 0. \quad (11)$$

Теперь решение искомой задачи будем искать в виде ряда Фурье [11]

$$Q(z,t) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(t) \cos \frac{\pi n z}{H} dz, \quad (12)$$

где $Q_n(t) = \frac{2}{H} \int_0^H Q(z,t) \cos \frac{\pi n z}{H} dz. \quad (13)$

Продифференцируем (11) по t :

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{2}{H} \int_0^H \frac{\partial Q}{\partial t} \cos \frac{\pi n z}{H} dz. \quad (14)$$

Согласно (8) получаем:

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{2a^2}{H} \int_0^H \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} \cos \frac{\pi n z}{H} dz. \quad (15)$$

Проинтегрировав правую часть (15) по частям дважды и учитывая (9) и (10), имеем

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{2a^2 q_n(t)}{\lambda H} - \left(\frac{\pi a}{H} \right)^2 Q_n. \quad (16)$$

Таким образом, для нахождения $Q_n(t)$ получили следующую задачу Коши [11]:

$$\frac{dQ_n}{dt} + \left(\frac{\pi a}{H} \right)^2 Q_n = \frac{2a^2 q_n(t)}{\lambda H}, \quad (17)$$

$$Q_n|_{t=0} = 0. \quad (18)$$

Решение этой задачи находим одним из стандартных методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений (например, методом Бернулли [11]):

$$Q_n(t) = \frac{2a^2}{\lambda H} \int_0^t q_n(\tau) e^{-\left(\frac{\pi a}{H}\right)^2(t-\tau)} d\tau. \quad (19)$$

Подставляя (19) в (12), получаем:

$$Q_n(t) = \frac{2a^2}{\lambda H} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_0^t q_n(\tau) e^{-\left(\frac{\pi a}{H}\right)^2(t-\tau)} d\tau \right] \cos \frac{\pi n z}{H}. \quad (20)$$

С учетом (7) находим выражение для искомого температурного профиля $T(z,t)$:

$$T(z,t) = T_0 + \frac{2a^2}{\lambda H} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_0^t q_n(\tau) e^{-\left(\frac{\pi a}{H}\right)^2(t-\tau)} d\tau \right] \cos \frac{\pi n z}{H}. \quad (21)$$

Для случая $q_n(t) = q_0 = \text{const}$, реализуемого в технологических процессах напыления тонких аморфных пленок, получаем:

$$T(z,t) = T_0 + \frac{2Hq_0}{\pi^2 \lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[1 - e^{-\left(\frac{\pi a}{H}\right)^2 t} \right] \cos \frac{\pi n z}{H}. \quad (22)$$

Для проведения расчетов по формулам (2) и (22) был разработан специализированный пакет прикладных программ PAKET 2 [1], ориентированный на ПЭВМ

класса IBM. Этот пакет позволяет в диалоговом режиме рассчитывать распределение температуры и термоупругих напряжений по толщине подложки для различных параметров напыления (скорости осаждения пара V_n на подложку, времени напыления t , теплофизических свойств подложки и наносимых пленок ($\alpha_v, E, v, \lambda, a^2$)).

Результаты расчетов по формулам (2) и (22) для используемых на практике материалов подложки (оптические стекла типа К-8 и оптическая керамика типа КО-2 [1]), различных скоростей потоков паров Ge и Sb и времен получения покрытий представлены на рис. 3-8.

Анализ результатов расчетов, представленный на рис. 3, 4, показывает, что на различных расстояниях от поверхности подложки из различных оптических материалов (оптическое стекло К-8, оптическая керамика КО-2) температура с течением времени возрастает как при осаждении потока паров Ge, так и при осаждении потока паров Sb. При этом с увеличением скорости осаждения потока паров различных материалов на порядок температура увеличивается только в 1,5...2 раза.

Кроме этого, по толщине подложки (рис. 5, 6) температура для различных моментов времени убывает ($T_p/T_n = 1,2...1,6$,

где T_p, T_n – температуры поверхности и нижней стороны подложки соответственно).

Из графиков, представленных на рис. 7, 8, следует, что для рассматриваемых материалов подложки, потоков паров и времен получения покрытий на поверхности и в приповерхностных слоях подложки ($z=0,001$ м) имеют место растягивающие напряжения ($\sigma < 0$), а в ее середине ($z=0,002$ м) и на нижней стороне ($z=0,004$) – сжимающие напряжения ($\sigma > 0$). С увеличением времени $|t|$ возрастает, стремясь к насыщению, независимо от материала подложки и вида осаждающихся паров. При этом увеличение скорости потока паров на порядок приводит также к существенному увеличению $|\sigma|$ (более чем в 6...8 раз).

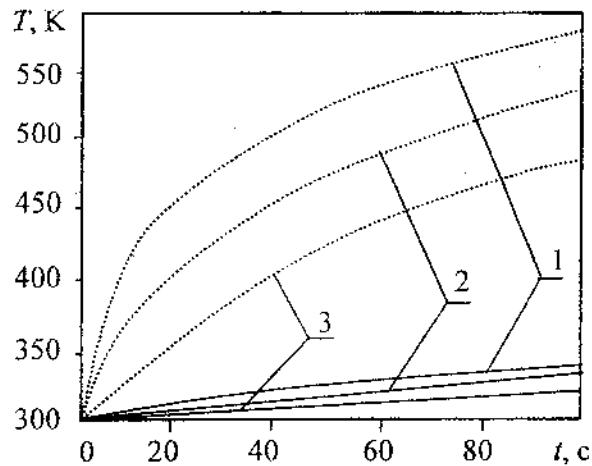


Рис. 3. Изменение температуры с течением времени на разных расстояниях от поверхности подложки из оптического стекла К-8 при осаждении потока паров Ge ($H=0,004$ м):
1 – $z=0$; 2 – $z=0,002$ м; 3 – $z=0,004$ м;
— $V_n=1,7 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=10^3$ Вт/м²);
···· ··· $V_n=1,7 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=10^4$ Вт/м²)

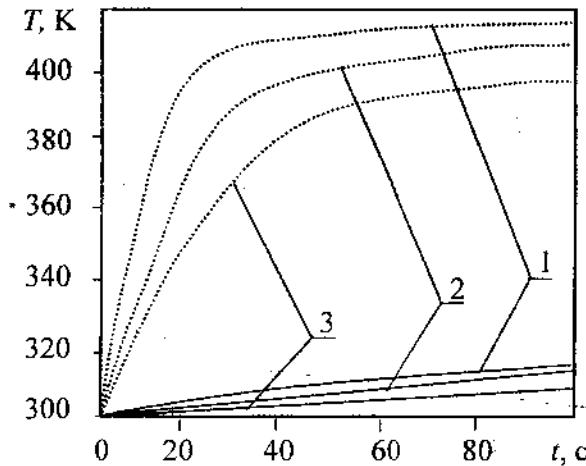


Рис. 4. Изменение температуры с течением времени на разных расстояниях от поверхности подложки из оптического стекла К-8 при осаждении потока паров Sb ($H=0,004$ м):
1 – $z=0$; 2 – $z=0,002$ м; 3 – $z=0,004$ м;
— $V_n=5,1 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=3 \cdot 10^3$ Вт/м²);
···· ··· $V_n=5,1 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=4 \cdot 10^4$ Вт/м²)

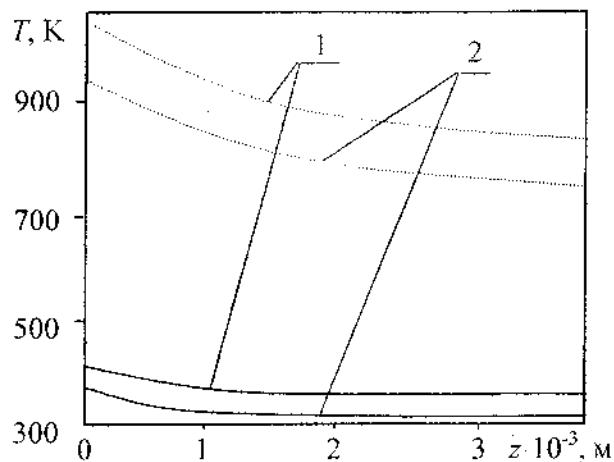


Рис. 5. Распределение температуры по толщине подложки из оптической керамики KO-2 в различные моменты времени при осаждении потока паров Ge ($H=0,004$ м):
1 – $t=100$ с; 2 – $t=70$ с;
— $V_n=1,7 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=10^3$ Вт/м²);
···· ··· $V_n=1,7 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=10^4$ Вт/м²)

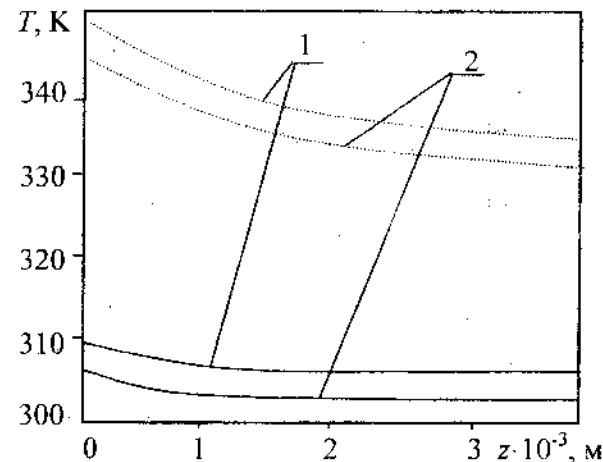


Рис. 6. Распределение температуры по толщине подложки из оптического стекла К-8 в различные моменты времени при осаждении потока паров Sb ($H=0,004$ м):
1 – $t=100$ с; 2 – $t=70$ с;
— $V_n=5,1 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=3 \cdot 10^3$ Вт/м²);
···· ··· $V_n=5,1 \cdot 10^{-8}$ м/с ($q_n=3 \cdot 10^4$ Вт/м²)

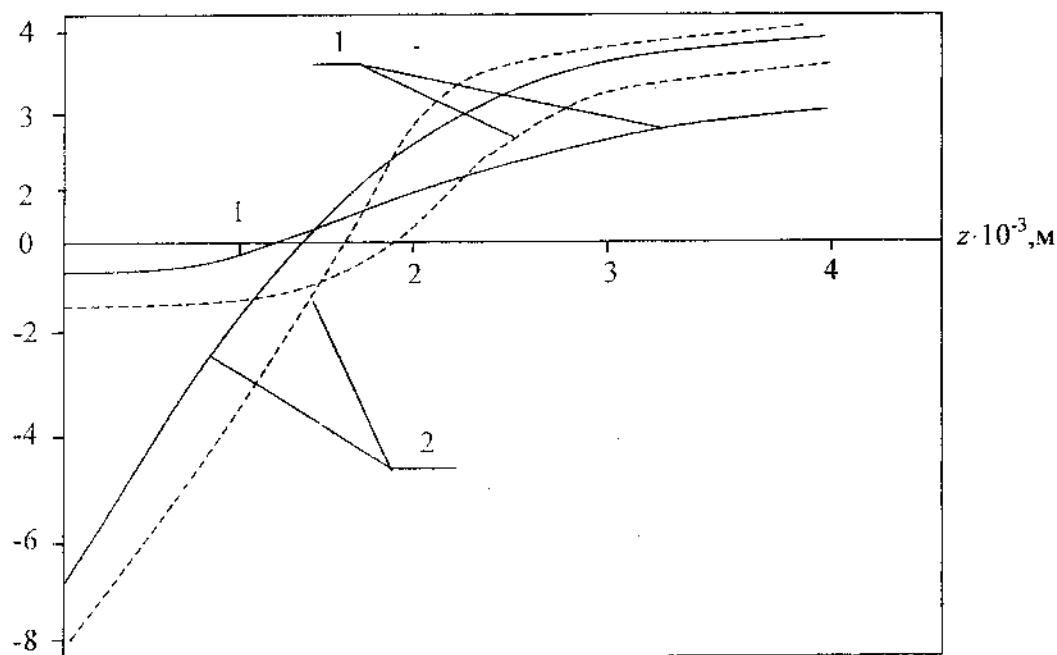
$\sigma \cdot 10^5, \text{ Н/м}^2$ 

Рис. 7. Распределение термоупругих напряжений по толщине подложки из оптических материалов при осаждении потока паров Ge ($H=0,004 \text{ м}; t=0,1\text{c}$):

1 – $V_n=1,7 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ($q_n=10^3 \text{ Вт/м}^2$);2 – $V_n=1,7 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ($q_n=10^4 \text{ Вт/м}^2$);

— оптическая керамика KO-2;

- - - оптическое стекло K-8

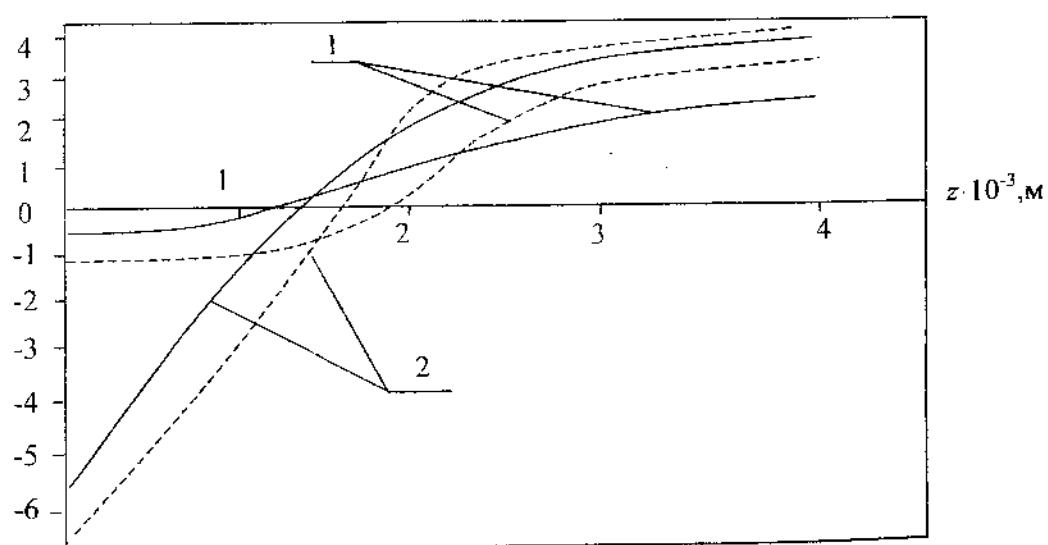
 $\sigma \cdot 10^5, \text{ Н/м}^2$ 

Рис. 8. Распределение термоупругих напряжений по толщине подложки из оптических материалов при осаждении потока паров Sb ($H=0,004 \text{ м}; t=0,1\text{c}$):

1 – $V_n=5,1 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ($q_n=3 \cdot 10^3 \text{ Вт/м}^2$);2 – $V_n=5,1 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ($q_n=3 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$);

— оптическая керамика KO-2;

- - - оптическое стекло K-8

Полученные результаты экспериментальных и теоретических исследований технологических процессов получения тонких аморфных пленок позволяют оптимизировать процессы термонаагружения подложки из оптического материала (оптическое стекло К-8, оптическая керамика К-02) в процессе напыления пленок на основе Ge и Sb, а также исключить предельно допустимые термоупругие напряжения в ней, приводящие к возникновению по ее толщине трещин, сколов, нежелательных структурных модификаций.

Приведенные в работе результаты исследований могут быть использованы на практике при проектировании и разработке изделий интегральной и волоконной оптики, оптико-механических элементов ИК-области спектра, оптико-электронных и интегрально-оптических приспособлений специального назначения (ПО "Арсенал", ЦКБ "Арсенал", Киевский институт физических и прикладных проблем).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ващенко В.А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами: Монография. – М. – 408 с. – Деп. в ВИНТИ 07.08.96, № 62 – Хп 96.
2. Ващенко В.А., Дубровская Г.Н., Капашевич Г.В., Поздеев С.В. Оптические свойства подложек ОИС из стекла после низкоэнергетической электронно-лучевой обработки // Труды 3-го Междунар. симпозиума "Вакуумные технологии и оборудование": Украина, Харьков, 22-24 сентября 1999 г. – Харьков, 1999. – С. 115-118.
3. Канащевич Г.В., Ващенко В.А., Бондаренко М.О. Перспективи використання електронного променя в технології інтегральної оптики // Вісник ЧІТІ. – 2000. – № 2. – С. 189-193.
4. Бочок М.П., Будко М.П., Ващенко В.А., Канащевич Г.В., Котельников Д.І. Спеціальні методи обробки оптичного скла: Навчальний посібник. – Чернігів: Чернігівський держ. технолог. ун-т, 2001. – 215 с.
5. Колінько С.О., Іваницький В.П., Ковтуненко В.С., Дубровська Г.М. Формування наноструктури аморфних плівок As_xSe_{100-x} і Ge_xSb_{100-x} в умовах дискретного термічного напилення // Укр. фіз. журн. – 2000. – Т.45, № 9. – С.1078-1082.
6. Находкин Н.Г., Бардамид А.Ф., Новосельская А.И., Якимов К.И. Кристаллизация аморфных пленок германия // ФТТ. – 1987. – Т. 29, В. 3. – С. 715-720.
7. Ковтуненко В.С., Колінько С.О. Одержання тонкоплівкових матеріалів системи Ge-Sb і аналіз їх фазового стану // Вісник ЧІТІ. – 1998. – № 1. – С. 67-70.
8. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 1985. – 342 с.
9. Беляев Н.М., Рядно А.А. Методы теории теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1982. – 328 с.
10. Йыков А.В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
11. Бугров Я.С., Никольский С.М. Высшая математика. – М.: Наука, 1989 – 464 с.

Стаття надійшла до редколегії 20.12.2002

Рецензент д.т.н., проф. Шарапов В.М.