

ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА

В.И. Петросян, Э.И. Дагман
(Новосибирск)

Развитие пленочной электроники, идущее параллельно с развитием физики пленок, и, в частности, с физикой роста пленок, оказывает определенное стимулирующее воздействие на усовершенствование существующих и поиск новых методов получения пленок, а также изучение свойств последних в зависимости от условий их образования.

Очевидно, свойства пленок будут определяться как различием таких общих условий получения пленок, как условия чистоты, температурные режимы, скорость роста, так и особенностями каждого из методов.

В этой связи представляет определенный интерес исследование свойств пленок, полученных таким специфическим методом, как метод электрического взрыва (МЭВ), сущность которого состоит в том, что при прохождении мощного импульса тока через образец, последний превращается в плазму, конденсирующуюся затем в пленку на подложке.

Так как при получении пленок в вакууме количество внедренных в объем пленки атомов остаточных газов пропорционально давлению и времени конденсации (и может достигать, например, в вакууме $P \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ тор за время осаждения порядка минут-единиц процентов), то, исходя из требований к условиям чистоты, в вакуумных методах идут либо по пути обеспечения сверх-

высоких разряжений ($p \sim 10^9 - 10^{10}$ тор), поддержание которых, однако, в процессе напыления пленок в настоящее время связано с техническими трудностями, либо по пути повышения скорости испарения вещества и конденсации пленки.

МЭВ дает возможность получать пленки за времена порядка микросекунд, что повышает соответственно условия вакуумной чистоты в процессе роста пленок на 5-7 порядков (то-есть вакуум $p \sim 10^{-5}$ тор эквивалентен при таких скоростях конденсации вакууму $p \sim 10^{-10} - 10^{-12}$ тор). Следовательно, при использовании МЭВ значительно снижаются требования к степени разряжения в процессе роста. С другой стороны, МЭВ, позволяя получать высокие скорости конденсации (до $v \sim 1 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$), дает возможность исследо-

вать процессы роста при весьма больших пересыщениях, что само по себе представляет большой практический и теоретический интерес [1,2]. При очень больших пересыщениях критическим зародышем может оказаться единичный атом, что должно благоприятно сказаться на начальных стадиях роста [2].

Кроме того, на процесс роста пленок, а, следовательно, и на их свойства, оказывает влияние энергетическое состояние атомов конденсирующегося пара [3-5]. Это видно также из многочисленных работ по "выращиванию" пленок различными "нетермическими" методами, такими как электродуговое, электроннолучевое, лазерное и катодное распыление, осаждение из ионных пучков и т.п., в которых в той или иной степени осуществляется энергетическое воздействие на конденсируемые атомы. Другими словами, атомам сообщается энергия активации, необходимая для "реакции" кристаллизации. С этой точки зрения МЭВ является, пожалуй, одним из самых эффективных методов возбуждения и ионизация атомов пара и представляет тем самым широкие возможности для изучения свойств вещества, сконденсированного из плазмы.

Следует отметить также, что ввиду мгновенного выделения энергии в ограниченных объемах вещества, температура плазмы, достигаемая при электрическом взрыве, может иметь при определенных условиях очень высокие значения ($T \sim 10^5 - 10^6$ °К). Кристаллизация пленок, сконденсированных из такой горячей плазмы, при этом может проходить через жидкую фазу при минимальных пересыщениях, что, по-видимому, способствует образованию бездефектных структур.

Наконец, МЭВ позволяет получать пленки не только элементарных веществ, но и соединений сложного состава с сохранением стехиометрии исходного вещества. Таким образом, МЭВ обладает довольно широкими возможностями и большим диапазоном изменения специфических факторов, оказывающих влияние на процесс роста и свойства получаемых пленок.

Поэтому было предпринято предварительное изучение возможностей МЭВ и свойств полученных с его помощью пленок металлов (Ag) и полупроводников, как элементарных (Ge), так и сложных ($InSb$), а также тугоплавких соединений (SiC).

Для получения пленок МЭВ была спроектирована и собрана установка [6], состоящая из вакуумной разрядно-напылительной камеры с рабочим вакуумом $p \sim 10^{-5}$ тор, измерительной и энергетической системы, включающей систему питания, блокировки, запуска и контроля (рис.1). Входящий в состав системы генератор импульсов тока выполнен в двух вариантах:

- 1) зарядное напряжение $V_0 \sim 5 - 7$ кВ, запасаемая энергия $E_0 \leq 10^2$ кдж, период разряда $\tau \sim 40 - 140$ мсек,
- 2) зарядное напряжение $V_0 \sim 50$ кВ, запасаемая энергия $E_0 \leq 10$ кдж, период разряда $\tau \sim 4 - 10$ мсек.

Таким образом, имелась возможность проведения экспериментов в большой области запасаемых энергий и длительностей разряда.

Как было замечено исследователями (см, например, [7-9]), продуктом взрыва образца является смесь испаренной части образца и капелек жидкости. Причиной такого неполного (не эффективного) испарения вещества, которое имело место также и в наших первоначальных экспериментах (мощность $W \sim 10^8$ Вт), являлась, на наш взгляд, недостаточность поступающей во взрываемый образец энергии.

Проведенные на описанной выше установке исследования по взрывному распылению различных веществ (Ag , $InSb$, Ge) при различных режимах разряда (мощность $W \sim 10^9$ Вт, энергия E до 10^2 кдж) позволили обнаружить некоторые закономерности каплеобразования при электрическом взрыве [9].

В частности было замечено, что увеличение мощности за счет запасаемой энергии не повышает эффективность распыления вещества, а лишь увеличивает кинетическую энергию разбрасываемого материала. Конденсат представляет собой в этом случае нагромождение расплюснутых перегретых капель, насквозь про-

вспыхивающих образовывающихся из газовой фазы пленку.

В противоположность этому, другой путь — увеличение мощности за счет сокращения времени разряда — приводит к росту эффективности взрыва.

Если охарактеризовать эффективность взрыва величиной, пропорциональной отношению испаренной части образца к его первоначальной массе*) и построить график зависимости этой величины η от периода разряда (рис.2), то можно заметить, что, во-первых,

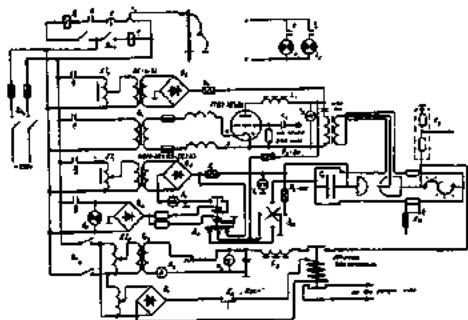


Рис.1.

эффективностью обладает взрыв Ge, наиболее эффективен взрыв Ag, взрыв же InSb занимает промежуточное положение.

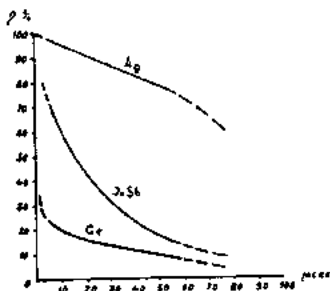


Рис. 2

подвергнутые исследованию вещества (Ag, InSb, Ge) не эквивалентны с точки зрения эффективности их распыления, и, во-вторых, эффективность взрыва повышается с сокращением времени ввода энергии и увеличением напряженности электрического поля. Как видно из

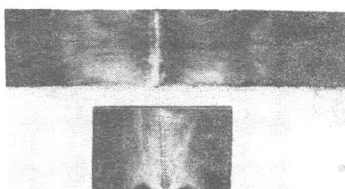
рис.2, наименьшей эффек-

тивностью обладает взрыв Ge, наиболее эффективен взрыв Ag, взрыв же InSb занимает промежуточное положение. Указанное различие характера взрыва в зависимости от вещества и вводимой мощности подтверждается также СКР — граммами взрыва [6, 9]. Здесь следует заметить, что при электрическом взрыве образца в вакууме отсутствует сдерживающее разлет паров давление окружающей среды, в результате чего после расплавления вокруг образца быстро возникает сунтирующая его плазменная рубашка [10, 11]. Роль сдерживающего фактора при взрыве в вакууме может играть только соб-

*) Методика обсчета эффективности взрыва приводится в работе [9].

ственное магнитное давление разрядного тока или пинч. Отсюда ясно, что эффективность вкачки энергии в образец должна зависеть от характера развития пинча.

Проанализировав визуальные картины взрыва образцов, полученные с помощью СКР, можно заметить, что, если при малых временах разряда ($\tau \sim 5 \mu\text{сек}$) разрядная плазма пинчуется (рис. 3а, 4а, б; 5а), то при временах на порядок больших ($\tau \sim 50 \mu\text{сек}$)



а) Ag, $\phi = 0,1 \text{ мм}$, $l = 20 \text{ мм}$,
50 кВ, 3 кДж, 5 $\mu\text{сек}$,

б) Ag, $\phi = 0,1 \text{ мм}$, $l = 20 \text{ мм}$,
7 кВ, 3 кДж, 50 $\mu\text{сек}$.

Рис. 3.

пинч не наблюдается (рис. 3б; 4в; 5б). При этом возникающий на коротких временах Ag -пинч довольно устойчив, в то время как InSb -пинч обладает неустойчивостью типа перетяжек, а Ge -пинч выражен очень слабо.

Кроме того, СКР-граммы Ge, InSb и Ag, полученные на временах $\tau \sim 50 \mu\text{сек}$, показывают, что область разряда к моменту первого максимума тока ($t \sim 10 \mu\text{сек}$) имеет размер $\sim 2 \text{ см}$ в диаметре, что на два порядка больше диаметра взрываемого образца.

Таким образом, сопротивление плазменной рубашки будет на ~ 4 порядка меньше сопротивления жидкой центральной части образца и вся энергия будет вкачиваться в плазму. Отсюда большой процент капель в конденсате и, следовательно, малая эффективность взрыва (рис. 2 $\tau = 50 \mu\text{сек}$).

В случае на порядок большей скорости ввода той же энергии ($\tau \sim 5 \mu\text{сек}$) диаметр области разряда сокращается на порядок и составляет 2 - 4 мм. В связи с этим разница в сопротивлениях образца и шунтирующих его паров уменьшается на 2 порядка.

В образец вкачивается теперь больше энергии, "капельность" в конденсате уменьшается, т.е. эффективность взрыва повышается (рис. 2, $\tau = 5 \mu\text{сек}$). Однако и в этом случае в образец по-

ступает энергия порядка единиц дж. *), что еще недостаточно для полного испарения образца.

Следовательно, энергия должна вводиться настолько быстро ($\tau < 1 \mu\text{сек}$), чтобы не произошло заметное расширение разрядной области, шунтирующей подводимую к образцу энергию. Сокращение времени ввода энергии необходимо также и с другой точки зрения. Как видно из рис. 6 (увеличенное изображение рис. 4б), развивающиеся пинчевые неустойчивости (перетяжки) являются интенсивными источниками каплеобразования, способствуя тем самым возникновению неоднородностей конденсата по толщине и структуре.

Так как время развития неустойчивостей конечно (и составляет величину порядка $1 \mu\text{сек}$ [12]), то энергия должна вводиться в образец настолько быстро, чтобы никакие неустойчивости не успевали развиться прежде, чем будет введена энергия, достаточная для испарения всего образца.

Поэтому для повышения эффективности взрыва с целью получения однородного конденсата необходимо сокращение времени ввода энергии ($\tau < 1 \mu\text{сек}$) как с точки зрения шунтирования разряда плазмой, так и с точки зрения возникновения пинчевых неустойчивостей.

Для качественного объяснения результатов экспериментов можно принять следующую модель электрического взрыва в вакууме [13]. В начальный момент разряда образец быстро разогревается, расплавляется и начинает испаряться. Далее в результате пробоя, разрядный ток расслаивается на две составляющие — ток по жидкому образцу и ток в парах.

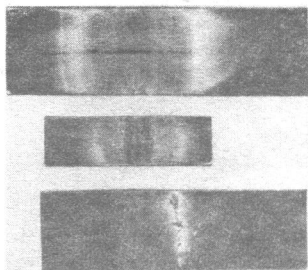
Эти составляющие тока распределяются по величине обратно-пропорционально сопротивлениям жидкого образца и окружающей его быстрорасширяющейся плазмы. Аналогично распределяется и энергия, выделяющаяся в разрядном промежутке:

$$\Delta E_{жс} = \Delta E_n \frac{R_n}{R_{жс}}$$

Решая затем систему уравнений энергетического баланса в каждом образце

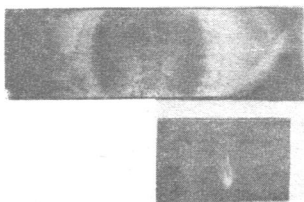
$$I_{жс}^2 R_{жс} dt \cong - 2 \pi \rho l r_{жс} dr_{жс},$$

*) Оценка величины энергии выделяющейся в разрядном промежутке осуществлена по осциллограммам тока и напряжения и приводится в работе [9].



- а) InSb, $0,2 \times 0,2 \times 20 \text{ мм}^3$, 50 кВ,
3 кДж, 5 $\mu\text{сек}$;
б) InSb, $0,2 \times 0,2 \times 10 \text{ мм}^3$, 50 кВ,
1 кДж, 4 $\mu\text{сек}$;
в) InSb, $0,2 \times 0,2 \times 20 \text{ мм}^3$, 7 кВ,
3 кДж, 50 $\mu\text{сек}$.

Рис. 4.



- а) Ge, $0,2 \times 0,2 \times 20 \text{ мм}^3$, 50 кВ,
3 кДж, 5 $\mu\text{сек}$;
б) Ge, $0,2 \times 0,2 \times 20 \text{ мм}^3$, 7 кВ,
3 кДж, 50 $\mu\text{сек}$.

Рис. 5.

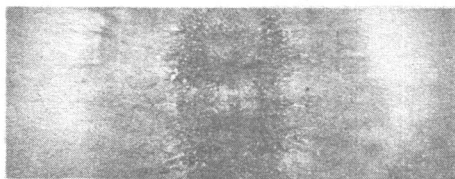


Рис. 6.

и в плазме

$$I_n^2 R_n dt \approx nmVc dt + 2\pi r l \sigma T^4 dt +$$

$$+ V \frac{d}{dt} \left(\frac{\sum n_j E_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} \right) dT + VE_1 \frac{dn_i}{dt} dT + d\left(\frac{nmv^2}{2} V\right),$$

и баланса кинетического и магнитного давлений

$$(\delta - r_m) m \frac{dnv}{dt} = (n + n_i) kT - \frac{\mu_0 H^2}{2},$$

где l - длина образца,

V - объем плазмы,

r_m - радиус жидкого столба,

r - радиус плазменного столба,

ρ - плотность,

λ - теплота испарения,

m - масса атома,

n - концентрация плазмы,

n_i - концентрация ионов,

v - скорость радиального разлета плазмы,

H - напряженность собственного магнитного поля разрядного тока,

можно найти при следующих упрощающих условиях:

1. Глубина спин-слоя сравнима с радиусом плазменного цилиндра:

$$r \leq \sqrt{\frac{2}{2\mu_0 \sigma_n \omega}} = \delta,$$

где σ_n - проводимость плазмы.

2. В плазме быстро устанавливается тепловое равновесие и температура достигает максимального значения, определяемого в основном лучеиспусканием:

$$T_{\max} = \left[\frac{W_n}{2\pi\sigma\delta l} \right]^{1/4},$$

где W_n - мощность, выделяемая в плазме.

3. Кинетическое давление при этом уравнивается магнитным давлением возникшего пинча:

$$(n + n_i) kT_{\max} = \frac{\mu_0 I^2}{8\pi^2 \delta^2}.$$

4. Плазма полностью ионизована

$$n \approx n_1.$$

Время испарения части образца (от начального радиуса r_0 до остаточного радиуса r_m) определяется приближенно равенством:

$$\Delta t \sim \frac{2 \rho \lambda (r_0^2 - r_m^2)}{\sigma_m \left[r_0^2 \frac{V_0^2}{e^2} + \alpha \frac{r_m^2 \delta \sqrt{\rho \delta (r_0^2 - r_m^2)}}{(\delta^2 - r_m^2)^2 \sqrt{m}} \right]}, \quad (I)$$

где σ_m - проводимость жидкого образца,
 α - константа.

Очевидно, что чем короче время испарения в заданных условиях, тем эффективнее взрыв. Полное испарение образца будет происходить в случае, если время испарения не превышает времени ввода энергии в разрядный промежуток. $\Delta t \leq \frac{\Delta E}{W}$.

Как видно из выражения (I), время испарения существенно зависит от размера области, занимаемой плазмой, и сокращается при уменьшении последней. Так как внешний размер разрядной области равен

$$\delta = r_0 + \bar{v} \Delta t,$$

то при заданной мощности, сокращением времени ввода энергии, величину области, занимаемой плазмой, всегда можно сделать достаточно малой ($\delta \rightarrow r_0$) и тем более эффективно будет происходить испарение ($r_m \rightarrow 0$). Кроме того, из формулы (I) следует, что эффективность взрыва более высока для веществ с меньшей теплотой испарения и с более высокой проводимостью в жидком состоянии. Для повышения же эффективности взрыва образцов с менее благоприятными параметрами, необходимо соответствующее сокращение времени ввода энергии и увеличение напряженности электрического поля, что находится в согласии с приведенными выше экспериментальными результатами. Если сопоставить указанные характеристики для трех исследованных веществ Ag, InSb, Ge и расположить последние в порядке убывания эффективности взрыва согласно теоретическим соображениям

Вещество	Энергия атомизации кДж/моль	Проводимость в жидком со- стоянии $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	Литературный источник	
Ag	283,6	$\sim 5 \cdot 10^5$	[14-16]	
InSb	267,5	$\sim 10^4$	-''-	
Ge	388	$\sim 10^4$	-''-	

то последовательность их расположения будет соответствовать найденной экспериментально.

Таким образом, как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения для повышения эффективности электрического взрыва в вакууме с целью осуществления однородного фазового перехода и получения структурно-однородных пленок необходимо сокращение времени ввода энергии в образец.

Ниже приводятся результаты экспериментов по структурным свойствам пленок Ge, InSb, Ag и SiC.

Ввиду того, что в наших условиях скорость ввода энергии была еще недостаточной и неполное испарение образца приводило к интенсивному каплеобразованию, процесс конденсации пленки проходил в три последовательные стадии:

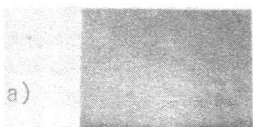
1. Конденсация высокотемпературной плазмы, образованной испаренной в процессе взрыва частью образца, — активная стадия.

2. Конденсация на пленку, образовавшуюся в первой стадии, низкотемпературного невозбужденного пара, образующегося в результате испарения перегретых капель, летящих к подложке, — пассивная стадия.

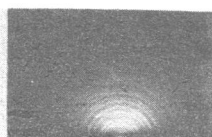
3. Конденсация на сформировавшуюся пленку горячих капель, приводящая к термомеханическим искажениям структуры пленки, — дефектная стадия.

Естественно, что в таких условиях преимущества роста на первой стадии, обусловленные высокой степенью возбуждения, в большой мере нивелируются отрицательным воздействием последующих "капельных" стадий.

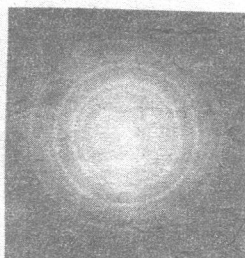
В этих условиях были получены пленки Ge, InSb, Ag, SiC, осаждаемые на холодные ($T \sim 300^\circ\text{K}$) и подогреваемые, монокристаллические и неориентирующие подложки, подвергаемые и непод-



Ge на стекле,
 $T \sim 20^{\circ}\text{C}$



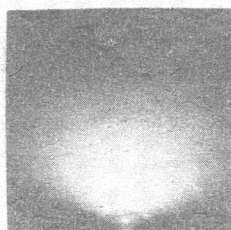
InSb на стекле
 $T \sim 20^{\circ}\text{C}$



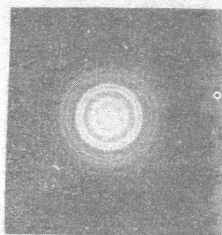
Ag на NaCl,
 $T \sim 20^{\circ}\text{C}$



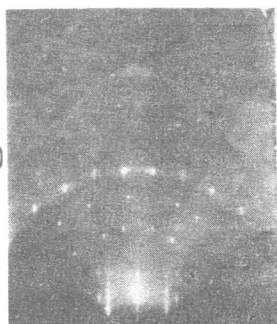
Ge на NaCl,
 $T \sim 260^{\circ}\text{C}$



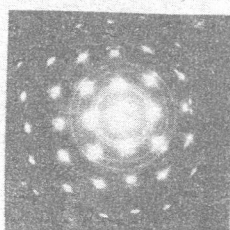
Ge на LiF
 $T \sim 600^{\circ}\text{C}$



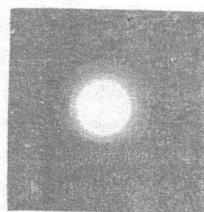
InSb на NaCl
 $T \sim 260^{\circ}\text{C}$



Ge на Ge[III],
 $T \sim 260^{\circ}\text{C}$



Ag на NaCl,
 $T \sim 260^{\circ}\text{C}$



SiC на плавлен-
ном кварце, $T \sim$
 $\sim 300^{\circ}\text{C}$

вергаемые термической и ионной чистке в вакууме. При этом заметной зависимости структуры от условий подготовки подложек не обнаружено. По-видимому, это связано с недостаточно глубоким начальным вакуумом и невысокой эффективностью взрыва.

Пленки, имеющие толщину порядка сотен и тысяч Å, с небольшой плотностью капель обладали, как правило, кристаллической структурой (рис. 7). При осаждении на неподогреваемые неориентирующие подложки (стекло, плавленый кварц) пленки имели поликристаллическую и текстурированную структуру в то время как при термическом испарении пленки аморфны. Подогрев подложек приводил к эпитаксиальному росту на ориентирующих подложках, а электроннограммы, полученные от пленок, образовавшихся на стеклянных предварительно неподогретых подложках, располагавшихся вплотную к взрываемому образцу, давали рефлексы, свидетельствующие о наличии монокристаллических участков. Из электроннограмм также видно, что в пленках соединений InSb и SiC стехиометрический состав сохраняется.

В дальнейшем предполагается проведение более детальных исследований процесса взрыва и свойств полученных МЭВ пленок как структурных, так и электрофизических: при более коротких временах ввода энергии ($\tau \sim 10^2$ мсек) с целью выяснения возможностей метода применительно к нуждам пленочной электроники.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту Рзанову А.В. за постоянный интерес к работе и содействие, доктору ф.м.н. Александрову Л.Н., участникам теоретического семинара и его руководителю к.ф.м.н. Савинику С. за полезное обсуждение, сотрудникам лаборатории Скрипкиной П.А., Алексенко Д.С., Сурганову В.Н., Сердюку Ю.Н. за помощь в работе, Криворотову Е.А., снявшему электроннограммы, сотрудникам ИЯФ СО АН СССР тт. доктору ф.м.н. Нестерихину Ю.Е., к.ф.м.н. Круглякову В.П., Попову А.Т., Коньякову Г.М., Шунько Е.В. за оказание научно-технической помощи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дж.П.Хирс, Дж.С.Хрускэ, Г.М.Паунд. В сб.: "Монокристаллические пленки". М., "Мир", 1966, с.15.
2. Т.Н.Родин, Д.Уолтон. В сб. "Монокристаллические плёнки", М., "МИР", 1966, с.44.
3. В.И.Петросян. В сб.: "Вычислительные системы", Новосибирск, "Наука", 1965, вып.15, с.47 (Институт математики СО АН СССР).
4. В.И.Петросян, Э.И.Дагман, С.Е.Митковский. Влияние энергетического возбуждения атомов пара на кристаллическую структуру выращиваемых плёнок. - Труды симпозиума "Процессы роста и структура монокристаллических слоев полупроводника", Новосибирск, 1968.
5. Э.И.Дагман, В.И.Петросян. Структура плёнок Ge, InSb и Ag, полученных методом электрического взрыва. - Сб. трудов НЭТИ, 1968.
6. В.И.Петросян, Э.И.Дагман, В.Н.Сурганов. Экспериментальная установка для исследования явления электрического взрыва. - ПТЭ, 1968, № 3, с.132.
7. Ф.Кариорис, Б.Фиш, Г.Ройстер. Сб. Электрический взрыв проводников. М., "МИР", 1965, с.341.
8. А.Г.Лесник. ДАН СССР. Серия Математика, физика, 1966, т.170, № 5, с.1059.
9. В.И.Петросян, Э.И.Дагман, П.А.Скрипкина, Д.С.Алекенко. Некоторые особенности электрического взрыва металлических и полупроводниковых образцов в вакууме. - ЖТФ (в печати).
10. С.Р.Nash, W.G.McMillan. - Phys.Fluids, 1961, vol.4, N 7, p.911.
11. H.D.Edelson, T.Korneff. Conducting mechanism for exploding wires in vacuum. Exploding wires. VIII, Edited by W.G.Chace and H.K.Moore. Plenum Press, N.Y., 1964.
12. К.Б.Абрамова, В.П.Валицкий, Ю.В.Вандакуров, Н.А.Златин, Б.П.Перегуд. - ДАН СССР, 1966, т.167, № 4, с.778.
13. В.И.Петросян, Э.И.Дагман. К теории электрического взрыва в вакууме. - ЖТФ (в печати).
14. Физико-химические свойства элементов. АН УССР. Справочник Киев, "Наукова Думка", 1965.

15. К.Хилсум, А.Роуз-инс. Полупроводники типа А^{III}В^V. М., ИЛ, 1963
16. А.И.Губанов. Квантовая электронная теория аморфных проводников. М.-Л., АН СССР, 1963.