

Кинетика формирования нанопроволоки в процессе вакуумной конденсации металлов на поверхность кристалла

© В.М. Иевлев, Д.Б. Омороков, О.С. Хабарова, Е.В. Шведов

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: karl12@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2009 г.)

Исследуется кинетика образования нанопроволоки на ступенях кристаллической диэлектрической подложки при вакуумной конденсации металлов из пара. Рассчитано время формирования нанопроволоки для разных значений температуры подложки и скорости конденсации.

Работа поддержана грантом № 08-08-00214-а.

PACS: 81.15.Aa, 81.15.Kk

1. Введение

Нанопроволока является одним из ключевых объектов нанoeлектронных технологий, поэтому в настоящее время ведется интенсивный поиск методов синтеза структур на ее основе [1].

Одним из основных способов создания дискретных наноструктур является вакуумная конденсация из паровой фазы. В частности, формирование нанопроволок металлов на поверхности Si при вакуумной конденсации исследовано в работах [2,3]. В качестве подложек использовали сколы по высокоиндексным плоскостям.

Зарождение островков при вакуумной конденсации может происходить как на бездефектных участках подложки, так и на активных центрах. Согласно [4], при декорировании островками металлов поверхности ионных кристаллов избирательное зарождение происходит на дефектах следующих типов: центрах окрашивания, атомах примесей, вакансиях, поверхностных дефектах деформационного происхождения (линии скольжения, ступени скола) и дефектах роста (ступени роста, дефекты „шероховатых“ поверхностней, выходы дислокаций). С помощью метода декорирования поверхности подложки Бетге визуализировал моноатомные ступени на поверхности скола монокристалла NaCl при вакуумной конденсации золота [5,6]. На плоскости скола (100) кристалла каменной соли декорирующие частицы Au располагаются рядами вдоль ступеней и в виде изолированных частиц на гладких участках. Линейная плотность зародышей на ступенях скола на порядок больше, чем на остальной части подложки [7,8], что может приводить к образованию сплошной нанопроволоки на ступенях раньше, чем на бездефектной подложке наступит порог коалесценции. В этом случае нанопроволоку вдоль ступеней можно использовать как проводник электрического тока.

Следует отметить, что в островковых металлических пленках на диэлектрике перенос заряда от островка к островку осуществляется несколькими механизмами, основными из которых являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование (прыжковая проводи-

мость), причем обычно преобладает последний. Вероятность туннелирования экспоненциально увеличивается с уменьшением межостровкового промежутка, поэтому островковые пленки становятся проводящими еще до наступления коалесценции. Электропроводность островковых пленок зарегистрирована при характерном расстоянии между островками 100 \AA [9].

Вокруг поверхностных стоков образуются зоны захвата, где из-за пониженной концентрации адатомов мала вероятность образования островков. С ростом островка число мест адсорбции, которое он занимает, и площадь зоны его захвата непрерывно увеличиваются. В настоящей работе размер зоны захвата принимается равным нескольким межатомным расстоянием в соответствии с [10,11].

Цель работы — определение параметров конденсации (скорость, температура, время), необходимых для формирования нанопроволок на ступенях кристаллической подложки, в то время как между ступенями островковая пленка остается непроводящей.

2. Кинетика формирования нанопроволоки

Рассматриваемая модельная система представляет собой кристаллическую подложку из диэлектрика (для конкретных вычислений — ионный кристалл), содержащую ступени и активные центры зарождения (вакансии в поверхностном слое), на которую конденсируются металлические атомы из потока R ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Конденсация считается полной, вероятность образования зародышей на бездефектных участках подложки принимается пренебрежимо малой. В модели не учитывается распад зародышей на подложке, т.е. один атом металла на ступени или на активном центре является стабильным зародышем, который дальше будем называть островком. Ступени и активные центры рассматриваются в качестве бесконечных стоков для диффундирующих к ним адсорбированных атомов. Таким образом, на подложке

протекают два процесса, контролирующих кинетику роста островков на ступенях и активных центрах: приток атомов на подложку за счет вакуумной конденсации и диффузионный отток адатомов к ступеням и активным центрам зарождения. Время формирования нанопроволоки принимается равным времени роста островков на ступени до физического соприкосновения с соседями. В этот момент на остальной части подложки степень покрытия такова, что коалесценция отсутствует, и радиус островка r_p гораздо меньше расстояния между ними.

Для случая полной конденсации уравнение диффузии адатомов к ступеням запишется в виде

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} + R \left(1 - \sigma \frac{N_d}{N_0} \right), \quad (1)$$

где $c(x, t)$ — концентрация адатомов на подложке; D — коэффициент поверхностной диффузии; N_d — поверхностная плотность дефектов на подложке; N_0 — плотность мест адсорбции; σ — число захвата адатомов активным центром, которое определяется количеством мест адсорбции, занятых куполообразным островком, с учетом мест адсорбции в самой зоне захвата.

Коэффициент диффузии определяется стандартным выражением

$$D = \frac{1}{4} a^2 \nu \eta \exp \left(\frac{-E_d}{kT} \right), \quad (2)$$

где E_d — энергия активации диффузии; η — вероятность того, что новое место адсорбции диффундирующего атома свободно. Так как число мест адсорбции значительно превышает число атомов на подложке, можно принять $\eta = 1$.

Начальные и граничные условия для уравнения (1) следующие: $c(x, 0) = 0$ (в начальный момент времени концентрация конденсированных атомов на подложке равна нулю); $c(0, t) = c(L, t) = 0$ (концентрация адатомов на ступенях равна нулю в течение всего времени конденсации).

Решение уравнения (1) имеет вид [12]

$$c(x, t) = \frac{2R \left(1 - \sigma \frac{N_d}{N_0} \right)}{L} \int_0^t \int_0^1 \sum_{n=1}^{\infty} \sin \left(\frac{n\pi\xi}{L} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) \times \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2(t-r)}{L^2} \right) d\xi d\tau, \quad (3)$$

где L — расстояние между ступенями.

Время формирования нанопроволоки t_k рассчитывается путем приравнивания объема полусферического зародыша на ступени в момент, когда он соприкоснется с соседями, и суммарного объема атомов, которые его образуют,

$$\frac{4}{6} \pi r_{z\text{step}}^3 = \frac{a^3 Q}{4N_{z\text{step}} y}. \quad (4)$$

Здесь $r_{z\text{step}}$ — радиус зародыша на ступени, a — период решетки подложки, Q — число атомов, достигших

ступени, $N_{z\text{step}}$ — плотность зародышей на ступени, y — длина ступени (в расчетах $y = 1$).

Число атомов, достигших ступени, равно количеству напыленных атомов без учета захваченных дефектами и свободных адатомов на подложке

$$Q = RSt_k - R\sigma \frac{N_d}{N_0} St_k - y \int_0^L c(x, t) dx, \quad (5)$$

где S — площадь подложки, $S = Ly$.

Из уравнения (4) с учетом (5) находим время формирования нанопроволоки из островков полусферической формы

$$t_k = \frac{\pi + 3a^3 - N_{z\text{step}}^2 \int_0^L c(x, t) dx}{3a^3 R L N_{z\text{step}}^2 \left(1 - \sigma \frac{N_d}{N_0} \right)}. \quad (6)$$

Размер зародыша на подложке r_{zs} в момент t_k находится из соотношения

$$\frac{4}{6} \pi r_{zs}^3 = \frac{a^3 Q_s}{4 N_d S}, \quad (7)$$

где Q_s — число атомов, продиффундировавших к центрам зарождения.

Очевидно,

$$Q_s = R\sigma \frac{N_d}{N_0} t_k Ly. \quad (8)$$

Поэтому

$$r_{zs} = a \sqrt[3]{\frac{3R\sigma t_k}{8\pi N_0}}. \quad (9)$$

Степень заполнения подложки между ступенями Z определяется по формуле

$$Z = \pi r_{zs}^2 N_d. \quad (10)$$

В работе используются следующие значения величин: N_d принимается равной равновесной плотности вакансий ($\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [1,4]); $\nu = 10^3 \text{ s}^{-1}$; $L = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$. Величина σ определяется как среднее арифметическое между минимальным значением (~ 50) и максимальным, которое оценивается по среднему размеру островка на момент времени t_k .

3. Результаты расчетов и обсуждение

Результаты численного расчета профиля концентрации адатомов между ступенями показывают, что стационарное состояние достигается в течение малого промежутка времени $t_0 \ll t_k$ (рис. 1). Равновесная концентрация адатомов с ростом температуры уменьшается (рис. 2) и возрастает с увеличением скорости конденсации.

Моменту возникновения электрической проводимости островковой пленки между ступенями при среднем межостровковом расстоянии 100 \AA соответствует заполнение подложки $Z = 14\%$.

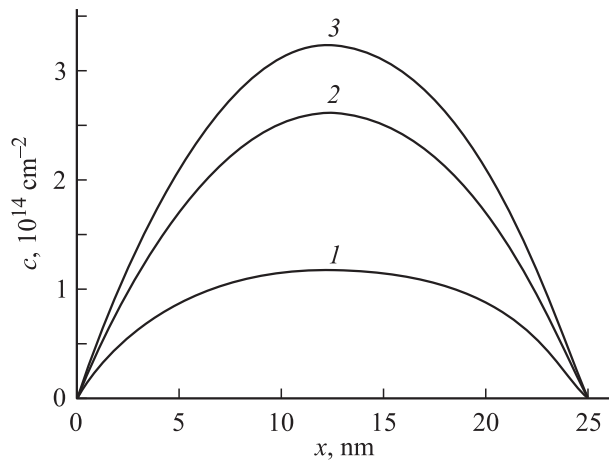


Рис. 1. Концентрационный профиль адатомов для разных моментов времени. $E_d = 0.7$ eV, $T = 473$ K, $R = 10^{17}$ cm $^{-2}$ · s $^{-1}$, $\sigma = 500$. $t = 1$ (1), 3 (2) и 5 ms (3).

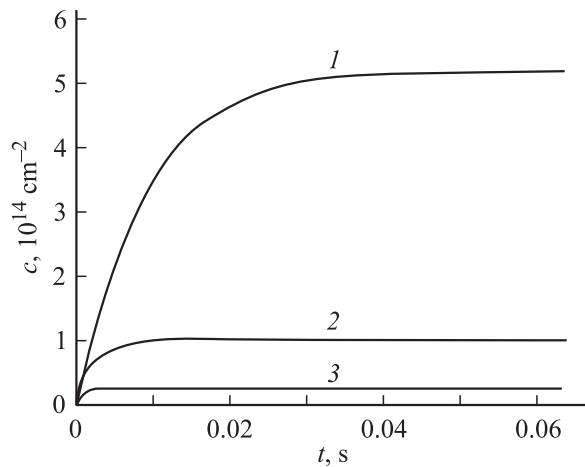


Рис. 2. Зависимость от времени максимальной концентрации адатомов между ступенями. $E_d = 0.7$ eV, $R = 10^{17}$ cm $^{-2}$ · s $^{-1}$, $\sigma = 500$. $T = 473$ (1), 523 (2) и 573 K (3).

На рис. 3 в координатах $\lg R-t$ определена область формирования нанопроволоки. Кривая 1 соответствует пороговому значению времени, по достижении которого на подложке образуется нанопроволока; кривая 2 отвечает моменту времени, когда заполнение подложки адатомами между ступенями равно 14%. На диаграмме можно выделить три области: I — заполнение подложки меньше 14%, нанопроволоки на ступенях отсутствуют; II — заполнение подложки меньше 14%, вдоль ступеней образовались нанопроволоки; III — заполнение подложки меньше 14%, возникает короткое замыкание нанопроволок через островковую пленку.

Области формирования нанопроволоки при разных значениях температуры иллюстрирует рис. 4. Кривая 1 соответствует t_k , кривая 2 — заполнению подложки между ступенями в момент t_k . В области I существует электрический контакт островков как на ступенях, так

и между ними, поскольку заполнение подложки превышает допустимый уровень (14%). При таких условиях конденсации нанопроволоку получить невозможно. В области II между ступенями островки располагаются на расстоянии, большем 100 Å, электрический контакт отсутствует, а на ступенях образуются нанопроволоки.

При определении среднего размера островков на подложке предполагается, что к ним присоединяются только те атомы, которые в процессе конденсации попадают на их поверхность или зону захвата, и не учитываются адатомы, захваченные островками в процессе случайных блужданий по подложке.

В момент времени t_k длина двух ступеней на порядок превышает длину границ островков, находящихся между ними. Вследствие этого вероятность встречи адатома с островком в результате случайных блужданий мала по сравнению с вероятностью его встречи со ступенью.

При охлаждении подложки возрастает доля статистического зарождения, поэтому время формирования нанопроволоки становится сравнимым со временем начала коалесценции. Таким образом, в рамках модельной системы металл-ионный кристалл показано, что при определенных соотношениях параметров конденсации

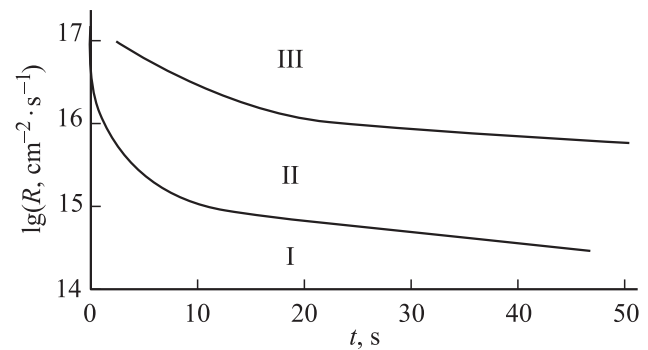


Рис. 3. Область формирования нанопроволоки (II) при различных значениях скорости конденсации (в координатах логарифм скорости конденсации–время) (см. текст). $E_d = 0.35$ eV, $T = 473$ K, $\sigma = 500$.

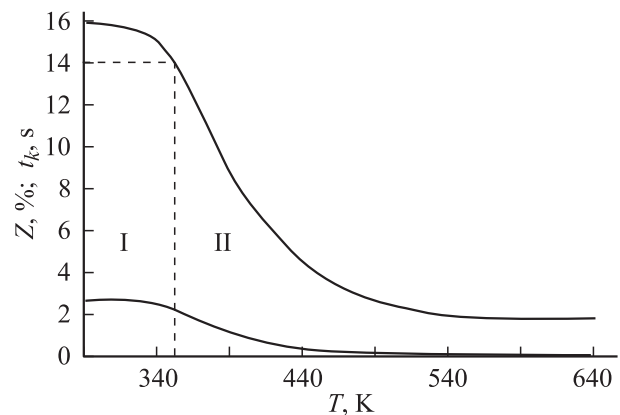


Рис. 4. Область формирования нанопроволоки (II) при различных значениях температуры (см. текст). $E_d = 0.9$ eV, $R = 10^{17}$ cm $^{-2}$ · s $^{-1}$.

возможно формирование нанопроволок на ступенях кристаллической поверхности. При этом островковая пленка между ступенями остается непроводящей.

Список литературы

- [1] А.Н. Алешин. ФТТ **49**, 11, 1921 (2007).
- [2] Р.А. Жачук, С.А. Тийс, Б.З. Ольшанский. Письма в ЖЭТФ **79**, 8, 467 (2004).
- [3] В.Г. Котляр, А.А. Саранин, А.В. Зотов, В.Г. Лифшиц, И.А. Куянов, Е.И. Чукуров, Т.В. Касьянова. Вестн. ДВО РАН **1**, 103 (2005).
- [4] В.М. Косевич, Л.С. Палатник, А.А. Сокол, П.П. Архипов. ДАН СССР **180**, 3, 586 (1968).
- [5] H. Bethge. Surf. Sci. **3**, 33 (1964).
- [6] X. Бетге. Проблемы роста кристаллов: сборник статей. Мир, М. (1968). С. 295.
- [7] Г.И. Дистлер. Изв. АН СССР **32**, 6, 1044 (1968).
- [8] Э.И. Тоцицкий. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Наука и техника. Минск (1976). 311 с.
- [9] П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Наук. думка, Киев (1980). 239 с.
- [10] G. Ehrlich. Surf. Sci. **331–333**, 865 (1995).
- [11] S.C. Wang, G. Ehrlich. Phys. Rev. Lett. **70**, 41 (1993).
- [12] А.Д. Полянин, А.В. Вязьмин, А.И. Журов, Д.А. Казенин. Справочник по точным решениям уравнений тепло- и массопереноса. Факториал, М. (1998). 367 с.