

Л. В. Киренский, В. Г. Пынько, Г. П. Пынько,  
Н. И. Сивков, А. С. Кожалов

## ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ НА СКОЛОТЫЕ В ВАКУУМЕ И В ВОЗДУХЕ ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Многие вопросы эпитаксии металлов при термическом напылении их в вакууме на монокристаллические подложки остаются неясными. Удовлетворительной теории, объясняющей это явление, до сих пор нет, как нет и надежной методики выращивания монокристаллических пленок с помощью этого явления [1, 2].

Получавшиеся нами обнадеживающие результаты при напылении пленок Fe, Ni и Co в сравнительно низком вакууме ( $5-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.) [3] на кристаллы NaCl и др. заставили более детально заняться выяснением влияния на эпитаксиальный рост пленок состояния поверхностей сколов подложек. Данная статья в основном и посвящена итогам этих исследований.

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок производилось на установках двух типов, обеспечивающих во время распыления металла вакуум  $2 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. В камере установки с более низким вакуумом было сконструировано приспособление для скалывания (точнее, сламливания) кристаллов в вакууме.

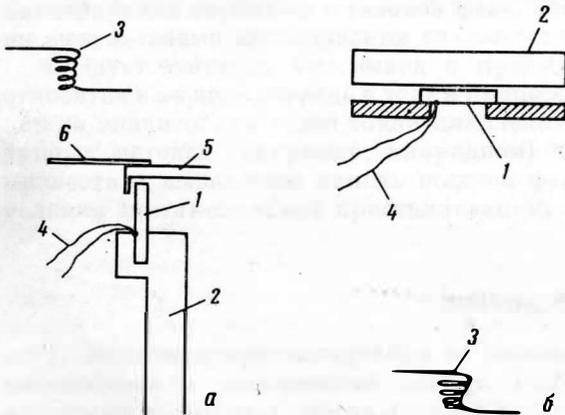


Рис. 1. Схемы приспособления для скалывания (разлома) кристаллов-подложек в вакууме (а) и напыления пленок на сколотые в воздухе кристаллы-подложки (б)

1 — подложка; 2 — нагреватель-подложки; 3 — испаритель; 4 — термопара; 5 — крючок для разлома кристалла; 6 — заслонка

Схема приспособления показана на рис. 1, а. Путем изменения длины заслонки 6 можно было напылять пленки при разных временных интервалах  $\tau$  между моментом образования поверхности скола и началом отложения металла. На рис. 1, б схематично изображено взаимное расположение

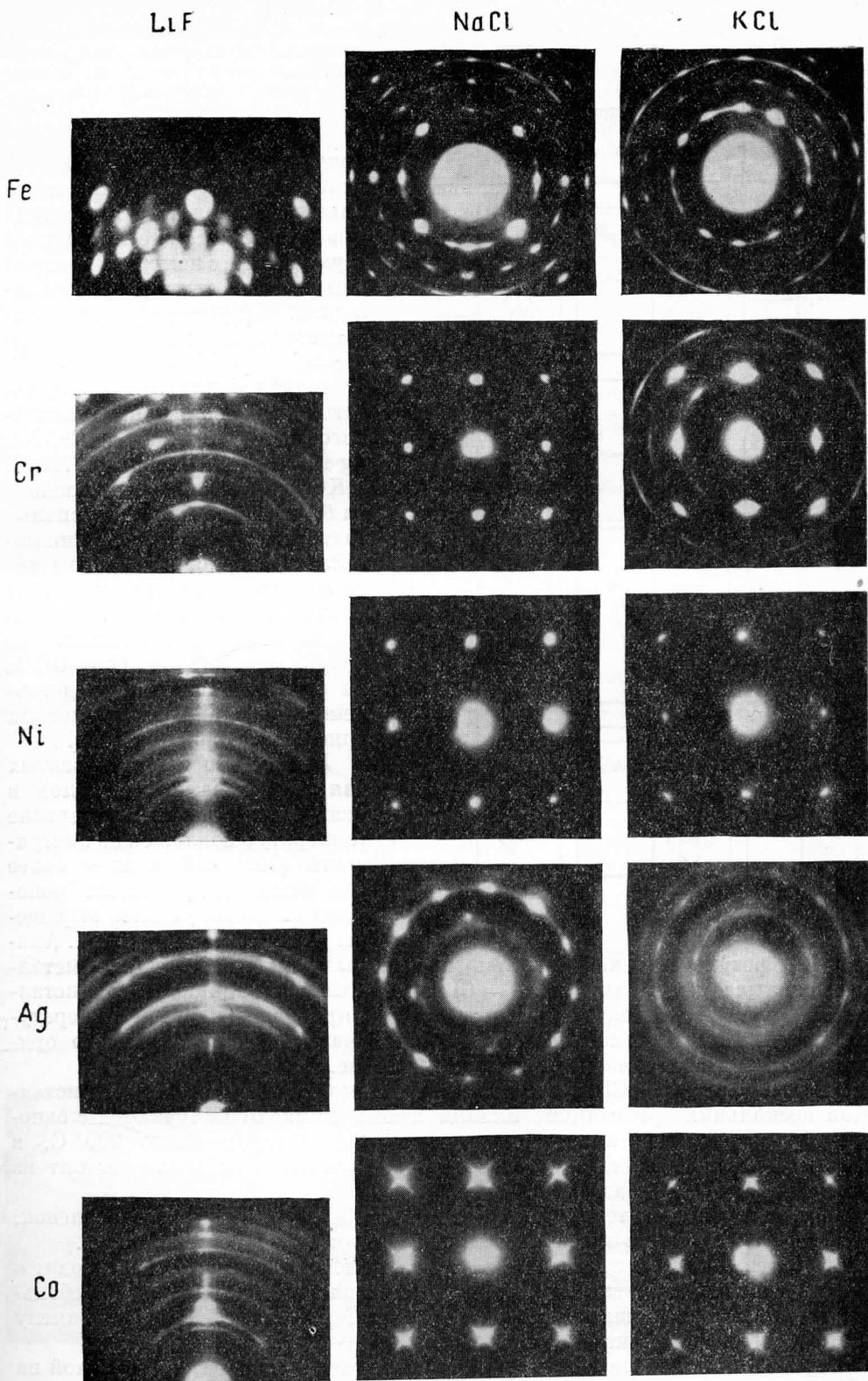


Рис. 2. Электрограммы пленок, напыленных на поверхности сколов, сделанных в вакууме ( $\tau = 0$ ). Температура подложек при напылении около  $300^\circ \text{C}$

Вамурун

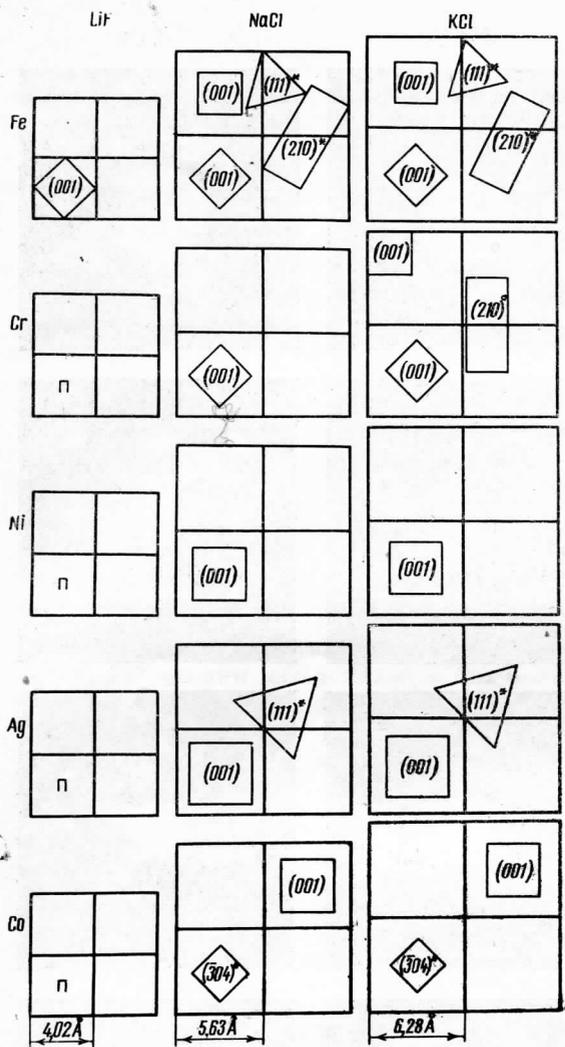


Рис. 3. Схемы ориентаций кристаллитов относительно подложек в пленках, напыленных на сколы, сделанные в вакууме ( $\tau = 0$ )

подложки 1, нагревателя 2, испарителя 3 при напылении пленок на сколотые в воздухе кристаллы, а также положение термометра 4, с помощью которой измерялась температура подложек. Структура пленок исследовалась электронографически.

В табл. 1 приведены результаты исследования эпитаксиального роста пленок Fe, Cr, Ni, Ag и Co на кристаллах LiF, NaCl и KCl при  $\tau = 0$  [снята заслонка 6 (рис. 1, a), кристалл скалывается во время распыления металла]. На рис. 2 показаны характерные электронограммы пленок, напыленных на поверхности сколов, сделанных во время распыления ( $\tau = 0$ ), а на рис. 3 схематично представлены наблюдавшиеся в пленках ориентации кристаллитов.

Видно, что из пяти взятых для исследования металлов в указанном в табл. 1 интервале температур подложек на поверхности (001) LiF в виде более или менее совершенных монокристаллов могут быть выращены только пленки железа. Ана-

логичные результаты наблюдались при напылении этих же пяти металлов на скалываемые в вакууме ( $\tau = 0$ ) кристаллы MgO. Однако монокристаллические пленки железа получались на MgO при более низких температурах, чем на LiF. Пленки хрома на MgO получались почти полностью ориентированными при температуре 400° С и выше.

На кристаллах NaCl ( $\tau = 0$ ) пленки железа всегда состоят из кристаллитов нескольких ориентаций, пленки хрома и никеля получают с однозначной ориентацией кристаллитов при температурах выше 200° С, в пленках серебра преобладает ориентация (111), пленки кобальта состоят из кристаллитов  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Эпитаксиальные пленки на кристаллах KCl отличались от пленок, выращенных на NaCl, в основном большей разориентацией кристаллов.

Применение во время напыления заслонки, т. е. увеличение  $\tau$ , приводит к нерегулярности результатов при напылении пленок Cr, Ni и Co. Небольшое увеличение  $\tau$  при напылении пленок Ag на NaCl вызывает полную замену в них ориентации (111) на ориентацию (001).

На рис. 4 приведена электронограмма пленки серебра, напыленной на NaCl при  $\tau$ , равном нескольким десяткам секунды. Этот же эффект, но несколько слабее выраженный, наблюдается на пленках меди [4].

Изменения в эпитаксиальном росте пленок Fe, Cr, Ni, Ag и Co на сколотых в вакууме кристаллах LiF, NaCl и KCl с изменением температуры подложки при напылении

Металл	Подложка	Ориентировки, наблюдающиеся при температурах подложки, °С				
		0	100	200	300	400
Fe	LiF	—(II)—		—(001)—		
	NaCl	—(II)—		—(001)* (001)—	(210) (111)	—
	KCl	—(II)—		—(001)* (001)—	(111) (210)	—
Cr	LiF		(II)	—	—	—
	NaCl			—(001)—		
	KCl			—(001) (111) (001)* (210)—		
Ni	LiF		(II)	—	—	—
	NaCl	—(II)—				(001)*—
	KCl	—(II)—				(001)*—
Ag	LiF		—(II)—	—	—	—
	NaCl			—(111) (001)*—		
	KCl			—(111) (001)*—		
Co	LiF		—(II)—	—	—	—
	NaCl	—(II)—			—(304) (001)*—	
	KCl	—(II)—			—(304) (001)*—	

## Обозначения

- (II) — пленка поликристаллическая;  
 (001) — (001) [100] металла || (001) [110] подложки;  
 (001)\* — (001) [100] металла || (001) [100] подложки;  
 (111) — плоскость (111) металла || подложке;  
 (210) — плоскость (210) металла || подложке;  
 $\bar{3}04$  — плоскость  $\bar{3}04$   $\alpha$ -фазы || подложке, [010]  $\alpha$ -Co || [110] подложки;

----- в пленке наряду с кристаллитами преимущественных ориентаций имеются беспорядочно ориентированные кристаллиты.

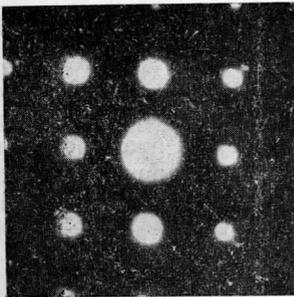


Рис. 4. Электронограмма пленки серебра, напыленной на NaCl при  $\tau \approx 0,2$  сек

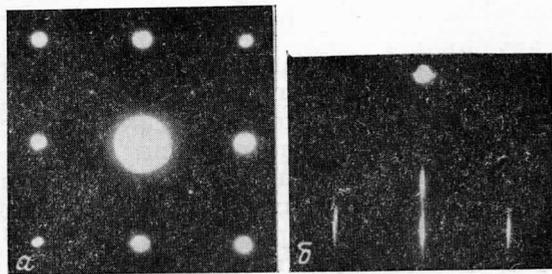


Рис. 5. Электронограммы пленок, напыленных на отожженные в вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. кристаллы  
 а — Fe || напылен на NaCl; б — [Co — на LiF

Возраст

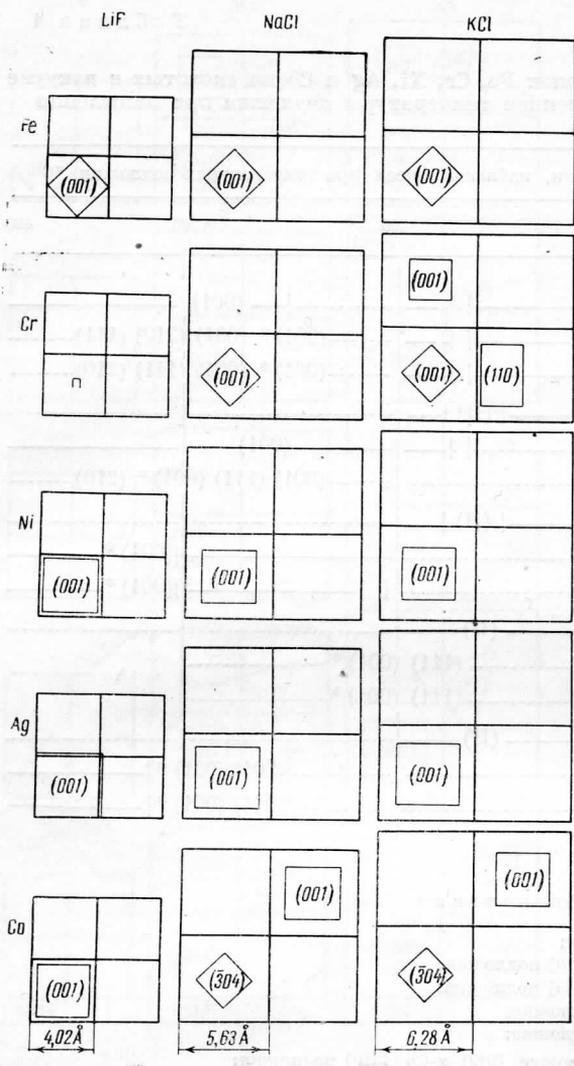


Рис. 6. Схемы ориентаций кристаллитов относительно подложек в пленках, напыленных на отожженные в вакууме кристаллы LiF, NaCl и KCl

В табл. 2 приводятся данные, касающиеся эпитаксиального роста пленок тех же пяти металлов на кристаллах LiF, NaCl и KCl, сколотых в воздухе и прогревавшихся в вакууме  $5-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 20 мин при температуре 250—300° С. На рис. 6 схематично показаны наблюдавшиеся в пленках ориентации кристаллитов. Из таблицы следует, что все пять металлов могут быть получены в виде монокристаллических пленок с ориентацией плоскостью (001) параллельно подложке. Исключение представляет Cr на LiF и KCl. На рис. 5, а представлена электронограмма пленки железа, напыленной на кристалл NaCl. Пленки кобальта, напыленные на LiF, могут состоять из кристаллитов одной кубической фазы. Электронограмма такой пленки показана на рис. 5, б.

Следует отметить, что вакуум  $5-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. не является достаточным условием получения указанных в табл. 2 результатов. Временами по еще неизвестным причинам монокристаллические пленки перестают получаться.

Напыление металла в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. на прогретые кристаллы NaCl, как правило, дает частично ориентированные пленки. Однако на кристаллах LiF и MgO возможно получение монокристаллических пленок и в вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты по выращиванию пленок серебра на кристаллах NaCl при разном значении  $\tau$  позволяют сделать предположение о том, что в вакууме  $5-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. можно производить напыление пленок на атомно чистые поверхности сколов. Подтверждением этого предположения могут служить эксперименты Айно, Ватанабе, Огава [5], получавших на сколотых в вакууме  $10^{-3}$  мм рт. ст. кристаллах NaCl пленки Ag с тем же типом эпитаксии, что и в наших экспериментах при вакууме  $5-2 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и  $\tau = 0$ .

Характерными чертами роста пленок на таких подложках являются:

- 1) высокие эпитаксические температуры для пар: металл/LiF и металл/MgO;
- 2) более низкие эпитаксические температуры у пар: металл/NaCl и металл/KCl, наличие в пленках на NaCl и KCl кристаллитов нескольких преимущественных ориентаций.

Попытки объяснить указанную разницу в эпитаксических температурах уже предпринимались. Так, Гётше [6] высказал предположение о том, что

Изменения в эпитаксиальном росте пленок Fe, Cr, Ni, Ag и Co на сколотых в воздухе кристаллах LiF, NaCl и KCl с изменением температуры подложки при напылении (кристаллы подвергались термической обработке)

Металл	Подложка	Ориентировки, наблюдающиеся при температурах подложки, °С				
		0	100	200	300	400
Fe	LiF				(001)	
	NaCl				(001)	
	KCl				(001)	
Cr	LiF				(II)	
	NaCl				(001)	
	KCl			(001) (110) (001) *		
Ni	LiF				(001) *	
	NaCl				(001) *	
	KCl				(001) *	
Ag	LiF				(001) *	
	NaCl				(001) *	
	KCl				(001) *	
Co	LiF				(001) *	
	NaCl				(001) * (304)	
	KCl				(001) * (304)	

Обозначения те же, что и в табл. 1.

температура, выше которой наблюдается рост монокристаллической пленки данного металла, определяется величиной диэлектрической постоянной  $\epsilon$  подложки. Согласно предлагаемой им модели, чем выше значение  $\epsilon$  у кристалла-подложки, тем выше должна быть эпитаксиальная температура. Как следует из наших экспериментов, это не всегда так. Например, диэлектрическая постоянная LiF равна 9,28, а MgO — 9,8, однако эпитаксиальный рост пленок на кристаллах MgO наблюдается при более низких температурах, чем на LiF.

Не наблюдается полной корреляции между эпитаксиальными температурами данного металла на разных подложках и значениями поверхностной энергии этих подложек (поверхностная энергия MgO также значительно выше поверхностной энергии LiF).

На наш взгляд, эпитаксиальная температура пары: металл/ионный кристалл определяется температурой, при которой атомы данного металла могут образовывать слой химического соединения с катионами поверхности подложки. Температура, при которой это происходит, в свою очередь, видимо, зависит от прочности связей между ионами в кристаллической решетке подложки, от химической активности как катионов, так и атомов осаждаемого металла. Эксперименты по подтверждению этого мнения, в основе которых лежат наблюдения за магнитными свойствами пленок ферромагнитных металлов, еще не закончены.

Наличие в пленках Fe, Cr, Ag на NaCl и KCl кристаллитов нескольких преимущественных ориентаций, видимо, связано с тем, что атомы данных металлов могут образовывать с ионами хлора соединения с решетками разных ориентаций, а может быть, и разных модификаций. При малых кристалло-

графических несоответствиях между пленкой и подложкой возможности этого снижаются.

С этих же позиций можно объяснить и изменения в эпитаксиальном росте пленок серебра после кратковременного экранирования образовавшейся поверхности скола кристалла NaCl от паров металла. Слой адсорбированных атомов остаточных газов изменяет либо ориентацию решетки химического соединения серебро—хлор, либо изменяет тип этой решетки.

Прокаливание подложек в вакууме, на наш взгляд, сопровождается образованием на их поверхностях тонкого слоя атомов остаточных газов. Эпитаксиальный рост пленок находится в сильной зависимости от состава этого слоя. В благоприятном случае снижается эпитаксиальная температура (прибывающие к подложке в начальный момент напыления атомы металла вступают в химическое соединение либо с более активными атомами, уже связанными с подложкой, либо с более свободными, чем катионы на поверхности только что сделанного скола), исчезают некоторые преимущественные ориентировки кристаллитов, наблюдающиеся на чистых подложках (решетка нового химического соединения образуется лишь с одной ориентацией, или модификацией).

Разница в эпитаксиальном росте пленок в вакууме  $\sim 10^{-4}$  и  $10^{-5}$  мм рт. ст., на наш взгляд, объясняется лишь разным составом остаточных газов в применявшихся установках. Эксперименты по выяснению этого вопроса продолжаются.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. W. Pashley. *Advanc. Phys.*, 5, 173, 1956.
2. Л. С. Палатник, И. И. Папиров. Ориентированная кристаллизация. Изд-во «Металлургия», 1964.
3. В. Г. Пынько, Р. В. Суханова. Изв. АН СССР, серия физ., 30, 43, 1966.
4. В. Г. Пынько. ФТТ, 8, 971, 1966.
5. S. Ino, D. Watanabe, S. Ogawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 881, 1964.
6. H. Gottsche. *Z. Naturforsch.*, 11a, 55, 1956.

Институт физики Сибирского отделения АН СССР,  
Педагогический институт  
Красноярск, СССР