Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. XXIУ, вып. 2, 1977 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СВЯЗИ НАРАЩИВАЕМОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА МЕДИ ПРИ ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗВНЕ

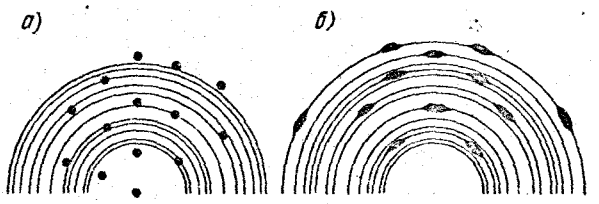
П.И.ИГНАТЕНКО, Н.Л.ЖУРАВЛЕВ

В связи с тем что процессы ориентированной кристаллизации находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, вопросы эпитаксиального роста кристаллов вызывают повышенный интерес ученых и практиков. Предложенные до сих пор теоретические модели для объяснения эпитаксии [9] не отражают всей сложности эпитаксиального роста, его крайнюю чувствительность к многочисленным параметрам процесса, влияние на него структуры подложки и т.п. Нередко результаты экспериментальных исследований эпитаксии носят противоречивый характер. Особенно много неясного остается в механизме эпитаксии химически взаимодействующих веществ (хемоэпитаксии); это связано с тем, что хемоэпитаксия – более сложный процесс, чем эпитаксия, и по ней накоплен значительно меньший экспериментальный материал.

Ориентированная кристаллизация, сопровождаемая химическими реакциями, изучена главным образом при образовании некоторых соединений на поверхностях металлических и полупроводниковых подложек [5]. Причем считается, что одним из определяющих факторов при хемоэпитаксии является скорость реакционной диффузии. Поэтому новые исследования по эпитаксии, сопровождаемой реакционной диффузией, являются вполне оправданными.

Нами проведены эксперименты по исследованию продуктов реакции, образуемых при диффузионном насыщении сингулярных граней монокристалла меди некоторыми элементами извне. Основное внимание было обращено на условия, при которых наращиваемый слой приобретал монокристальную, текстурованную или нетекстурованную структуру. Полученные результаты могут оказаться полезными с точки зрения лучшего понимания как эпитаксии, так и механизма реакционной диффузии.

Насыщение сингулярных граней меди проводилось в кварцевой ампуле (под давлением примерно 10^{-5} мм рт.ст.) парами цинка, индия или олова. В паре с медью эти элементы образуют ряд интерметаллических соединений с относительно широкой областью гомогенности. Давление паров этих элементов



Схемы электронограмм поверхности слоя, полученного при диффузии цинка в медную монокристальную подложку на плоскость {111} при температуре насыщения 500°С (а) и 650°С (б)

сильно различается: наибольшее давление у цинка и наименьшее – у олова. Диффузионное насыщение медных образцов (подложек) осуществлялось при температуре 500–800°С (через каждые 50°С) с выдержкой времени от 10 мин. до 40 ч. Структура и фазовый состав наращиваемых слоев исследовались рентгено- и электрографически.

Анализ полученных результатов показывает, что процесс образования продуктов реакции на поверхности медной подложки наиболее интенсивно протекает на исходной грани {111} и менее интенсивно на грани {110} . В связи с этим в данной статье будут изложены результаты, в основном относящиеся к грани {111} подложки.

В интервале температур 500–600°С диффузионный слой состоит из подслоя монокристального твердого раствора на основе меди (ближайшего к подложке) и подслоя поликристаллической новой фазы, на наружной поверхности которой адсорбируются атомы элементов из паровой фазы (см. рисунок, а). При этом установлено, что новая фаза в диффузионном слое раньше всего возникает в системе $Cu-Zn$ и в последнюю очередь в системе $Cu-Sn$, в которой толщина подслоя новой фазы незначительна, поэтому обнаруживается только электронографически. Примечательно также, что во всех рассматриваемых системах новая фаза представляет собой интерметаллическое соединение, более богатое диффундирующим извне компонентом (γ -фаза).

При температуре 600–700°С состав и структура продуктов реакции в наращиваемом слое изменяются. Например, в диффузионном слое системы $Cu-Zn$ появляются уже две новые фазы: $CuZn$ и Cu_5Zn_8 (см. рисунок, б). При этом фаза $CuZn$ (β -латунь), ближайшая к подложке, является текстурованной, а фаза Cu_5Zn_8 (γ -латунь) по-прежнему нетекстурованной на исходных гранях {110} и {100} или слабо текстурованной на грани {111} . В системе $Cu-In$ продукты реакции представлены одной новой фазой Cu_3In (β -фазой), имеющей обычно монокристальную структуру. При насыщении подложки оловом в наращиваемом слое также образуется только одна новая фаза (γ -фаза) со слабо текстурованной структурой.

В интервале температур 700–800°С с увеличением времени насыщения подложки парами цинка образуется сильно текстурованная β -латунь, ориентационно связанная с подложкой [1]. Гамма-латунь в диффузионном слое не обнаруживается. Установлено также, что при продолжительном насыщении толщина слоя β -латуни становится меньшей и обычно рентгенографически не обнаруживается. При насыщении подложки атомами индия с течением времени образуется сравнительно толстый текстурованный слой фазы $CuIn$, причем степень текстурованности фазы максимальна на грани {111} . При реакционной диффузии в

системе Cu – Sn в указанном интервале температур в наращиваемом слое не обнаруживаются какие-либо соединения. Фазовый анализ слоя указывает на то, что он представляет собой твердый раствор олова в меди, имеющий монокристальную или сильно текстурованную структуру с параллельной ориентацией относительно решетки подложки.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при относительно низкой температуре насыщения в диффузионном слое обычно образуется однофазное поликристаллическое соединение. Наиболее отчетливо это проявляется в системе Cu – Zn и в наименьшей степени в системе Cu Sn . Этот результат можно объяснить следующим образом.

Диффузионное обогащение подложки газовым компонентом происходит при одновременном протекании двух процессов: адсорбции атомов на поверхности подложки и взаимной диффузии адсорбированных атомов в глубь подложки и атомов последней в слой адсорбции. Так как адсорбция обычно протекает значительно быстрее, чем диффузия, процесс наращивания слоя будет лимитироваться скоростью диффузии. В случае реакционной диффузии помимо диффузии атомов происходит твердофазная химическая реакция. Она не только обеспечивает образование достаточного количества кристаллизуемого вещества для наращиваемого слоя, но и оказывается фактором, формирующим его структурные и морфологические особенности [10].

Кроме того, как показано в работе В.И.Архарова [2], на начальном этапе протекания химической реакции большое значение имеет внешняя адсорбция газового компонента на наружной поверхности твердой фазы. Кинетика роста диффузионного слоя будет определяться соотношением скоростей диффузии и химической реакции. Так как скорость реакции в большей степени зависит от температуры насыщения, чем скорость диффузии, с понижением температуры процесс формирования слоя будет лимитироваться актом химического превращения. В рассматриваемых нами системах при относительно низкой температуре насыщения твердофазная химическая реакция не обеспечивает упорядоченность перестройки при образовании новой фазы и, следовательно, она протекает без эпитаксиального влияния подложки. По-видимому, определяющую роль в этом играют те искажения, которые возникают вследствие локального пересыщения внешним компонентом в зоне реакционной диффузии. В результате образующееся соединение приобретает поликристаллическую структуру.

Кинетика роста диффузионного слоя существенно зависит от величины парциального давления внешнего компонента. В рассматриваемом интервале температур в системе Cu – Zn давление паров цинка [7] довольно велико (1–10 мм рт.ст.) и процесс наращивания слоя протекает интенсивно. В системах же Cu – In и Cu – Sn парциальное давление внешнего компонента значительно ниже (около 10^{-7} мм рт.ст. для индия и 10^{-10} мм рт.ст. для олова), поэтому диффузионный слой растет гораздо медленнее.

При более высокой температуре насыщения (600–700°С) скорость реакции будет превышать скорость взаимной диффузии атомов подложки и газового компонента, поэтому кинетика роста слоя и его структурообразование в значительной степени будут лимитироваться диффузией атомов. При этом заметно снизятся искажения, возникающие в зоне реакции, и перестройка решетки под-

ложки в решетку новой фазы будет более упорядоченной, что свидетельствует о более сильном эпитаксиальном влиянии подложки на формирование структуры наращиваемого слоя. Это и наблюдалось при данной температуре насыщения. В этом же интервале находится и так называемая эпитаксиальная температура, рассчитанная по формуле Ю.Д.Чистякова [8].

Что же касается очередности появления новых фаз при реакционной диффузии, то, как известно [3], формирование диффузионного слоя по составу происходит не обязательно в порядке нарастания компонента по диаграмме состояния. При определенных условиях сначала в наращиваемом слое может образоваться соединение с более высоким содержанием газового компонента, что и наблюдалось в наших экспериментах при температуре 500-600°С.

Это можно объяснить исходя из значения энтальпии образования [3]. В системе Cu Zn первой в зоне реакции возникает γ-фаза, поскольку энтальпия ее образования является наибольшей [6]: $-\Delta H^{\beta}_{773K} = 2{,}3$ ккал/моль; $-\Delta H^{\gamma}_{773K} = 2{,}8$ ккал/моль; $-\Delta H^{\varepsilon}_{773K} = 1{,}6$ ккал/моль.

Очевидно, если давление паров цинка над медной подложкой понизить настолько, чтобы γ-фаза не могла образоваться, то в наращиваемом слое будет возникать только β-фаза. В наших опытах это достигалось двумя путями: проведением насыщения подложки парами цинка, возникающими из β-фазы [4], и повышением температуры подложки для увеличения скорости диффузии меди.

Наличие двух новых фаз в наращиваемом слое в системе Cu–Zn (слои β- и γ-фаз) при температуре 600-700°С связано, на наш взгляд, с повышением скорости диффузии атомов подложки (в данном случае меди) и, следовательно, с увеличением скорости перестройки γ-фазы в β-фазу. Монокристальность или сильная текстурованность слоя β-фазы вызвана, очевидно, более сильным эпитаксиальным влиянием подложки, что может быть связано с бóльшим соответствием по параметрам и симметрии сопрягающихся плоских сеток кристаллических решеток подложки новой фазы (в данном случае β-латуни). При образовании в слое β-латуни это соответствие значительно меньше ($a_{Cu} = 3{,}16$ Å; $a_{\beta} = 2{,}9$ Å; $a_{\gamma} = 8{,}87$ Å).

В системе Cu–In при данной температуре также наблюдается перестройка γ-фазы в β-фазу при значительном эпитаксиальном влиянии подложки, что тоже можно связать с хорошим соответствием сопрягающихся плоских сеток подложки β-фазе ($a_{\beta} = 3{,}05$ Å). В результате β-фаза Cu_3In оказывается монокристальной либо сильно текстурованной. Слой γ-фазы Cu_3In_4 при этом становится настолько тонким, что не обнаруживается даже электронографически.

При дальнейшем повышении температуры насыщения (700-800°С) наращиваемый слой состоит либо только из твердого раствора на основе меди, либо дополнительно еще из β-фазы. При этом по мере насыщения толщина соединения уменьшается, что объясняется возросшей скоростью диффузии меди из подложки наружу. Рост толщины слоя Cu_3In, по-видимому, связан с увеличением парциального давления паров индия.

Литература

1. Архаров В.И., Игнатенко П.И. Исследование продуктов реакции при насыщении монокристалла меди парами цинка над цинком. В кн.: Физика твердого тела. Киев-Донецк, „Вища школа", 1975, вып. 5.

2. Архаров В.И. О роли внешней адсорбции в механизме реакционной диффузии. В кн.: Физика твердого тела. Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1970, вып. 1.

3. Бугаков В.З. Диффузия в металлах и сплавах. М.,-Л., ГИТТЛ, 1949.

4. Игнатенко П.И. Исследование продуктов реакции на поверхности монокристалла меди при диффузии цинка из β-латуни. В кн.: Физика твердого тела. Киев-Донецк, „Вища школа", 1975, вып. 5.

5. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. М., „Наука", 1971.

6. Робинсон П.М., Бивер М.В. Термодинамические свойства. В кн.: Интерметаллические соединения. Перев. с англ. М., „Металлургия", 1970.

7. Розбери Ф. Справочник по вакуумной технике и технологии. Перев. с англ. М., „Энергия", 1972.

8. Чистяков Ю.Д. Механизм процесса ориентированного нарастания кристаллических веществ. В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М., „Наука", 1968.

9. Шефталь Р.Н. Процессы эпитаксиального роста монокристаллических пленок. В кн.: Рост кристаллов. Т. 10. М., „Наука", 1974.

10. Шефталь Н.Н. Предисловие к кн.: Кристаллизация из газовой фазы. М., „Мир", 1965.