

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ,
МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Запорізький національний технічний університет

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до практичних робіт
з дисципліни
“ФІЗИКА ВОДНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЙ”
для магістрів спеціальності 8.05080101
“Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої”
денної і заочної форм навчання

2012

Методичні вказівки до практичних робіт з дисципліни “Фізика водневих технологій” для магістрів спеціальності 8.05080101 “Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої” денної і заочної форм навчання /Укл.: В.М.Матюшин, Є.Л.Жавжаров – Запоріжжя: ЗНТУ, 2012. –46 с.

Укладачі: В.М.Матюшин, проф., д-р фіз.-мат. наук,
Є.Л.Жавжаров, доц., канд. фіз.-мат. наук

Рецензент: О.В.Томашевський, доц., канд. техн. наук

Відповідальний за випуск: Г.В.Сніжной, доц., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
“Мікро- та наноелектроніки”
Протокол №7
від 25.04.12 р.

ЗМІСТ

1 Практичне заняття №1 “ Установка для отримання атомарного водню ”.....	4
2 Практичне заняття №2 “Отримання водню електролізом води”	8
3 Практичне заняття №3 “Вимірювання параметрів процесу обробки в атомарному водні”	11
4 Практичне заняття №4 “Ознайомлення з конструкціями реакційних камер”	15
5 Практичне заняття №5 “ Ознайомлення з режимами отримання атомарного водню	21
6 Практичне заняття №6 “ Обробка зразку в атомарному водні”	28
7 Практичне заняття №7 “Підготовка зразків для обробки атомарним воднем”	32
8 Практичне заняття №8 “Дослідження зразків після обробки атомарним воднем”	37
9 Практичне заняття №9 Практичне застосування атомарного водню”	44

1 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №1 „УСТАНОВКА ДЛЯ ОТРИМАННЯ АТОМАРНОГО ВОДНЮ”

Мета заняття: ознайомлення з експериментальною установкою для отримання атомарного водню.

1.1 Теоретичні відомості

Вплив атомарного водню (Н) на поверхню твердих тіл досліджувався в робочих камерах різної конструкції в залежності від мети конкретного дослідження.

Роботи з вивчення впливу Н на систему метал-напівпровідник проводилися на установці для отримання атомарного водню з циліндричною камерою. Реакційна камера цієї установки має малий об'єм, що спрощує дослідження зразків у процесі обробки в атомарному водні та контроль параметрів газової фази, зменшує концентрацію атомів водню за рахунок його рекомбінації на стінках камери, а також дозволяє гнучко змінювати режими впливу.

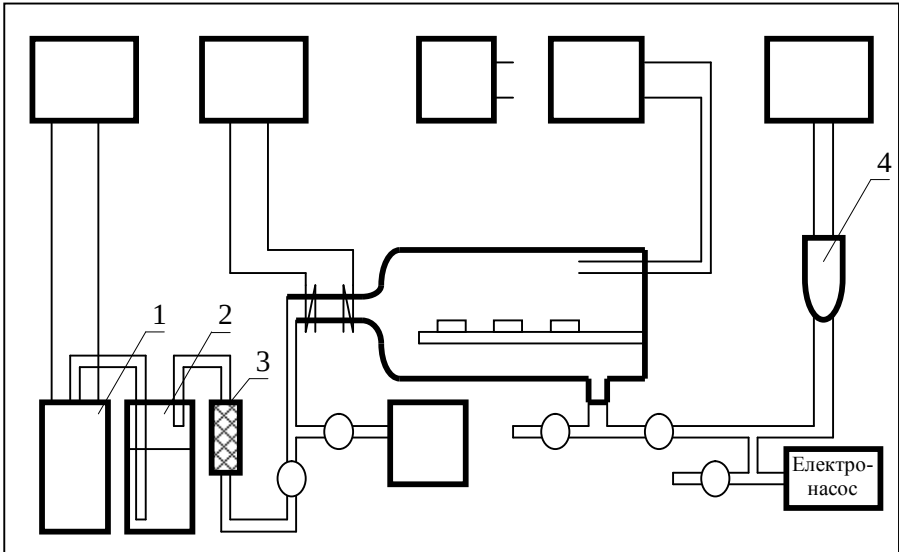
1.1.1 Установа для обробки зразків в атомарному водні

З метою оптимізації та розширення можливостей дослідження впливу атомарного водню на структури метал-напівпровідник розроблено принципово нову конструкцію робочої камери, позбавлена недоліків, властивих колишній конструкції.

Загальну блок-схему установки для обробки зразків в атомарному водні наведено на рис 1.1. Джерелом молекулярного водню є електролізер, де молекулярний водень утворюється завдяки електролізу у водному розчині КОН. Електролізер складається із склянки, в якій міститься розчин КОН, і двох циліндричних електродів - внутрішнього і зовнішнього. При підключенні живлення біля внутрішнього електрода збирається молекулярний водень, який по гумовому шлангу подається далі в систему. Біля зовнішнього електрода збирається кисень, який виводиться з установки в атмосферу.

Джерелом забруднення водню домішками лужних металів є електроліт, який використовують для підвищення ефективності процесу електролізу води, завдяки чому і отримується водень.

Істотне зниження концентрації забруднення досягається зниженням концентрації лугу в електроліті та зменшенням потужності



1 - електролізер; 2 - форбалон; 3 - осушувач; 4 - вакуумна лампа

Рисунок 1.1 – Загальна схема установки для обробки зразків в атомарному водні

струму, що протікає через електроліт, оскільки продуктивність електролізера є завідомо надмірною (у десятки разів) щодо пропускної здатності по водню всієї установки в цілому. Тому використовується 10-20% водний розчин КОН. Живлення електролізера здійснюється від блоку живлення ВС-24М, при цьому підтримується постійний режим: $U = 10 \text{ В}$, $I = 0,25 \text{ А}$.

Далі молекулярний водень проходить через форбалон, який використовується для запобігання попадання розчину КОН у вакуумну систему. За форбалоном розміщується осушувальна камера з силікагелем для поглинання пари води. Далі через натікальний кран молекулярний водень надходить у робочу систему.

1.1.2 Робоча камера

Робоча камера представляє собою проточну систему, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: тонкої - $d = 40 \text{ мм}$ і товстої - $d = 180 \text{ мм}$.

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлено магніт-

ну пастку для зменшення впливу заряджених йонів H^+ і OH^- , що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Відстань між електродами становила 60 ± 120 мм в залежності від необхідної концентрації атомарного водню. У широкій частині труби розміщуються оброблювані зразки, термopара для вимірювання температури в системі і датчик вимірювання відносної концентрації атомарного водню. В кінці робочої камери розміщено вивід для відкачування відпрацьованої атомно-молекулярної суміші. Для цього використовується електронасос типу 2НВР-5Д. При цьому відпрацьовані гази відводяться з насосу за межі робочої кімнати. Тиск у камері контролюється вакуумметром ВІТ-1А. Залишковий тиск становить близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші - 4 Па в залежності від необхідної концентрації атомарного водню. Для захисту від високочастотного випромінювання і узгодження розряду використовується алюмінієвий екран, розміщений поблизу зони розряду.

1.1.3 Отримання атомарного водню

Атомарний водень утворюється під дією високочастотного розряду, створюваного генератором високої частоти УВЧ-66 потужністю 70 Вт і частотою 40,68 МГц. При цьому в реакторі запалюється плазма, в якій молекулярний водень частково розкладається на атомарний водень. Отже, у робочу камеру установки надходить атомарно-молекулярна суміш. Радикали гідроксилу H^+ й інші йони, що утворюються в зоні розряду, "гинуть" на відстані 25 см від зони розряду або уловлюються магнітної пасткою, розміщеною перед входом в робочий об'єм камери, що дозволяє виключити потрапляння йонів на зразок у процесі експерименту, що підтвердили вимірювання йонного струму над зразком за допомогою двох зондів, виготовлених з алюмінію.

Концентрація атомів водню в робочому об'ємі вимірюється калориметричним методом. Датчиком концентрації атомів є вольфрамова спіраль лампи розжарювання КН24-90. Металеві деталі датчика захищені від впливу атомів водню силікатним клеєм. Датчик проградуирований по тепловій потужності, що виділяється у вольфрамової спіралі при пропусканні струму при декількох робочих тисках, при яких проводиться обробка в Н. Датчик з вольфрамової спіралі має порівняно невелику збурювальну дію і задовільну чутливість (завдяки великій площі поверхні). У результаті впливу атомарного водню на нитці виділяється енергія рекомбінації - нитка розжарюється, при

цьому її опір різко зростає. Опір нитки вимірюють на ЦУВП в режимі вимірювання опору. Цей метод дозволяє контролювати відносну концентрацію атомарного водню в системі з точністю до $\pm 10\%$.

Для видалення оксидної плівки з вольфрамової спіралі її прогрівають за допомогою джерела живлення Б5-9 з короткочасним включенням ($t = 5$ с при $U = 10$ В).

При обробці в атомарному водні зразки нагріваються (до 600 К) за рахунок енергії, що виділяється в результаті реакції рекомбінації атомів водню в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в Н сильно залежить також від умов тепловідводу. У нашому випадку зразки, що піддаються впливу атомарного водню, містяться на масивному тримачу з алюмінію, що дозволяло ефективно відводити теплову енергію, яка виділяється. Температуру зразків вимірюють за допомогою хромель-копелевої термопари, закріпленої на їх поверхні. Експериментальні вимірювання температури зразків у процесі обробки в атомарному водні показали, що $T_{\text{обр.Н}}$ не перевищує 310÷320 К.

Для обробки зразків в атомарному водні можна використовувати наступний режим: $n_{\text{H}} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_{\text{H}} = 20$ Па, $T_{\text{обр}} = 310$ К.

1.2 Контрольні запитання

1. Загальне призначення системи.
2. Призначення кожного з вузлів.
3. Призначення електролізера.
4. Вимірювання густини струму в електролізері.
5. Призначення вакуумної системи.
6. Що впливає на тиск в камері?
7. Обґрунтувати форму і розміри розрядної трубки.
8. Обґрунтувати форму і розміри розрядної камери.
9. Запалювання плазми.
10. Вплив температури на процес запалювання плазми.
11. Що впливає на густину плазми?
12. Що впливає на температуру плазми?
13. Вимірювання концентрації.
14. Як збільшити концентрацію в камері?

2 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №2

„ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДИ”

Мета заняття: вивчення процесів отримання молекулярного водню електролізом.

2.1 Теоретичні відомості

2.1.1 Отримання водню електролізом води

Цей метод отримав застосування в ряді країн, які мають значні ресурси дешевої гідроенергії. Найбільш великі електрохімічні комплекси перебувають у Канаді, Індії, Єгипті, Норвегії, але створені і працюють тисячі дрібніших установок у багатьох країнах світу. Важливий цей метод і тому, що він є найбільш універсальним щодо використання первинних джерел енергії. У зв'язку з розвитком атомної енергетики можливий новий розквіт електролізу води на базі дешевої електроенергії атомних електростанцій. Ресурси сучасної електроенергетики недостатні для отримання водню в якості продукту для подальшого енергетичного використання.

Електрохімічний метод отримання водню з води має наступні переваги:

- висока чистота одержуваного водню - до 99,99% і вище;
- простота технологічного процесу, його безперервність, можливість повної автоматизації, відсутність рухомих частин в електролітичній комірі;
- можливість отримання найцінніших побічних продуктів - важкої води і кисню;
- загальнодоступна і невичерпна сировина - вода;
- гнучкість процесу і можливість отримання водню безпосередньо під тиском;
- фізичний поділ водню і кисню в самому процесі електролізу.

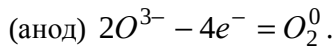
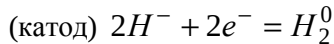
У процесах отримання водню розкладанням води побічним продуктом є значна кількість кисню, що дасть нові стимули його застосування не тільки як прискорювача технологічних процесів, але і як незамінного очищувача та оздоровлювача водойм і промислових стоків. Ця сфера використання кисню може бути поширена на атмосферу, ґрунт, воду. Спалювання в кисні зростаючих кількостей побутового сміття вирішить проблему твердих відходів великих міст тощо.

Ще більш цінним побічним продуктом електролізу води є важка вода - сповільнювач нейтронів в атомних реакторах. Крім того, важку воду використовують як сировину для отримання дейтерію, який у свою чергу є сировиною для термоядерної енергетики.

2.1.2 Хімія процесу

Електроліз – це фізико-хімічний процес виділення на електродах складових частин розчинених речовин або інших речовин, які є результатом вторинних реакцій на електродах, що виникають при проходженні електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Йони вкрайовано рухаються у провідних рідинах в електричному полі, яке створюється електродами - провідниками, з'єднаними з полюсами джерела електричної енергії. Анодом називають позитивний електрод, катодом - негативний. Позитивні йони - катіони - (йони металів, водневі йони, йони амонію та ін) - рухаються до катода, негативні йони - аніони (йони кислотних залишків і гідроксильної групи) рухаються до аноду. Електроліз води проводять завжди за наявності активного електроліту (для збільшення електропровідності дуже слабого електроліту - води):

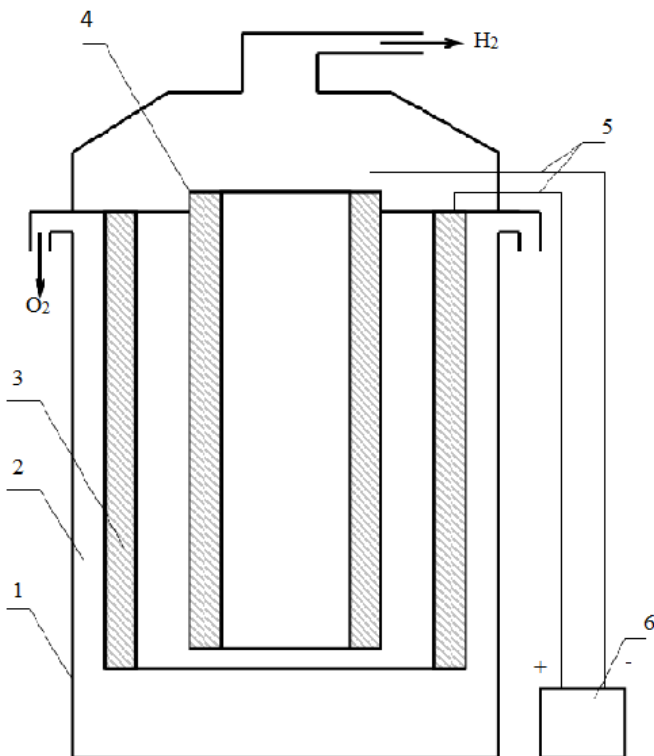


2.1.3 Отримання молекулярного водню

Джерелом молекулярного водню є електролізер (рис 2.1), де молекулярний водень утворюється завдяки електролізу у водному розчині КОН.

Електролізер складається із склянки з розчином КОН і двох циліндричних електродів - внутрішнього і зовнішнього. При підключенні живлення біля внутрішнього електрода накопичується молекулярний водень, який з гумового шлангу подається далі в систему. Біля зовнішнього електрода накопичується кисень, який виводиться з установки в атмосферу.

Джерелом забруднення водню домішками лужних металів є електроліт, який використовують для підвищення ефективності процесу електролізу води. Концентрацію забруднень знижують через знижен-



1 - склянка; 2 - 30% розчин КОН; 3 - зовнішній електрод; 4 – внутрішній електрод; 5 - кабель живлення електролізера; 6 - блок живлення.

Рисунок 2.1 - Схема електролізера для отримання водню

м концентрації лугу в електроліті і зменшення потужності струму через електроліт, оскільки продуктивність електролізера є наперед надмірною (у десятки разів) щодо пропускної здатності по водню всієї установки. Тому використовують 10-20% водний розчин КОН. Живлення електролізера здійснювалося від блоку живлення ВС-24М, при цьому підтримувався постійний режим: $U=10\text{В}$, $I = 0,25\text{ А}$.

Далі молекулярний водень проходить через форбалон, який використовують для запобігання попадання розчину КОН у вакуумну систему. За форбалоном розміщується осушувальна камера з силікагелем для поглинання пари води. Далі через натікальний кран молекулярний водень надходить у робочу систему.

2.2 Контрольні запитання

- 1 Пристрій системи для отримання молекулярного водню.
- 2 Призначення електролізера.
- 3 Пристрій електролізера.
- 4 Конструкція.
- 5 Для чого призначений стакан?
- 6 Для чого призначений катод?
- 7 Для чого призначений анод?
- 8 Призначення зовнішнього і внутрішнього електродів.
- 9 Вимірювання густини струму.
- 10 Визначення оптимальної густини струму.
- 11 Визначення потоку молекулярного водню.
- 12 Призначення форбалона.
- 13 Конструкція форбалона.
- 14 Призначення осушувачів
- 15 Конструкція осушувачів.
- 16 Призначення джерела H_2O .
- 17 Конструкція джерела H_2O .
- 18 Призначення вентиля.

3 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №3 „ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСУ ОБРОБКИ В АТОМАРНОМУ ВОДНІ”

Мета заняття: визначити концентрацію атомів водню в реакційній камері.

3.1 Теоретична частина

3.1.1 Рекомбінація радикалів на поверхні твердих тіл

Явище рекомбінації атомів на поверхні твердих тіл помічене давно. Перші роботи з люмінесценції з післясвітінням в атмосфері азоту при малому тиску в електричному розряді датуються початком минулого століття. Тоді було виявлено нагрівання металеві проби при її внесенні до "активного газу". Подібні технічні ефекти спостерігалися також в атмосфері водню і кисню. Пізніше було з'ясовано, що розігрі-

вання речовин в атмосфері "активних газів" зумовлене протіканням на їх поверхні реакції рекомбінації атомів цих газів в молекули.

У процесі рекомбінації виділяється значна енергія, наприклад при утворенні молекул H_2 , O_2 і N_2 виділяється відповідно 4,48, 5,12 і 9,76 еВ. Більша частина енергії йде на розігрівання твердого тіла, менша енергія може передаватися електронній системі, стимулюючи різні ефекти.

3.1.2 Отримання вільних радикалів і вимірювання їх концентрації

Для отримання вільних атомів з молекул відповідного газу використовують різні методи: термічну дисоціацію, хімічні й фотохімічні методи, дуговий розряд та тліючий електричний розряд, який є найпоширенішим. Дисоціація молекул тут відбувається переважно в результаті зіткнень молекул з електронами.

Використовують три типи електричних розрядів: низькочастотний, високочастотний і розряд в НВЧ полі. Найбільш ефективні ВЧ і НВЧ розряди. Вони мають низку переваг: стабільність розряду, високий ступінь чистоти продуктів розряду, значний вихід радикалів.

Для вимірювання концентрації атомів зазвичай використовують такі методи, як метод каталітичного зонда, метод Вреде-Хартека, метод напівпровідникових зондів, метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Головним параметром реакції рекомбінації атомів в молекули є коефіцієнт рекомбінації. Його визначають відношенням кількості ударів атомів об поверхню твердого тіла з утворенням молекули, до повної кількості падаючих на поверхню атомів. Для вимірювання коефіцієнта рекомбінації розроблено різні методи, наприклад: компенсаційний метод Шехтер-Рогинського, дифузійний метод Сміта та його різновиди, метод рухливої перекириваючої проби, метод люмінесцентного зонда тощо.

3.1.3 Вимірювання концентрації атомів водню

Концентрацію атомів водню в робочому об'ємі експериментальної установки вимірюють калориметричним методом. Датчиком концентрації атомів служить вольфрамова спіраль лампи розжарювання КН24-90. Металеві деталі датчика захищені від дії атомів водню силікатним клеєм. Датчик проградуирований по тепловій потужності, що

виділяється у вольфрамовій спіралі при пропусканні струму при декількох робочих тисках, при яких проводиться обробка в Н. Датчик з вольфрамової спіралі має порівняно невелику збурювальну дію і високу чутливість (завдяки великій площі поверхні). В результаті дії атомарного водню на нитці виділяється енергія рекомбінації - нитка розжарюється, при цьому її опір різко зростає. Опір нитки вимірюють на ЦУВП в режимі вимірювання опору (опір до обробки складає 12÷14 Ом, під час обробки - зростає до 70÷120 Ом залежно від концентрації атомарного водню).

Цей метод дозволяє контролювати відносну концентрацію атомарного водню в системі з точністю $\pm 10\%$. Для видалення оксидної плівки з вольфрамової спіралі її прогрівають за допомогою джерела живлення Б5-9 з короткочасним включенням ($t=5$ с при $U=10$ В).

Мірою інтенсивності рекомбінації атомів водню на поверхні зразка є теплова потужність рекомбінації P_T , яку визначають за зміною величини струму через нагрівач :

$$P_T = R_H (I_0^2 - I^2),$$

де R_H - опір нагрівача при цій температурі;

I_0 - струм, що протікає через нагрівач, для підтримки заданої температури зразка коли немає радикалів;

I - струм, що протікає через нагрівач, для підтримки заданої температури при протіканні рекомбінації H -атомів.

Визначаючи P_T , можна знайти концентрацію атомів водню в реакційній камері:

$$n_H = k P_T,$$

де k - коефіцієнт, який визначають із співвідношення

$$k = \frac{8}{\bar{v} s g_H b_N E},$$

Де $\bar{n}$ - середня теплова швидкість H -атомів при температурі атомно-молекулярної суміші T ;

s - площа поверхні спіралі;

g_H - коефіцієнт рекомбінації H -атомів на вольфрамі;

b_n - коефіцієнт акомодатії для вольфраму;

E - енергія, яка виділяється в кожному акті рекомбінації (для водню $E = 4,48$ еВ).

Ефективність дії атомарного водню на поверхню кристалів із збільшенням концентрації H -атомів зростає. Оптимальна концентрація атомів водню під час обробки зразків складає $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

За таких умов при обробці в атомарному водні зразки можуть сильно нагріватися (до температур близько $500 \div 600 \text{ K}$) за рахунок енергії, що виділяється в результаті реакції рекомбінації атомів водню в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в H сильно залежить також від умов тепловідводу. У нашому випадку зразки, що піддаються дії атомарного водню, поміщають на масивний утримувач з алюмінію, що дозволяє ефективно відводити теплову енергію, яка виділяється. Температуру зразків вимірюють хромель-копелевою термомпарою, закріпленою на їх поверхні. Експериментальні вимірювання температури зразків в процесі обробки в атомарному водні виявили, що $T_{\text{обр.Н}}$ не перевищує $310 \div 320 \text{ K}$.

Для обробки зразків в атомарному водні використовують наступні режими: $n_{\text{H}} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_{\text{H}} = 20 \text{ Па}$, $T_{\text{обр}} = 310 \text{ K}$.

3.2 Завдання

3.2.1 Провести експериментальні вимірювання.

3.2.2 Визначити концентрацію атомів водню в реакційній камері.

3.3 Контрольні запитання

- 1 Як вимірюється концентрація атомів водню?
- 2 Для чого вимірюється концентрація атомів водню?
- 3 Які висновки можна зробити, знаючи концентрацію атомів водню?
- 4 Суть калориметричного методу.
- 5 Що таке коефіцієнт акомодатії?
- 6 Що таке коефіцієнт рекомбінації?
- 7 За рахунок чого виділяється енергія рекомбінації?
- 8 Скільки ступенів рекомбінації існує?
- 9 Методи отримання вільних радикалів.
- 10 Типи електричних розрядів.

4 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №4 „ОЗНАЙОМЛЕННЯ З КОНСТРУКЦІЯМИ РЕАКЦІЙНИХ КАМЕР”

Мета заняття: ознайомлення з конструкціями реакційної камери установок для отримання атомарного водню; аналіз реакційних камер; визначення їх переваг і недоліків.

4.1 Конструкції реакційних камер

4.1.1 Г-подібна камера

Загальну блок-схему установки для обробки зразків в атомарному водні наведено на рис.4.1. Джерелом молекулярного водню є електролізер, де молекулярний водень утворюється електролізом у водному розчині КОН.

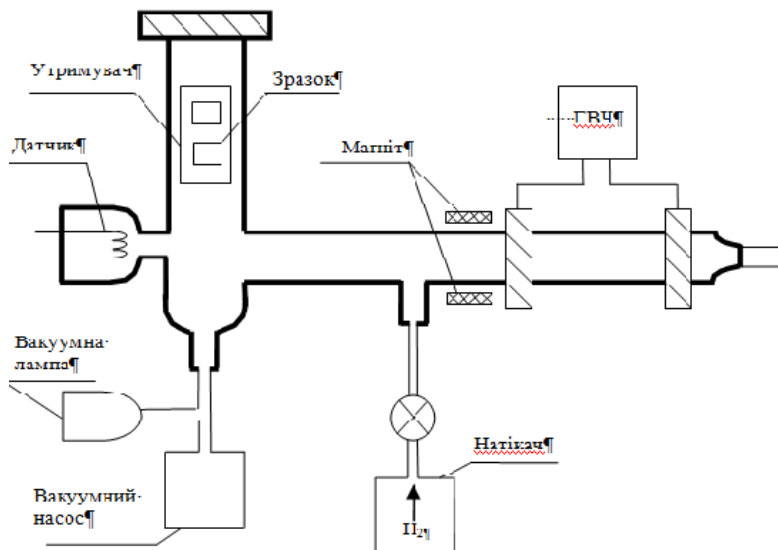


Рисунок 4.1 – Установка для обробки зразків в Н з Г-подібною камерою

Робоча камера являє собою Г-подібну систему, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 20 \div 22$ мм і довжиною $L \approx 300 \div 400$ мм.; і товстою діаметром $D \approx 40 \div 45$ мм і довжиною $L \approx 200 \div 300$ мм .

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюють магнітну пастку для зменшення впливу заряджених йонів H^+ і OH^- , які утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Оптимальну відстань між електродами змінюють від 60 мм до 120 мм залежно від необхідної концентрації атомарного водню. У широкій частині труби розміщують оброблювані зразки, термopару для вимірювання температури в системі і датчик вимірювання відносної концентрації атомарного водню.

Тиск в камері контролюють вакуумметром (ВІТ-1А). Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па залежно від необхідної концентрації атомарного водню.

Для захисту від високочастотного випромінювання і узгодження розряду використовують алюмінієвий екран, який розташовують поблизу зони розряду.

4.1.3 Т-подібна камера

Робоча камера (рис.4.2) являє собою Т-подібну систему, що складається з чотирьох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: двох широких трубок (для розміщення зразків і вимірювання концентрації) $D \approx 40 \div 45$ мм і $L \approx 150 \div 200$ мм; і двох тонких трубок, сплавлених Т-подібно (для створення плазми і підведення атомарного водню в робочу зону) $D \approx 20 \div 22$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм. Камери, в яких розміщують зразок і вимірюють концентрацію водню, розташовують симетрично щодо один одного, що дозволяє більш точно вимірювати концентрацію H і відповідно краще контролювати процес обробки зразка.

У тонкій трубі запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлено магнітну пастку для зменшення впливу заряджених йонів H^+ і OH^- , що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Оптимальну відстань між електродами змінюють від 60 мм до 100 мм в залежності від необхідної концентрації атомарного водню.

У робочій камері розміщують оброблювані зразки, а у вимірвальній камері - термopару для вимірювання температури в системі і датчик вимірювання відносної концентрації атомарного водню.

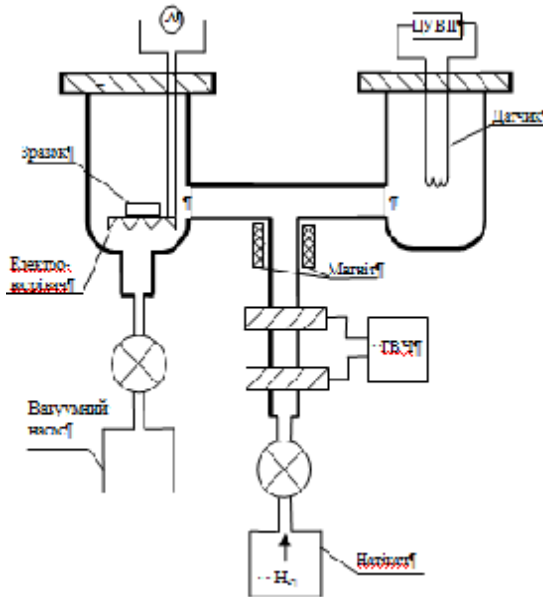


Рисунок 4.2 – Установка для обробки зразків в Н і Т-подібній камері

Тиск в камері контролюють вакууметром. Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $10 \div 20$ Па залежно від необхідної концентрації атомарного водню.

Для захисту від ВЧ розряду необхідно використовувати алюмінієвий екран, який розташовується поблизу області розряду.

4.1.4 Робоча камера ковпачного типу

Така конструкція складається з робочої камери у вигляді переверненої колби, де розміщують зразки, і підведеної до неї тонкої труби, де запалюється плазма, сполучених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 20 \div 22$ мм і довжиною $L \approx 150 \div 200$ мм; і товстою $D \approx 185 \div 195$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм (рис.4.3).

Відділення заряджених частинок, що утворюються в плазмі від реакційної частини камери, здійснюється за допомогою перфорованого алюмінієвого екрану через отвір якого проникає атомарний водень.

Зразки доцільно розміщувати на спеціальній підкладці вертикально, що значно збільшує кількість одночасно оброблюваних пластин.

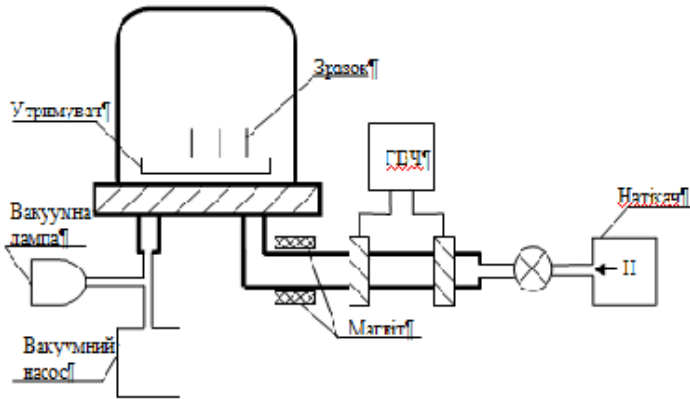


Рисунок 4.3 – Установка з великим об'ємом робочої камери

4.1.5 Проточна робоча камера

З метою оптимізації і розширення можливостей дослідження дії атомарного водню на структури метал-напівпровідник була розроблена принципово нова конструкція робочої камери, позбавлена багатьох недоліків, властивих колишнім конструкціям.

Робоча камера (рис.4.4) є проточною системою, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою: тонкою – діаметром $D \approx 40 \div 45$ мм і довжиною $L \approx 300 \div 400$ мм; і товстою $D \approx 175 \div 185$ мм і $L \approx 300 \div 400$ мм.

У тонкій частині труби запалюється плазма для отримання атомарного водню. На виході з тонкої частини труби встановлюється магнітна пастка для зменшення впливу заряджених іонів H^+ і OH^- , що утворюються в плазмі, на оброблювані зразки. Відстань між електродами складає $60 \div 120$ мм.

У широкій частині труби розміщуються оброблювані зразки, термопара для виміру температури в системі і датчик виміру відносної концентрації атомарного водню.

В кінці робочої камери розташовується вивід для відкачування відпрацьованої атомно-молекулярної суміші. Для цього використовується форвакуумний насос. При цьому відпрацьовані гази відводяться з насосу за межі робочої кімнати.

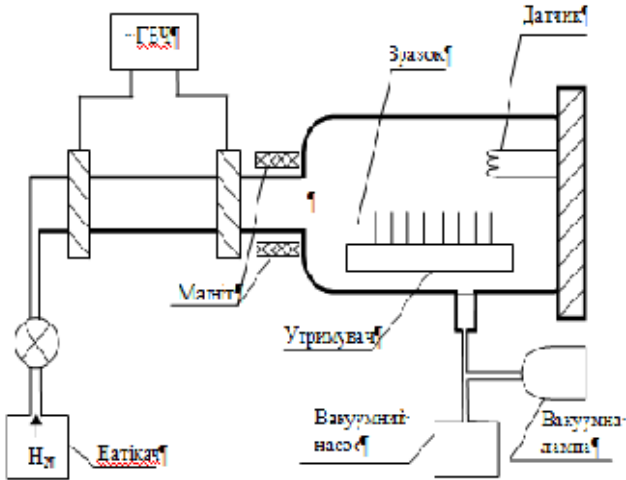


Рисунок 4.4 – Установка для отримання водню з проточною камерою

Тиск в камері контролюється вакуумметром. Залишковий тиск складає близько 1 Па, а тиск атомно-молекулярної суміші – $4 \div 20$ Па.

За таких умов при обробці в атомарному водні зразки можуть сильно нагріватися за рахунок енергії реакції рекомбінації атомів водню, що виділяється в результаті, в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в Н значно залежить також від умов тепловідводу. У нашому випадку зразки, що піддаються дії атомарного водню, поміщаються на масивний тримач з алюмінію, що дозволяє ефективно відводити теплову енергію, що виділяється. Температура зразків вимірюється хромель-копельовою термопарою, закріпленою на їх поверхні. Експериментальні вимір температури зразків в процесі обробки в атомарному водні показали, що $T_{\text{обр.Н}}$ не перевищує $310 \div 320$ К.

Для обробки зразків в атомарному водні використовується наступний режим: $n_{\text{H}} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $P_{\text{H}} \approx 20$ Па, $T_{\text{обр}} = 310$ К.

4.1.6 Переваги та недоліки різних типів робочих камер

Відзначимо загальні переваги, які можуть бути притаманні робочим камерам:

- немає впливу оптичного випромінювання із зони розряду на зразок;

- точніше визначення концентрації H_2 за рахунок симетричного розташування робочої і вимірювальної камер;
- підвищення концентрації атомарного водню на зразку за рахунок створення потоку водневої суміші;
- великий робочий об'єм;
- знижена концентрація йонів Н біля зразка;
- великий робочий об'єм, який дозволяє обробляти велику кількість пластин і варіювати їх розміщення;
- чисто дифузійна доставка Н до зразка;
- дозволяє одночасно обробляти велику кількість пластин великого діаметру;
- можливість створення високої концентрації атомарного водню та її варіювання в широких межах ($10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$);
- можливість завантаження великої кількості пластин великого діаметру;
- зручність завантаження;
- немає попадання оптичного випромінювання з плазми на зразки.

До недоліків відносять:

- присутність йонів в реакційній камері;
- мала кількість завантажуваних пластин;
- попадання оптичного випромінювання на зразки;
- зменшення концентрації Н за рахунок великого об'єму в робочій камері, який не використовується;
- велика втрата атомів Н на спільній поверхні камери;
- неможливо використовувати установку в крупносерійному виробництві;
- пластини малого діаметру.

4.2 Порядок проведення роботи

4.2.1 Ознайомитися з конструкцією Г-подібної камери.

4.2.2 Ознайомитися з конструкцією Т-подібна камери.

4.2.3 Ознайомитися з робочою камерою ковпачного типу.

4.2.4 Ознайомитися з проточною робочою камерою.

4.2.5 Визначити переваги і недоліки робочих камер різних конструкцій.

4.3 Контрольні запитання

- 1 Які складові частини входять до Г-подібної робочої камери. Їх призначення? Переваги та недоліки такого типу конструкції.
- 2 Які складові частини входять до Т-подібна робочої? камери. Переваги та недоліки такого типу конструкції.
- 3 Які складові частини входять до робочої камери ковпачного типу? Переваги та недоліки такого типу конструкції.
- 4 Які складові частини входять до проточної робочої камери? Переваги та недоліки такого типу конструкції.
- 5 Визначити доцільність використання різних типів конструкцій робочих камер.

5 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №5 „ОЗНАЙОМЛЕННЯ З РЕЖИМАМИ ОТРИМАННЯ АТОМАРНОГО ВОДНЮ”

Мета заняття: ознайомитися з режимами отримання атомарного водню. Визначити фактори і умови, які впливають на цей процес.

5.1 Загальні відомості

5.1.1 Теоретичні основи отримання водню

Існують кілька методів отримання радикалів, серед яких відзначимо наступні: хімічний, фотохімічний, термічний, електричний (отримання радикалів в електричному розряді).

Хімічний метод пов'язаний з використанням хімічних реакцій, при яких виникають вільні атоми й радикали. Особливо ефективними щодо цього є ланцюгові хімічні реакції, наприклад реакції горіння. Високий вміст вільних атомів і радикалів у плазмі водню, світильного газу й ін. дозволяє використати їх як джерело радикалів.

Фотохімічний метод полягає в наступному. Фотоліз одержав досить широке застосування як метод генерації радикалів, що пов'язане з можливістю одержання радикалів при низьких температурах. До фотохімічного методу примикає також спосіб одержання радикалів за допомогою йонізуючих випромінювань (γ -промені, електронне бом-

бардування й т.д.) Методом імпульсного фотолізу можна одержати відносно високі концентрації вільних радикалів. Однак використання цього й інших фотохімічних способів для одержання радикалів у проточній системі виявляється малоефективним. Так, у роботі Хікса й Мелвілла показано, що при інтенсивності падаючого світла в $9 \cdot 10^6$ ейнштейн/см²с у проточній системі можна одержати швидкість розкладання лише близько 0,1% за 1 м/с. Практично швидкість розкладання в цьому випадку ще в 5–10 разів менше. Гутман і Мясніков оцінюють концентрацію радикалів, одержуваних при освітленні парів ацетону лампою ДРШ–500, величиною порядку 10^9 см⁻³.

Термічний метод: термічне розкладання молекул може протікати з більшою швидкістю, ніж фотохімічне, при значних швидкостях газового потоку й низьких тисків.

Метод електричного розряду: із часів робіт Вуда електричний розряд знайшов загальне визнання як найбільш ефективний і зручний спосіб одержання радикалів. Дисоціація молекул на атоми й радикали в електричному розряді є в основному результатом зіткнення електронів з молекулами.

На теперішній час для одержання радикалів використовують три типи розрядів: 1) низькочастотний, 2) високочастотний, 3) надвисокочастотний. Основною особливістю низькочастотного джерела радикалів є велика довжина розряду (1,5 – 2 м) і відносно великі електроди (площею до 100 см²). Розрядні трубки подібних габаритів звичайно цілком задовільно працюють як на змінному струмі низької частоти, так і на постійному струмі при використанні водню, кисню й парів води. У випадку розряду у водні, як показав Пул, ефективність утворення атомів і радикалів максимальна при тисках, близьких до 1-2 Па. При розряді в парах води утворюється головним чином атомарний водень і гідроксил. Сміт показав, що гідроксильні радикали дифундують із розряду на малі відстані (5 – 7 см), рекомбінуючи на стінках трубки, у той час як атомарний водень проникає на відстані, що перевищують 50 см. Це дозволило в роботах використовувати розряд у парах води як джерело атомарного водню (при відстані дифузії в 30 см від розрядної трубки до реакційної посудини з люмінофором).

Останнім часом вудівська розрядна трубка всі частіше замінюється високочастотним або надвисокочастотним безелектродним розрядом, який має такі переваги: більша стабільність розряду, більш високий вихід радикалів при меншому об'ємі трубки, більше високий

ступінь чистоти продукту розряду. При цьому використання безелектродного розряду дає можливість одержувати не тільки атоми водню, кисню й деякі інші радикали, але й, наприклад, атомарний азот, який отримують у вудівській трубці тільки при імпульсному режимі роботи (молекули азоту мають велику енергію зв'язку).

Створення потужних генераторів дозволило використовувати надвисокочастотний (НВЧ) розряд для дисоціації газів. При цьому типі розряду може бути досягнуте ще більш ефективне використання потужності, чим при ВЧ-розряді. Однак відносна дорожнеча апаратури і складність конструкції розрядної трубки, яку необхідно пропускати через хвилевід, не дозволили використовувати НВЧ-розряд для одержання вільних радикалів.

У даному випадку атомарний водень утворюється під дією високочастотного розряду, створюваного генератором високої частоти. При цьому в реакторі запалюється плазма, у якій молекулярний водень частково розкладається на атомарний водень. Отже, у робочу камеру установки надходить атомарно-молекулярна суміш.

Ефективність впливу атомарного водню на поверхню кристалів з ростом концентрацій атомів водню зростає. Оптимальна концентрація атомів водню у випадку інтенсивної обробки зразків складає $\sim 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

В таких умовах при обробці в атомарному водні зразки можуть сильно нагріватися (до температур порядку $500 \div 600 \text{ K}$) за рахунок енергії, що виділяється в результаті реакції рекомбінації атомів водню в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в водні суттєво залежить також від умов тепловідводу.

5.1.2 Режими отримання водню

5.1.2.1 Створення оптимального тиску в системі

Технологічно доцільно використовувати звичайний тиск (1 атмосфера), але при такому тиску маємо надто високу густину газу, що спричинює появу малих міжатомних відстаней і нестачу шляху для розгону частинок.

Отже, для того, щоб зменшити густину газу та підвищити середню міжатомну відстань необхідно знижувати тиск. Здається, що потрібен дуже низький тиск, але це не так: по-перше, зменшується ймовірність зустрічі атомів один з одним; по-друге, зменшується кількість активних частинок взагалі (рис.5.1).

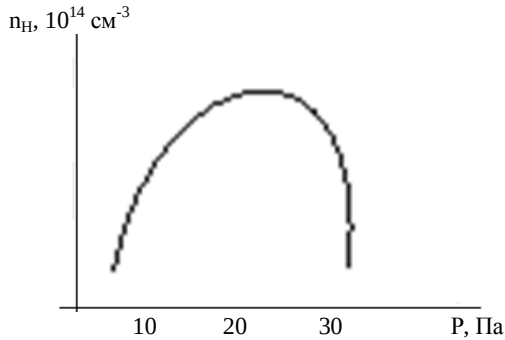


Рисунок 5.1 – Залежність концентрації атомарного водню від тиску в робочій камері

5.1.2.2 Потік молекулярного водню в плазмову систему.

На потік молекулярного водню впливає:

- ширина отвору;
- потужність електролізера (зазвичай діє з великим запасом);
- тиск в камері (концентрація частинок в газі 10^{15} cm^{-3} , а в рідині 10^{18} cm^{-3}).

Електролізер працює тільки невеликими інтервалами. Для такого режиму потрібні достатньо великі струми (рис.5.2).

Коли потік недостатній, то можуть втягуватися в камеру або пари електроліту, або рідинний електроліт.

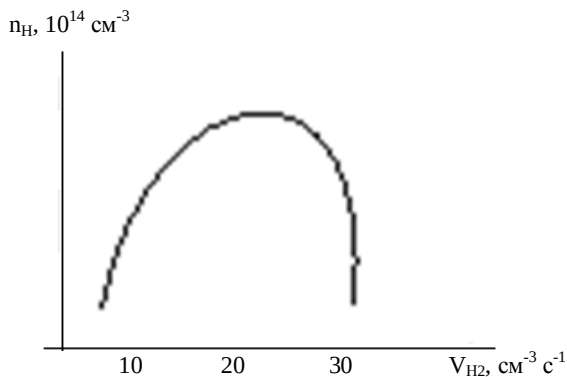


Рисунок 5.2 – Залежність концентрації атомарного водню від потоку молекулярного водню

Потік молекулярного водню впливає на тиск в камері. При підвищенні величину потоку, концентрація молекулярного водню в камері збільшується. Відбувається воднева промивка системи. З одного боку це добре, бо зменшується кількість домішкових частинок, але з іншого боку знижується якість плазми. Потрібна оптимальна воднево-киснево-азотна суміш.

5.1.2.3 Загальна температура. Зовнішня температура не суттєво впливає на плазмоутворення (як невеликий додаток), але не завжди. Вона може впливати на процес запалювання плазми і на відвід тепла від неї. Чим більше загальна температура, тим більше нагрівається плазма, що робить її більш активною (рис.5.3).

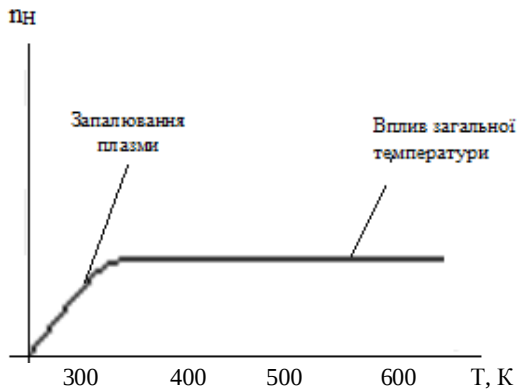


Рисунок 5.3 - Залежність концентрації атомарного водню від температури в робочій камері

5.1.2.4 Топологічні розміри камери. Діаметр камери впливає на густину плазми (відповідно на середню відстань між частинками (рис. 5.4).

При зменшенні діаметру збільшується напруженість поля.

Отже, майже усі залежності мають ретроградний вигляд (повертаються назад). Ретроградна залежність говорить про те, що діють конкуруючі процеси.

Відстань між електродами - механізм впливу майже такий самий, як і для діаметру, але більш яскраво виражений.

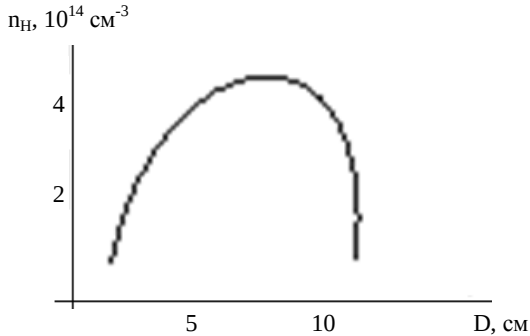


Рисунок 5.4 - Залежність концентрації атомарного водню від діаметру камери

5.1.2.5 Частота і потужність генератора. Якщо кристал за областю електродів, пробоїв не буде зовсім, але дуже густа плазма – це малі міжатомні відстані (нема розгону). Така плазма значно локалізована, тобто активізується лише малий об'єм. Тому повинна бути оптимальна частота. Частота постійно змінює напрямки руху часток.

Необхідно створювати умови, щоб при русі в одному напрямку швидкість при зіткненні була максимальною.

Частота має бути синхронізована з процесом набору швидкості заряджених частинок.

Потужність генератора визначається напруженістю поля E :

$$P = E \cdot I.$$

Струм залежить від напруженості. Поле має бути синхронізоване за частотою.

5.1.2.6 Матеріали робочої камери. Матеріали робочої камери мають:

- бути стабільними до впливу плазми;
- не розпадатися під хімічною дією плазми;
- бути термостійкими;
- мати оптимальну теплопровідність;
- бути прозорими (щоб була можливість по відтінкам плазми робити висновки про неї);
- бути міцними;
- бути діелектриками.

Найчастіше як матеріал робочої камери використовують скло-окисли металів в аморфному стані, а саме кварцове скло .

5.2 Зміст звіту

Звіт має містити:

- мету роботи;
- аналіз методів отримання радикалів водню;
- режими, необхідні для створення атомарного водню

5.3 Контрольні запитання

- 1 Які існують методи отримання радикалів? Особливості кожного з методів?
- 2 Які типи розрядів використовуються для отримання радикалів? Які їх особливості?
- 3 Як змінюється вплив атомарного водню на поверхню кристалів з ростом концентрацій атомів водню?
- 4 Як тиск впливає на створення плазми? Який тиск необхідний для отримання найкращого результату?
- 5 Що впливає на потік молекулярного водню в плазмову систему?
- 6 На що впливає та не впливає зовнішня температура в процесі плазмоутворення? Обґрунтуйте відповідь?
- 7 Які топологічні параметри камери впливають на створення плазми? Як саме?
- 8 Що показує ретроградна залежність? В чому її сенс?
- 9 Як частота генератора впливає на плазмоутворення?
- 10 Який вплив здійснює потужність генератора на процес плазмоутворення?
- 11 Які вимоги висуваються до матеріалів робочої камери?
- 12 Які матеріали переважно використовуються для робочих камер?

6 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №6

„ОБРОБКА ЗРАЗКУ В АТОМАРНОМУ ВОДНІ”

Мета заняття: вивчити етапи проведення обробки зразка в атомарному водні та провести обробку зразка в атомарному водні.

6.1 Методика експерименту

6.1.1 Установка для отримання атомарного водню

Дослідження впливу атомарного водню на поверхню твердих тіл проводиться в робочих камерах різної конструкції в залежності від мети конкретного дослідження.

Загальна блок-схема установки для обробки зразків в атомарному водні дана на рис.4.3. Джерелом молекулярного водню служить електролізер, де молекулярний водень отримують шляхом електролізу у водному розчині КОН. Електролізер складається із стакана, в який поміщається розчин КОН, і двох циліндричних електродів - внутрішнього і зовнішнього. При підключенні живлення у внутрішнього електрода збирається молекулярний водень, який за гумового шлангу подається далі в систему. У зовнішнього електрода збирається кисень, який виводиться з установки в атмосферу.

Джерелом забруднення водню домішками лужних металів є електроліт, використовуваний для підвищення ефективності процесу електролізу води, в результаті чого і виходить водень. Істотне зниження концентрації забруднення досягається зниженням концентрації луку в електроліті і зменшенням потужності струму, що протікає через електроліт, оскільки продуктивність електролізера є завідомо надмірною (в десятки разів) щодо пропускну здатності за воднем всієї установки в цілому. Тому використовувався 10-20% водний розчин КОН. Живлення електролізера здійснюється від блоку живлення ВС-24М, при цьому підтримується постійний режим: $U = 10V$, $I = 0,25 A$.

Далі молекулярний водень проходить через форбалон, який використовується для запобігання попадання розчину КОН у вакуумну систему. За форбалоном розміщується осушувальна камера з силікагелем для поглинання парів води. Далі через натікальний кран молекулярний водень надходить у робочу систему.

Робоча камера являє собою проточну систему, що складається з двох кварцових труб різного діаметру, сплавлених між собою.

Наприкінці робочої камери розташовується вивід для відкачування відпрацьованої атомно-молекулярної суміші. Для цього використовують електронасос типу 2НВР-5Д. При цьому відпрацьовані гази відводяться з насоса за межі робочої кімнати.

Тиск у камері контролюється вакуумметром ВІТ-1А.

Для захисту від високочастотного випромінювання і узгодження розряду використовують алюмінієвий екран, який розташовують поблизу області розряду, створюваного генератором високої частоти УВЧ-66 потужністю 70 Вт і частотою 40,68 МГц. При цьому в реакторі запалюється плазма, в якій молекулярний водень частково розкладається на атомарний водень. Отже, у робочу камеру установки надходить атомарно-молекулярна суміш. Радикали гідроксилу $H +$ та інші йони, які утворюються в зоні розряду, "гинуть" на відстані 25 см від зони розряду або захоплюються магнітною пасткою, розміщеною перед входом в робочий об'єм камери. Це дозволяє виключити попадання йонів на зразок у процесі експерименту.

Концентрацію атомів водню в робочому об'ємі вимірюють калориметричним методом.

Ефективність впливу атомарного водню на поверхню кристалів із зростанням концентрації H -атомів зростає. Оптимальна концентрація атомів водню в разі інтенсивної обробки зразків складає $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

За таких умов при обробці в атомарному водні зразки можуть сильно нагріватися (до температур порядку 500–600 К) за рахунок енергії, що виділяється в результаті реакції рекомбінації атомів водню в молекули. Температура нагріву зразків при їх обробці в H сильно залежить також від умов тепловідводу. У нашому випадку зразки, які піддаються впливу атомарного водню, поміщають на масивний утримувач з алюмінію, що дозволяє ефективно відводити теплову енергію, що виділяється. Температуру зразків вимірюють хромель-копелевою термопарою, закріпленою на їх поверхні.

6.1.2 Підготовка зразків для досліджень

Використовують пластини діаметром 40 мм і товщиною 200, 300 мкм, один бік яких механічно і хімічно відполіровано (клас чистоти 14). Пластини травилися в суміші: 40% HF , 20% HNO_3 , 40% H_2O з додаванням $AgNO_3$ (з метою видалення порушеного шару), а потім піддаються ультразвуковій очищенню на установці типу УЗУ-0.25.

На підготовлену поліровану поверхню пластин наносять тонкі металеві плівки (Cu, Ni, Ag, Au і In) товщиною 0,1, 0,5 мкм. Нанесення плівок проводиться методом термічного випаровування у вакуумі з молибденового човника на установці ВУП-5 у вакуумі не менше 10^{-3} Па. Температура пластин в процесі напилення становить 373, 393 К. Для запобігання окислення після нанесення плівок пластини повільно охолоджуються в напилювальній камері при робочому вакуумі ($\sim 10^{-3}$ Па). Товщина плівок при напиленні контролюється по наважці, що розпилюється, методом мікрозважування і інтерференційним методом (за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4), а також шляхом порівняння її товщини з еталоном на мікроаналізаторі рентгенівському МАР-2. Візуальний контроль стану поверхні плівок проводиться за допомогою мікроскопа МІМ-7 при 500-кратному збільшенні. Потім пластини розрізаються лазерним скрайбером ЕМ-210 на кристали різних розмірів: мінімальні 4x4 мм і максимальні 5x20 мм.

Підготовлені кристали піддаються впливу Н. Контроль товщини плівок, оброблених в Н, проводиться шляхом мікрозважування, за допомогою мікроскопа МП-4 і на рентгенівському мікроаналізаторі.

Адгезія плівок оцінюється шляхом спостереження за процесом травлення зразків у 10%-м розчині HNO_3 . Плівки з малою адгезією в цьому випадку відшаровуються

6.1.3 Проведення обробки зразків в атомарному водні:

- а) перекриваються вентилі 1, 2;
- б) включається електролізер;
- в) поміщається зразок у камеру;
- г) включається джерело вимірювання тиску, вакууммір відкалібровується;
- д) перекриття вентилів 5, 3;
- е) включається насос;
- ж) контролюється тиск у системі за допомогою ВІТ;
- з) по досягненні певного вакууму відкривається вентиль 1 і напускає в камеру молекулярний водень;
- і) починається робота з генератором;
- к) запалюється плазма за допомогою УВЧ 1966;
- л) створення режимів ВЧ коливальних напруг, потужності, резонанс - складові коливальних генератора і тиску;

- м) прогрівання датчика концентрації;
- н) створення режимів для датчиків;
- о) поточне вимірювання тиску у вакуумі;
- п) поточний аналіз свідчень датчика концентрації;
- р) контроль часу обробки;
- с) після виконання режимів обробки і часу обробки відключається система;
- т) перекривається вентиль 4;
- у) перекривається вентиль 1 і 2, відкривається вентиль 3, напускання повітря в робочу камеру;
- ф) охолодження зразків;
- х) при тиску в 1 атм відкриття фланцю, зразок виймається;
- ц) вимикається насос, відкривається вентиль 5, напускають повітря в насос;
- ч) відключається електролізер.

6.2 Контрольні запитання

- 1 Будова установки для отримання атомарного водню.
- 2 Що служить джерелом молекулярного водню?
- 3 Будова електролізера.
- 4 Як досягається істотне зниження концентрації забруднення?
- 5 Для чого використовують форбалон?
- 6 Будова робочої камери.
- 7 Чим контролюють тиск у камері?
- 8 Як готують поверхню пластин перед обробкою?
- 9 Основні етапи проведення обробки зразка в атомарному водні.
- 10 При досягненні якого тиску відкривається фланець?
- 11 Для чого після відключення насоса відкривають вентиль 5?

7 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №7 „ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ ДЛЯ ОБРОБКИ АТОМАРНИМ ВОДНЕМ”

Мета заняття: ознайомитись із технологією отримання и обробки зразків ситалу з металевими плівками для подальшої обробки атомарним воднем.

7.1 Теоретичні відомості

У рамках курсу вивчається вплив водню на тонкі плівки металів, які залишаються найпоширенішими технологічними елементами більшості конструкцій (ІМС і дискретних приладів).

Для створення тонких плівок металів зокрема на поверхні напівпровідників використовують різні за фізикою високотехнологічні методи, які мають одну спільну рису – вони передбачають переніс атомів металу на поверхню з джерела металу в умовах вакууму.

Усі способи нанесення тонких плівок можна поділити на дві великі групи:

- методи отримання плівок із подальшою необхідністю модифікації плівок;
- методи отримання плівок із заданими властивостями.

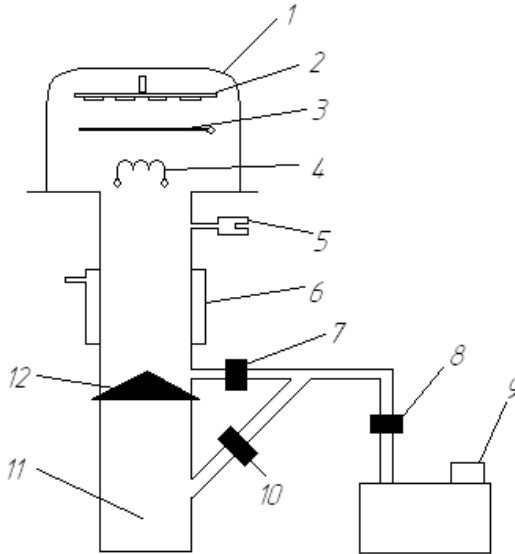
Найбільш розповсюджені і широкоживані в силу своєї простоти і економічності методи першої групи. Вони дозволяють отримати тонкі плівки на поверхні більшості з матеріалів електронної техніки. Проте такі плівки, потребують поліпшення своїх параметрів, таких як адгезія до поверхні, омичний опір, наявність дефектів, тощо.

Друга група методів дозволяє отримати тонку плівку, із бажаними, заздалегідь відомими параметрами. Слід зауважити, що такі методи передбачають досить складну і наукоємну технологію, яка виправдовує себе у масовому виробництві, але не вигідна економічно в умовах одиночного виробництва і дослідницьких пошуках.

Розглянемо методи отримання тонких плівок металів.

7.1.1 Метод термічного випаровування у вакуумі

Термічне випаровування проводиться у глибокому вакуумі.. На рис. 7.1 наведена схема установки вакуумного напилення. Вона включає в себе робочу камеру 1 ковпакового типу, в якій розміщуються напівпровідникові структури 2 на планетарному, карусельному або ба-



1 – робоча камера; 2 – напівпровідникові структури; 3 – засувка; 4 – випарник; 5 – об'єднаний манометр; 6 – азотна пастка; 7,8,10 – вентилі; 9 – форвакуумний насос; 11 – дифузійний паро-олійний насос; 12 – клапан
Рисунок 7.1 – Схема вакуумної установки наплення

рабанному тримачі, засувка 3 і випаровувач 4. Вимірювання тиску проводять термпарним і, при низьких тисках, іонізаційним манометрами, які об'єднують в одному приладі 5. Невисокий попередній вакуум досягається форвакуумним насосом 9, при закритих клапанах 10 і 12. Крани 7 і 8 відкриті. Після досягнення тиску ≈ 10 Па кран 7 закривають і відкривають кран 10 і клапан 12, в результаті чого робоча камера починає відкачуватися дифузійним насосом 11. Електромагнітний клапан 8 перекриває систему в разі аварії. Для конденсації парів масла дифузійного насосу передбачена пастка 6, яка наповнюється рідким азотом, якщо в установці використовується паро-олійний дифузійний насос. Існують також турбомолекулярні і гетеройонні насоси, які дозволяють отримувати вакуум до 10^{-9} Па.

Високий вакуум необхідний для забезпечення мінімального розсіювання атомів речовини, яка випаровується, в результаті зіткнення з молекулами залишкових газів, а також для зменшення кількості сторонніх домішок. Розповсюдження атомів матеріалу випарника здійснюється за дифузійним і конвекційним масопереносом.

Після того як у робочій камері встановиться необхідний тиск проводиться очистка робочої камери, при закритій засувці 3. Засувка також необхідна для того щоб запобігти забрудненню плівки, яка напіляється, в початковий момент випаровування, коли в робочій камері знаходиться найбільше атомів сторонніх речовин.

За цим починається робочий процес: матеріали, які випаровуються, розміщені в тиглі випарника, або у вигляді навісок прикріплені до затискачів випарника 4 і розігріваються, шляхом пропускання через них електричного струму. Чим вище температура нагрітої речовини, тим інтенсивніше йде випаровування.

Досягнувши підкладок атоми металу, який випаровується, конденсуються на підкладках, утворюючи центри металізації. Якщо підкладки матимуть в цей момент недостатню температуру, то плівка буде мати погану адгезію до поверхні підкладок. Для цього підкладки нагрівають до температури порядку 200-400 °С.

Швидкість конденсації при випаровуванні алюмінію зазвичай складає 1-100 нм/с.

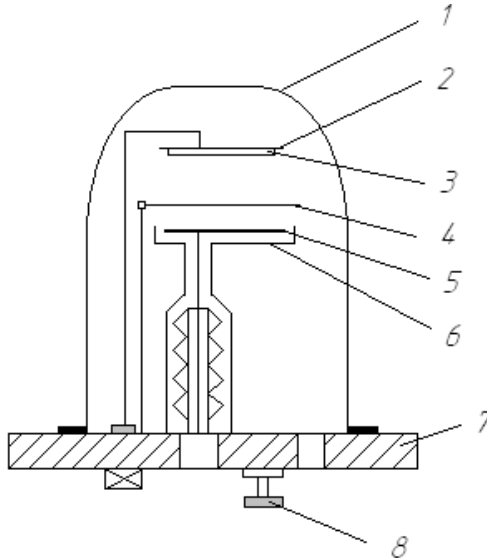
Для отримання плівок зі сплавів металів використовують метод багатотигельного випаровування, який полягає у випаровуванні вихідних матеріалів з двох і більше різних тиглів, і забезпечує отримання плівок з матеріалу, який важко або неможливо приготувати в тому ж складі, який має бути у плівки, чого не дозволяє зробити однотигельне випаровування. Це безумовно є величезною перевагою даного методу, проте контролювати омичний опір і адгезію плівок, отриманих цим методом не завжди можна із високим ступенем точності.

7.1.2 Метод катодного розпилення

Приклад установки для катодного розпилення металів наведений на рисунку 7.2. Вакуумна система на рисунку не показана, наведена лише робоча камера.

Суть цього методу полягає у наступному: прискореним йонам речовини, яка розпилюється передається енергія, яка перевищує порогову, після чого атом летить до поверхні мішені і вилітає за її межі.

У робочій камері, під ковпаком 1 знаходиться водоохолоджувачний катод 5, виготовлений з матеріалу, який розпилюється; анод 2 і підкладка 3. Між катодом і анодом запалюється тліючий заряд, при напрузі 1-3 кВ і тиском газу в робочій камері 1-10 Па.



1 – ковпак робочої камери; 2 – тримач підкладок; 3 – напівпровідникова підкладка; 4 – засувка; 5 – катод; 6 – екран; 7 – опорна плита; 8 – натікач;
Рисунок 7.2 – Установка для проведення фізичного катодного напilenня.

Суть процесу полягає у наступному: при заданому тиску в робочій камері між катодом і анодом запалюється тліючий розряд. З металу, розміщеному у кружково-темному просторі розряду, де йони набувають найбільшої енергії, вибиваються атоми і летять до аноду, де і осідають на підкладках.

Швидкість катодного розпилення залежить від енергії йонів і тиску газу. Енергія йонів зростає із ростом напруги. При тиску менше 1 Па швидкість розпилення падає внаслідок скорочення кількості йонів, які бомбардують мішень-катод, а при тиску більше 10 Па розпилення уповільнюється через збільшення кількості зіткнень вибитих з мішені атомів із атомами залишкового газу, в результаті чого значна кількість вибитих атомів повертається назад на катод.

Перевагами даного методу є нижчі температури процесу, можливість осадження плівок з тугоплавких металів і плівок з декількох компонентів, а також краща адгезія плівки до підкладки за рахунок більшої енергії частинок, які розпиляються.

До недоліків процесу відносять забрудненість плівок залишковими газами через наявність порівняно низького вакууму.

7.1.3 Зародження плівки на поверхні підкладки

Отже, атоми металу, вибиті або витягнуті з джерела, прямують до напівпровідникової підкладки і осаджуються на ній. На поверхні підкладки починає формуватися плівка металу.

Проте, досягнувши поверхні підкладки атом може поводити себе по-різному (див. рис. 7.3). Маючи велику енергію (1), атом може відбитись від поверхні і осісти не на ній, а, наприклад на стінках вакуумної камери.

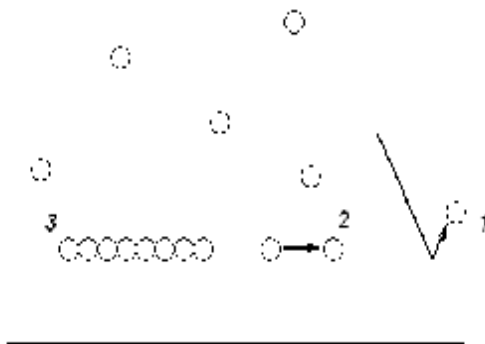


Рисунок 7.3 – Осадження атомів металу на поверхні підкладки

Осівши на поверхні, атом може дрейфувати вздовж неї внаслідок температури (2). Але, якщо атом осів на поверхні, до нього притягуються інші атоми, осідають безпосередньо біля нього і утворюється «острівець», центр локалізації. Часто плівка може утворюватися з дефектами: не суцільна, а немов складена з таких «острівців», або із незакритими ділянками поверхні, де атоми зовсім не осіли.

7.2 Завдання

7.2.1 Під наглядом викладача отримати тонкі плівки на зразках ситалу одним з методів.

7.2.2 За допомогою мікроскопу візуально проконтролювати якість утвореної плівки.

7.3 Контрольні запитання

- 1 Суть процесу катодного розпилення.
- 2 Який механізм переносу атомів на поверхню підкладок при термічному випаровуванні?
- 3 Які процеси відбуваються із атомами металу, які досягають поверхні підкладок?
- 4 В чому різниця між двома описаними методами нанесення металевих плівок?
- 5 Які переваги і недоліки має кожен з описаних методів?

8 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №8 „ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ПІСЛЯ ОБРОБКИ АТОМАРНИМ ВОДНЕМ”

Мета заняття: ознайомитись із найпоширенішими методами дослідження параметрів зразків тонких плівок, оброблених атомарним воднем.

Дослідження зразків передбачає вимірювання параметрів оброблених зразків і порівняння із вихідними властивостями зразків. В свою чергу параметри зразків, що можуть бути виміряні, залежать від роду зразка (металева плівка, напівпровідникова пластина, чи шар напівпровідника). Основні параметри металевих плівок, що передбачається оброблювати під час даної лабораторної роботи – електричний опір і адгезія.

Наявність дефектності поверхні плівки і наявність окису можливо визначити візуально (за допомогою мікроскопа), а також за допомогою хімічних дослідів.

Розглянемо методи дослідження електричного опору і адгезії.

8.1 Методика вимірювання електричного опору плівки

Виміряти електричні параметри зразка (плівки) можливо двома способами: виміряти електричний опір плівки, до і після обробки; а також вимірювати зміну електричного опору в ході експерименту. Під

час досліджень застосовується другий спосіб. Він дає ліпше уявлення про протікання фізичних процесів у плівці під час її модифікації атомарним воднем.

Для організації такого вимірювання на зразках із напиленою плівкою створювались олов'яні омичні контакти, із паяними мідними виводами (рис. 8.1). Через герметичну перетинку в кришці камери виводи приєднуються до багатофункціонального вимірювального пристрою, який в свою чергу з'єднаний із комп'ютером, реєструє опір плівки у реальному часі і ці дані зберігаються у вигляді таблиці Excel.

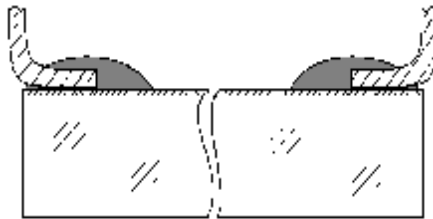


Рисунок 8.1 – Схематичне зображення зразка для вимірювання опору

Для повнішого уявлення про стан поверхні зразка можна також виміряти опір зразка після обробки, за допомогою контактної методики. При такому методі два контакти вимірювального пристрою дотикаються безпосередньо до плівки (рис. 8.2).



Рисунок 8.2 – Схематичне зображення зондів для вимірювання опору.

На основі отриманих даних можна робити висновки щодо наявності окису на поверхні плівки (у випадку, якщо опір збільшився).

8.2 Методика вимірювання адгезії плівки

Існує багато методів вимірювання адгезії плівки, суть яких полягає у тому, що тим чи іншим способом вимірюється площа відірваної плівки і величина сили, що знадобилась для відриву плівки цієї площі.

Найпростіший метод для вимірювання адгезії плівки до і після її модифікації атомарним воднем є метод приклеювання. До плівки ціанокрілатним клеєм приклеюється тонкий зонд циліндричної форми із плоским торцем (рис. 8.3).

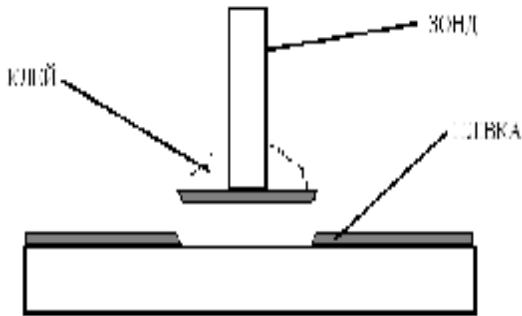


Рисунок 8.3 – Схематичне зображення методу приклеювання

Схематичне зображення штативу для вимірювання адгезії приведене на рисунку 8.4.

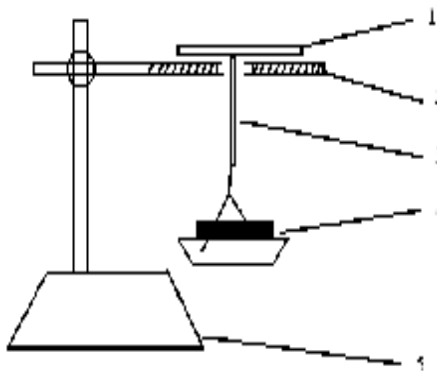


Рисунок 8.4 – Схематичне зображення штативу для вимірювання адгезії

До зонду 3 прикріплений паперовий кошик для вантажу 4. Після надійного зчеплення із поверхнею плівки, зразок 1 розміщується на штативі 2 зондом вниз, і вантаж в кошику поступово збільшується, доки зонд не відірветься разом із частиною плівки. Сам штатив закріплений на основі 5, щоб не перекинутись в процесі вимірювання.

Після проведених дій місце відриву плівки фотографується під мікроскопом. Кожна фотографія місця відриву оброблюється для підрахунку площі місця відриву. Площу поверхні відриву обчислюють за допомогою мікроскопа і еталонних лінійок. На основі отриманих даних (площа відриву і маса вантажу) розраховується середнє значення адгезії плівок до поверхні напівпровідникової пластини.

Величину адгезії обчислюють за наступною формулою:

$$z = \frac{F}{S},$$

де z - адгезія в Н/м² ;

F – сила, яку необхідно прикласти, щоб відірвати плівку, площію S .

8.3 Візуальний контроль поверхні плівки

За допомогою візуальних і оптичних методів дослідження поверхні можливо проконтролювати дефектність поверхні зразків плівок. Найпоширенішими методами є метод дослідження по дифузно відбитому світлу, метод дослідження стану поверхні за допомогою дзеркального і інтерференційного мікроскопів, метод електронного мікроскопічного дослідження.

8.3.1 Методика дослідження морфології поверхні по дифузно відбитому світлу

Для дослідження морфології поверхні і характеру змін на поверхні зразків, оброблених атомарним воднем, розроблено методику, основану на реєстрації дифузно відбитого від поверхні зразка світла.

Просторовий розподіл інтенсивності відбитого світла визначають відношенням розмірів нерівностей поверхні до довжини хвилі λ падаючого випромінювання. Якщо нерівності незначні в порівнянні з λ , то має місце дзеркальне віддзеркалення світла. Коли ж розташовані

безладно нерівності поверхні сумірні з l або перевищують її - віддзеркалення світла дифузне.

На практиці, як правило, спостерігається змішане віддзеркалення світла, при якому частка падаючого випромінювання відбивається дзеркально, а частка - дифузно.

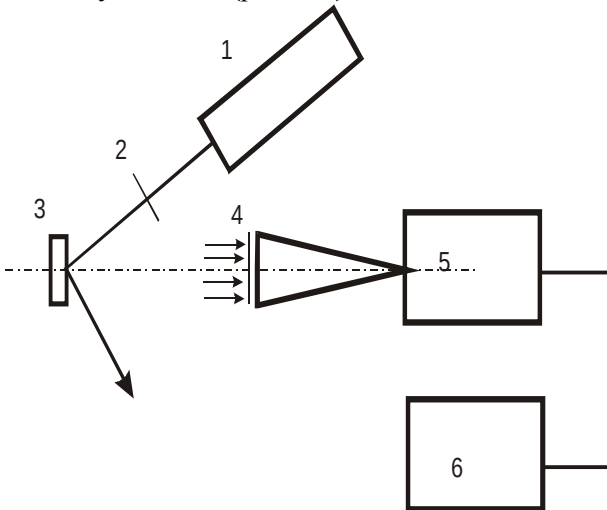
Просторовий розподіл дифузно відбитого світла приблизно описується законом Ламберта, з якого виходить, що

$$I(Q) = I_0 \cos Q,$$

де I_0 - інтенсивність розсіяного світла по перпендикуляру до поверхні;

$I(Q)$ - інтенсивність розсіяного світла під кутом Q до поверхні.

Для реєстрації дифузно відбитого світла, що несе інформацію про характер віддзеркалювальної поверхні, використовувалася експериментальна установка (рис. 8.5).



1 - лазер; 2,4 - лінзи; 3 - досліджуваний зразок; 5 - фотоелектронний помножувач; 6 - вимірювальний прилад

Рисунок 8.5 – Блок-схема установки для дослідження дифузно відбитого від поверхні світла

Промінь гелій-неонового лазера (1) фокусується за допомогою лінзи (2) на поверхні досліджуваного зразка (3). Кут падіння Q складає приблизно 30° . Таке значення Q достатнє, щоб звільнитися від дзерка-

льно відбитого променя і в той самий час, інтенсивність дифузно відбитого світла, відповідно до закону Ламберта, ще достатньо велика. Далі дифузно розсіяне світло збирається лінзою (4) на приймальному майданчику фотоелектронного помножувача ФЕУ-79 (5). З ФЕУ корисний сигнал поступає на цифровий універсальний вимірювальний прилад (6), що працює в режимі виміру сили струму.

Цей метод дозволяє досліджувати поверхню з мікронерівностями близько 0,2-1 мкм.

8.3.2 Методика дослідження стану поверхні за допомогою дзеркального і інтерференційного мікроскопів

При дії атомарного водню на поверхню досліджуваних зразків може значно змінюватися стан поверхні. Для дослідження поверхні застосовувалися оптичні методи контролю, які дозволяють контролювати якість поверхні, вимірювати розміри поверхневих утворень і поглиблень, визначати глибину порушеного шару і так далі

Для спостереження за змінами стану поверхні застосовують мікроскоп БИОЛАМ-М з фотографічною системою, підключеною до комп'ютеру. Це дозволяло отримувати фотознімки поверхні зразків на різних етапах дії атомарного водню при збільшенні $\times 350$. Знімки мають деякі особливості, пов'язані з освітленням зразків при фотографуванні: світло прямує на зразки збоку і тому сильніше розсіється на дефектах, спотвореннях і забрудненнях поверхні, і, отже, чим істотнішим був дефект, тим він світліше на знімках, і навпаки, бездефектна область виглядає темнішою. Таке підсвічування дозволяло краще оцінити дефектність поверхні, ніж при падаючому світлі.

Товщина плівок, мікровиступів і подряпин контролювалася за допомогою інтерференційного мікроскопа МП-4, що є мікроінтерферометром Лінника. У основі принципу роботи приладу покладений метод інтерференції променів від еталонного зразка - гладкого дзеркала і досліджуваної поверхні. По отриманій інтерференційній картині можна знайти висоту мікровиступу або глибину подряпини d по формулі:

$$d = b/a^2 a/2,$$

де a - довжина хвилі;

a - відстань між темними смугами інтерференції;

b - величина викривлення смуги.

Оскільки відбитий від поверхні зразка промінь інтерферує з променем, який відбивається від еталонного дзеркала, то спостерігати смуги, а, відповідно, і проводити виміри можна було тільки на ділянках поверхні, що добре відображають.

8.3.3. Метод електронного мікроскопічного дослідження

Дослідження мікрорельєфу поверхні еталонних кристалів германію і зразків, оброблених в атомарному водні, здійснюється на растровому мікроскопі МРЕМ-200 в режимі підсумовування відбитих і вторинних електронів при збільшенні $\times 3000$ і $\times 5000$.

8.4 Завдання

8.4.1 Під наглядом викладача, обробити тонкі металеві плівки атомарним воднем.

8.4.2 Виміряти адгезію і електричний опір зразків одним з описаних методів, до і після обробки атомарним воднем.

8.4.3 За допомогою мікроскопа дослідити поверхні зразків на наявність дефектів, сторонніх включень, на зміну кольору і блиску.

8.4.4 Порівняти величини опору, адгезії і зовнішній вигляд зразків до і після обробки. Зробити висновки.

8.5 Контрольні запитання

- 1 Які параметри змінюються після обробки металевих плівок атомарним воднем?
- 2 Як здійснюється вимірювання електричного опору плівки?
- 3 Як здійснюється вимірювання адгезії плівки?
- 4 Які існують оптичні методи дослідження поверхні плівок?

9 ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №9 „ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ АТОМАРНОГО ВОДНЮ”

Мета заняття: ознайомлення з практичним застосуванням атомарного водню.

9.1 Загальні відомості

9.1.1 Перспективи застосування атомарного водню

Прискоренню дифузійних процесів у твердих тілах присвячено велику кількість робіт, що пов'язано з необхідністю зменшення температури введення домішок у кристали. Це дозволяє точно регулювати і контролювати режим розподілу домішок, вводити домішки в локальні зони із заданою концентрацією, створювати енергозберігаючі технології, що наразі є досить актуальним.

9.1.2 Практичне застосування атомарного водню

Практичне застосування атомарного водню визначається можливістю його використання для оптимізації існуючих і розробки нових технологічних процесів створення гетероструктур метал-метал, метал-напівпровідник і напівпровідникових структур з р-п-переходами із застосуванням низькотемпературної обробки їх в атомарному водні:

а) під впливом Н в приповерхневі шари германію впроваджуються атоми із плівок Cu, Ni, Ag, Au і In (системи з обмеженою розчинністю) з концентрацією, що значно перевищує граничну розчинність, в результаті чого в приповерхневих шарах кристалів виникають механічні напруги. Впроваджена домішка може перебувати в ґратці кристала як в електрично активному, так і в неактивному стані;

б) прискорення гетеродифузії рекомбінаційних домішок (Cu, Ni, Ag і Au) у приповерхневих шарах германію під впливом Н зумовлено протіканням "швидкого" міжвузільного механізму. Найбільш інтенсивними прискорючими механізмами є:

- 1) вплив потоку фононів з поверхні вглиб кристала;
- 2) градієнт температури,
- 3) градієнт механічних напружень;
- 4) градієнт електричного поля й потоку електронів, що виникають на поверхні кристала під дією Н.

Впроваджена домішка (Cu, Ni, Ag, Au) дифундує в кристалі з коефіцієнтами дифузії, відповідними температурі близько 900÷1000 К, хоча температура зразків у процесі обробки в Н не перевищує 320 К;

в) ефект прискорення гетеродифузії In в германії під впливом Н пов'язаний з протіканням процесу комплексоутворення дифундуюча домішка - атом водню. На глибині до 0,01 мкм In дифундує в кристалі з коефіцієнтами дифузії, відповідними температурі близько 900÷950 К, що може бути використано для створення технологічного процесу введення дозованої концентрації домішки в тонкі приповерхневі шари металевих і напівпровідникових структур, а також технології низько-температурної дифузії рекомбінаційних і електрично активних домішок під впливом Н при створенні напівпровідникових приладів;

г) під впливом Н в приповерхневих областях кристалів германію протікає процес дефектоутворення (генерації вакансій), який протікає більш інтенсивно при наявності домішкових поверхневих атомів. При цьому змінюється морфологія поверхні - збільшується висота поверхневого мікрорельєфу, що можна використати для розробки принципово нового технологічного процесу створення тонких і локальних гетерних шарів після обробки напівпровідникових структур в Н;

д) швидкість розпилення металевих плівок, які не мають летких сполук з воднем (Cu, Ni, Ag, Au), залежить від температури плавлення матеріалу плівки і збільшується із зменшенням цієї температури;

е) швидкість розпилення плівок In (атоми якої мають леткі хімічні сполуки з воднем) під впливом Н значно більше (приблизно на два порядки) швидкості розпилення плівок міді, нікелю, срібла і золота (які не мають летких хімічних сполук з воднем). Плівки індію розпилюються внаслідок утворення молекул InH, що підтверджує виникнення світіння над поверхнею плівок, пов'язане з випусканням квантів світла у видимій області спектру при переході молекули InH зі збудженого стану в нормальний. Це може бути використано для створення технологічних процесів підгонки параметрів плівкових елементів (зокрема товщини металевих плівок та їх поверхневого опору) до потрібних значень і видалення залишків плівок з необхідних ділянок;

ж) явище ущільнення металевих плівок поблизу межі плівка - підшарок внаслідок самодифузії атомів у плівках під дією Н, що поліпшує адгезію плівок, нанесених на підшарок, що використовується для вдосконалення технологічних процесів відпалу металевих плівок при створенні контактів у металевих і напівпровідникових структурах;

з) під дією Н на структури метал-напівпровідник змінюються вигляд їх вольт-амперних характеристик (виникнення діодних ВАХ) та найважливіші електричні і електрофізичні параметри (поверхневий

і питомий об'ємний опір, час життя і рухливість носіїв заряду), що може бути використано при створенні технологічного процесу підгонки електрофізичних параметрів і зміни вольт-амперних характеристик готових напівпровідникових структур завдяки їх обробки в Н.

9.2 Порядок проведення роботи

9.2.1 Ознайомитися з перспективами використання атомарного водню.

9.2.2 Ознайомитися з основними напрямками практичного використання атомарного водню.

9.2.3 Ознайомитися з практичним застосуванням атомарного водню на прикладі системи Cu-Ge.

9.3 Зміст звіту

Звіт повинен містити: мету роботи; основні перспективи використання атомарного водню; напрямки практичного використання атомарного водню; практичне використання атомарного водню на прикладі системи Cu-Ge; висновки.

9.4 Контрольні запитання

- 1 Яка необхідність використання атомарного водню?
- 2 Визначити перспективи використання атомарного водню.
- 3 В чому полягає ефект прискорення гетеро дифузії In в германії?
- 4 За допомогою чого може бути створено технологічний процес введення дозованої концентрації домішок в тонкі при поверхневі шари металічних та напівпровідникових структур?
- 5 За допомогою чого може бути розроблено технологічний процес створення тонких та локальних гетерних шарів?
- 6 За допомогою чого може бути створено технологічний процес підгонки параметрів пліткових елементів до потрібних значень та видалення залишків плівок з необхідних ділянок?
- 7 Що використовується для поліпшення технологічних процесів вживання металевих плівок при створенні контактів в металевих та напівпровідникових структурах?
- 8 Що використовується при створенні технологічного процесу підгонки електрофізичних параметрів та зміни вольт-амперних характеристик готових напівпровідникових структур?