

УДК 537.66

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ge_{1-x}Si_x$

КЕРИМОВ М.К., АББАСОВ Ш.М., АГАВЕРДИЕВА Г.Т.,
ГАСЫМОВ Г.М., БАЙЦАР А.С., * ЛУЦИК Н.Ю. *

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана,
Львовский Государственный Университет им. И.Франко

В настоящее время германий и кремний остаются основными материалами, на основе которых выпускаются полупроводниковые приборы в промышленности. Тонкопленочные композиции на основе их твердых растворов могут служить чувствительными элементами различных приборов. Известно, что неограниченная взаимная растворимость обеспечивает возможность получения твердых растворов кремний-германий, обладающих преимуществами как кремния, так и германия. Непрерывность изменения электрических свойств делают их интересным объектом, как для физических исследований, так и для использования в полупроводниковой технике. Изучение тонких пленок твердых растворов дает возможность определить зависимость электрофизических свойств от процентного состава твердого раствора Ge-Si.

В связи с развитием ракетной и космической техники повысилась требовательность к радиационной стойкости полупроводниковых приборов. Воздействие излучения на полупроводниковые материалы приводит к структурным нарушениям кристаллической решетки. Несомненный интерес представляет изучение влияния электронного облучения на материалы и приборы.

Целью настоящей работы являлось:

1. Изучение структуры и электрофизических свойств тонких пленок твердых растворов различных составов.
2. Изучение изменения свойств под воздействием внешних факторов.

1. Получение тонких пленок твердых растворов $Ge_{1-x}Si_x$ методом термического испарения в вакууме.

Относительно небольшое число неорганических соединений, сплавов или смесей испаряются без изменения состава. Обычно составляющие твердого тела или жидкости имеют различные давления паров. По этой причине состав паров и, следовательно, состав конденсата будет отличаться от состава исходного материала в испарителе. В принципе такое изменение состава при переходе в газообразное состояние может быть предсказано из термодинамики. В действительности, однако, для количественного описания сложных процессов, происходящих при испарении, обычно бывает недостаточно основных термохимических данных. По этой причине для определения экспериментальных условий, необходимых для создания пленок желаемого состава, более надежно пользоваться информацией, полученной из опыта. Так как непосредственное испарение в этих случаях не приводит к желаемому результату, были разработаны специальные методы. Одним из них является метод вспышки [1]. Этот метод оказался наиболее пригодным для приготовления пленок твердых растворов Ge-Si, представляющих значительный практический интерес.

1.1. Испарение методом вспышки.

Испарение бинарных соединений, состоящих из компонентов А и В, обычно сопровождается диссоциацией. Диссоциация влияет на стехиометрическое соотношение составляющих на подложке.

Этот процесс соответствует формуле:

$$AB(\text{твердая фаза}) = A(\text{газообразная фаза}) \div 1/2B(\text{газообразная фаза})$$

Для осаждения пленок твердых растворов Ge-Si, составляющие которых имеют различные давления паров, использовали метод вспышки. В этом методе не требуется контроля плотности паров или температуры испарителей. Действенный контроль состава пленки достигался полным испарением малых количеств составляющих в заданном соотношении. При этом использовался один испаритель, температура которого достаточно высока, чтобы происходило испарение наименее летучего вещества. Хотя проходит фракционирование во время испарения каждой порции вещества, однако количество вещества в порции настолько мало, что неоднородность в пленке может наблюдаться лишь в пределах нескольких моноатомных слоев. Эти потенциальные неоднородности уменьшались за счет того, что подача вещества в испаритель происходила непрерывно. В результате таких одновременных дискретных испарений поток пара имеет однородный состав, который совпадает с составом исходного вещества. Таким образом, достигался очень точный контроль состава пленки. Пары, попадающие на подложку, пересыщены, так что состав пленки не зависит от коэффициентов конденсации.

Подача вещества на испаритель осуществлялась с использованием вибробункера. Последний загружался измельченным порошком с определенным размером зерна, который был выбран экспериментально. Принцип работы вибробункера основан на использовании вибраций, созданных электромагнитным способом. Для этого вещество калибровали путем просеивания через два сита. Первое сито имело размер отверстия 20 мкм и второе 10 мкм. Этот размер зерна (20 мкм) удовлетворительно проходил по спиральям контейнера вибробункера и непрерывно поступал на испаритель. Испаритель был изготовлен в форме лодочки из вольфрамовой фольги. Испаритель работал при температурах порядка 2000⁰С. При этой температуре испаряемое вещество несильно реагирует с веществом испарителя.

При испарении порошка методом вспышки с лодочек общей проблемой является разбрасывание частиц. Поэтому проводился тщательный подбор оптимальной скорости подачи вещества на испаритель. В данном случае эта величина составила 0,10 г/мин. Расстояние от испарителя до подложки составляло 20 см. Скорость испарения практически ограничена лишь подводимой к испарителю мощностью.

1.2. Методика получения образцов

Тонкие пленки твердых растворов Ge_{1-x}Si_x получали на установке вакуумного напыления УВН-2М-2 в вакууме не ниже 10⁻³ Па.

Под колпаком вакуумной установки монтировался держатель подложек, который выполнен на основе печки, состоящей из двух медных пластин с вмонтированным нагревательным элементом. На одной из пластин крепится подложка с маской. Для исследований в качестве подложек использовался ситалл (СТ-50-1), слюда, монокристаллы KCl, KBr, NaCl. Для измерения электрофизических параметров ставили подложки из ситалла с предварительно напыленными контактными площадками из никеля с подслоем хрома (рис.1.1).

Двухслойность контактных площадок определяла их хорошие электропроводность и адгезию. Динамические вольтамперные характеристики, снятые при помощи запоминающего осциллографа С8-13, в интервале токов от 0 до 25 мА имели линейный характер, что указывает на их омичность.

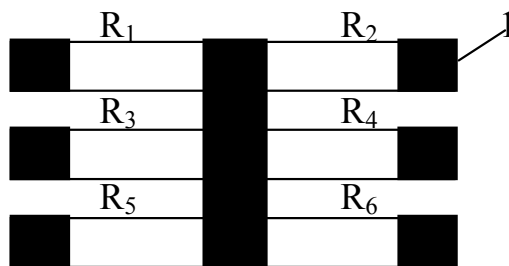


Рис.1.1. Схема размещения контактных площадок (1) и резисторов (R₁...R₆).

Воспроизводимость формы и взаимного расположения контактных площадок и пленки достигалась при помощи биметаллических масок, выполненных по методу фотолитографии [2].

На маске крепились изолированные контактные узлы, что давало возможность контролировать электросопротивление пленок во время конденсации. Температура подложки измерялась с помощью термопары хромель-копель, а температура холодных концов контролировалась термометром сопротивления типа ТСП.

1.3. Роль подложки в процессах конденсации.

В большинстве случаев структура поверхности подложки играет значительную роль при эпитаксии. В результате взаимодействия молекулярного пара с подложкой частицы теряют часть своей энергии и переходят в адсорбированное состояние, где могут обладать значительной поверхностной диффузионной подвижностью. Последняя определяется видом конденсирующихся частиц, родом подложки, ее состоянием, температурой [3]. Различные виды поверхностных дефектов (ступени, неоднородности, шероховатости и т.п.) играют первостепенную роль при эпитаксиальном росте, являясь предпочтительными местами образования зародышей.

В настоящее время экспериментально твердо установлено, что зародышеобразование (а, следовательно, и адсорбция) протекают избирательно на активных центрах – точечных дефектах. Следует также подчеркнуть, что свойства активных центров существенно зависят от их окружения, от природы атомной структуры кристаллов.

Установлено [4], что центрами зарождения могут быть следующие неоднородности кристаллических поверхностей – вакансии, внедряемые атомы; центры окрашивания в кристаллах, облученных рентгеновскими лучами; молекулы поверхностного пара ионного кристалла; ступени скола и ступени роста; граница раздела гранях (110); примесные атомы в решетке; молекулы ионных соединений, нанесенные на поверхность. Существующие теории зародышеобразования объясняют ориентирующее действие кристаллической подложки тем, что она энергетически благоприятствует лишь одной из возможных конфигураций атомов в зародышах. Однако, до сих пор не установлено – ориентирован ли первичный зародыш относительно подложки или ориентация возникает в процессе коалесценции неодинаково ориентированных зародышей. Вероятно, эпитаксия заложена уже в зародыше, что подтверждают исследования аморфных пленок, напыленных в полях и влияния затравочных слоев на эпитаксиальный рост конденсатов [5]. Согласно [6], ориентирующее влияние подложек связано не с эпитаксией и не с влиянием каких-либо кристаллохимических факторов, а с действием электрического рельефа поверхности. В кристалле уже заложена, запрограммирована электрическая структура, благодаря которой оказываются возможными электрические эффекты при его разрушении. Электрическая структура возникает как следствие совокупности точечных дефектов и их скоплений, а также примеси, дислокации и поляризационные микроструктуры. Изучение ранних стадий [7] кристаллизации AgCl на поверхности NaCl и

триглицинсульфата (ТГС) позволило установить влияние электрических свойств поверхностей на процессе роста. Обнаруженные закономерности кристаллизации AgCl на поверхности сколов NaCl и ТГС указывают на решающую роль электрических свойств поверхности кристаллов – подложек при процессах зародышеобразования и роста кристаллов. Зародышеобразование происходит предпочтительно на электрически активных локальных центрах поверхностей, представляющих собой точечные дефекты и их скопления. Коалесценция и рост зародышевых кристаллов в значительной степени определяются электрическими свойствами локальных макроучастков поверхностей.

Электрический рельеф поверхности может устраняться при помощи ничтожных по толщине промежуточных слоев, получаемых вакуумной конденсацией [8]. Так, при осаждении аморфной пленки Se на закристаллизованный Se, наблюдается рост кристаллического селена, а в случае подпыления слоя углерода на кристаллический селен и последующего осаждения аморфного Se, рост кристаллического первого слоя прерывается углеродом, а кристаллизация второго слоя происходит уже независимо, с перпендикулярной ориентировкой.

Согласно [9], при осаждении на сегнетоэлектрики стадии роста металлических пленок отражают доменную структуру подложки, а характер процесса коалесценции указывает на возможную заряженность островков.

При осаждении на щелочно-галлоидные кристаллы наиболее активными местами зародышеобразования являются выходы дислокаций на субграницах, ступени скола и скольжения, переходы через поверхности, соответствующие плоскостям больших индексов. Поэтому они дают наиболее весомый вклад в морфологическую и ориентационную неоднородность пленок. Около ступеней скола, возникающих при разрушении, существуют «мерные зоны», характеризующиеся малой электрической активностью. Ею обладают только какая-то доля общей площади.

Величина зародышей и их количество на единицу поверхности зависит не только от температуры подложки, но и от того, из каких элементов она состоит.

Анализ проведенных экспериментов [10] показывает, что одной из основных причин образования на гранях (001) NaCl комплексов из декорирующих частиц является их зарождение на контурах остатков различного рода дискретных поверхностных слоев; где в качестве выступа на поверхности принимается островок слоя воды или другого вещества. Группировки декорирующих частиц размещаются также в углах зародышей испарения, а также на дефектах подложки. Повышение плотности зародышей достигалось повышением дефектности кристалла с помощью облучения его γ -излучением [11], что приводит к еще большему увеличению плотности зародышей по размерам и смещением максимума распределения в область меньших размеров.

Формирование тонких пленок на поверхности ситалловых подложек также непосредственно связано с зарядовым состоянием этой поверхности [12,13]. Обнаружено [14], что поверхность ситалла образуется мелкими (от 3 до 20 нм) неоднородностями за счет его субмикроскопического строения. Электрические поля, возникающие вблизи поверхности ситалла из-за наличия положительно активных центров, по-видимому, могут служить центрами зародышеобразования.

Однако, данные работы [15] не согласуются с предыдущими, поскольку авторы проводили эксперименты при скоростях конденсации (0,8 – 1,1) мкм/с и получали толстые (10^{-3} м) монокристалльные слои на различных подложках, объясняя это тем, что при больших скоростях конденсации рост ориентированного конденсата осуществляется не дислокационным механизмом (рост центров кристаллизации у несовершенств поверхности монокристалльной подложки), а зарождением и ростом трехмерных зародышей равномерно по всей поверхности. Для этого необходимо тщательно приготовленные подложки и определенный температурный режим.

1.4. Методы контроля фазового состава сплавов и конденсатов.

Контроль фазового состава сплавов и конденсатов проводили с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рентгенографию массивных образцов и тонких пленок германий-кремний проводили в монохроматическом медном и кобальтовом излучении с использованием фокусирования по Брег-Брентано на установке ДРОН 2, которая дает возможность проведения как качественного (идентификация), так и количественного (определение относительного содержания фаз) анализа полученных структур. После гомогенизации слитков раздробляли, а порошок отжигали для снятия внутренних напряжений и наносили на стеклянный волосок, предварительно смоченный цапонлаком. В результате такого препарирования получали образцы в виде столбиков диаметром, равным 0,5 мм. Скорость вращения детектора составляла $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ град/мин., а скорость движения диаграммной ленты – 10 мм/мин., что обеспечило высокую разрешающую способность метода. Сравнение результатов расшифровки диаграмм проводили с таблицами ASTM [16].

Съемки дифрактограмм от пленок проводили по следующей методике. Набирались пакеты толщиной свыше 1 мкм. Напыленные на ситалловую подложку с подслоем NaCl пленки размером 60×48 мм разрезали на участки размером 12×12 мм. Толщина пленки на одной ситалловой подложке составляла ~30 нм. Отдельные участки подложки помещали в кювету с раствором этилового спирта (10 – 15 капель) в дистиллированной воде (100 мл), находящейся при комнатной температуре. Подслой соли растворялся и свободная пленка всплывала на поверхность воды. С помощью петли, изготовленной из медной проволоки, пленка подлавливалась и, удерживаемая силами поверхностного натяжения, помещалась на предварительно подготовленную стеклянную подложку размером 10×10 мм. Край пленки по торцам предметного стекла закреплялся 20% раствором коллодия в амилацетате. Перед нанесением последующих слоев, каждый предварительный слой для подсушивания помещали в термостат при температуре 310 К на 1 мин. Набранный таким образом пакет необходимой толщины запрессовывали в полную кварцевую кювету для установки на гониометрическое устройство дифрактометра.

Идентификацию вещества проводили по картотеке ASTM [16] с учетом поправки на используемое излучение [17].

2. Методика препарирования образцов для электронной микроскопии

2.1. Метод сухого препарирования.

В этой методике исследуемое вещество наносится на объектную диафрагму в сухом виде, т.е. без предварительного суспендирования в какой-либо жидкости. Для осуществления этого имеются различные методы. В наиболее простом способе объектная диафрагма микроскопа с нанесенной пленкой-держателем препарата осторожно опускается в порошкообразное вещество. Обычно в этом случае на пленке оказывается достаточное количество частиц. Несмотря на кажущуюся примитивность, этот способ может дать отличные результаты. Процессы фракционирования здесь могут иметь место только во время захвата частиц пленкой. При диаметре частиц, меньшем 1 мкм, фракционирования можно не опасаться. Силы сцепления в этом случае настолько велики по сравнению с силой тяжести, что даже самые крупные частицы удерживаются пленкой.

Для нанесения исходного вещества на объектную диафрагму рекомендуют напылять исследуемое вещество на капельки ртути, а затем капельки катать по поверхности пленки-держателя. Однако следует отдать предпочтение предыдущему методу.

Другой способ препарирования состоит в том, что сначала получают аэрозоль исследуемого вещества при помощи специального распылителя, а затем частицы

осаждают на объектной диафрагме. Это осаждение можно регулировать: фильтрацией, седиментацией, электрическим осаждением.

При фильтрации аэрозоль пропускается через плотные фильтры. Наиболее подходящими оказались мембранные фильтры из органических соединений. Препарируемые частицы остаются на поверхности фильтра, откуда их можно перенести на объектные диафрагмы. Для перенесения частиц, осажденных на фильтре, на объектные диафрагмы самым надежным способом оказались следующие.

На мембранный фильтр с осажденными частицами наносится слой угля. Затем вещество фильтра растворяется соответствующим растворителем. Так как частицы пыли не растворяются органическими растворителями, они прилипают к поверхности угольной реплики. Затем угольная реплика обычным путем помещается на объектные диафрагмы или сетки-держатели объектов.

В методе седиментации частицы осаждаются на покрытые пленками объектные диафрагмы под действием силы тяжести или электрического поля. В обоих случаях существует опасность фракционирования. Поэтому рассматриваемые методы применимы только тогда, когда фракционирование не имеет значения или даже является целью исследования.

При электрическом осаждении аэрозоль продувается через цилиндрический конденсатор. Одним из его электродов является внешняя трубка, другим – металлический стержень, расположенный вдоль оси трубки. На этом стержне располагаются пленки – подложки на диафрагмах или сеточках. Крупные частицы в этом устройстве осаждаются у входа в трубку, самые мелкие – в конце ее. Таким образом, для определения кривой распределения зерен как седиментация, так и электрическое осаждение вследствие неизбежности фракционирования оказываются непригодными.

2.2. Методы влажного препарирования.

В методах влажного препарирования исследуемый материал сначала суспендируется в жидкости. При этом достигается лучшее распределение частиц на пленке объектной диафрагмы, чем в методах сухого препарирования. Выбор жидкости для получения суспензии имеет большое значение. Вещество частиц должно иметь в этой жидкости очень малую растворимость, иначе возможно искажение результатов вследствие растворения частиц и выделения растворенного вещества при высушивании. Кроме того, при определенных условиях жидкая фаза может способствовать агрегированию зерен, что ухудшает распределение частиц на поверхности объектной диафрагмы. В каждом конкретном случае следует испробовать несколько жидкостей.

Особое преимущество методов влажного препарирования состоит в том, что можно осуществить предварительное ультразвуковое диспергирование. Это способствует раздроблению скоплений частиц.

Возможное влияние воздуха и суспензионной жидкости на препарат необходимо всегда учитывать. Многие вещества, которые на воздухе не претерпевают заметных макроскопических изменений, в процессе влажного препарирования могут изменяться. В массивных образцах поверхностный слой, массой которого можно пренебречь по сравнению с массой образца, часто в достаточной мере защищает более глубокие слои от атмосферного воздействия. У электронномикроскопических препаратов возможность этой защиты исключается.

В данной работе использовали метод влажного препарирования образцов.

1. Технология тонких пленок. Под ред. *Л.Майссела, Р.Глэнга*, - М.: Сов.радио, 1977.- 662 с.
2. *Прэсс Ф.П.* Фотолиитография в производстве полупроводниковых приборов.- М.: Энергия, 1968.-199 с.
3. *Платник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.- М.: Наука, 1972.- 319 с.
4. Центры зарождения частиц конденсированной фазы на ионных кристаллах /*В.М.Косевич, П.П.Архипов, А.А.Сокол, Л.С.Палатник.*- В сб.: механизм и кинетика кристаллизации.- Минск: наука и техника, 1968.- с.163.
5. *Людвик Э.Ж.- Р., Пынько В.Г., Людвик А.А.* Влияние различных затравочных слоев на эпитаксиальный рост пленок Fe на поверхности скола кристалла NaCl // В кн.: физика магнитных пленок.- Иркутск, 1977.- №10.- с.47-51.
6. *Косевич В.М., Сокол А.А.* О причинах зарождения комплексов декорирующих частиц на щелочно-галлоидных кристаллах // ФТТ.- 1973.- 15, №3.- с.665-670.
7. *Дистлер Г.И., Власов В.П.* Влияние электрических свойств поверхности кристаллов-подложек на процессы кристаллизации // Кристаллография.-1969.- №4.- с.872-878.
8. *Болотов В.И., Комарова Л.И., Мельников П.С.* Роль электрического рельефа подложек в кристаллизации аморфных пленок // В кн. Активная поверхность твердых тел.- М.: Изд-во ВИНТИ, 1976.- с.136-140.
9. Влияние неоднородностей потенциального рельефа поверхностей раскола на зарождение и структуру металлических пленок при вакуумной конденсации /*В.С.Постников, В.И.Иевлев, В.А.Аммер, Е.В.Шведов.*- Там же.- 1986.- с.109-111.
10. *Иевлев В.И., Постников В.С., Золотухин И.В.* Роль поверхностной миграции атомов металла в формировании структуры пленок // В кн.: Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки. Ч.П.- Воронеж, 1970.- с.72-79.
11. О зародышеобразовании золота на ионных кристаллах / *В.С.Постников, В.Н.Моргунов, И.В.Золотухин, В.М.Иевлев.*- ФТТ.- 1970.- 12, №10.- с.2974-2976.
12. Влияние облучения электронами на механизм и кинетику кристаллизации аморфного сплава Ni-P / *С.М.Захаров, Л.Н.Ларионов, А.И.Походня, О.А.Шматко.*- Металлофизика.- 1984.- 6, №3.- с.59-63.
13. Декорирование поверхности твердых тел. /*Г.И.Дистлер, В.П.Власов, Ю.М.Герасимов* и др. - М.: Наука, 1976.- 112 с.
14. Электрическая активность поверхности ситаллов /*М.С.Мецик, Л.М.Голубь, М.П.Ларионов* и др.- Изв. АН СССР. Неорг. Материалы.- 1984.- 20, №5.- с.834-836.
15. *Тавадзе Ф.Н., Мовчан Б.А., Шаламберидзе С.П.* Структура толстых монокристалльных конденсатов никеля на различных подложках // В кн.,: Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки. Ч.П. Воронеж, 1970. С.145.
16. Alphabetical and grouped numerical of index X-ray diffr. data // Philadelf.: ASTM. 1974. 1982.
17. *Миркин А.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов: М.: Физматгаз, 1961. 861 с.

Ge_{1-x}Si_x BƏRK MƏHLULU ƏSASINDA ALINMIŞ NAZİK TƏBƏQƏNİN QURULUŞU VƏ ALINMA METODU

**KƏRİMOV M.K., ABBASOV Ş.M., AQAVERDİYEVA G.T.,
QASIMOV Q.M., BAYSAR A.S., LUSİK N.Y.**

Bərk məhlul Ge_{1-x}Si_x əsasında nazik təbəqəni almaq üçün xüsusi metod hazırlanmışdır. Həmin metod alışma metodu adlanır. Bu üsul həm nazik təbəqənin alınma texnologiyasına, həm də praktiki əhəmiyyətinə görə bir sıra üstünlüklərə malikdir.

**METHODS OF PREPARATION AND STRUCTURE OF THIN FILMS OF
Ge_{1-x}Si_x SOLID SOLUTIONS**

**KERIMOV M.K., ABBASOV SH.M., AGAVERDIYEVA K.T.,
GASIMOV G.M., BAITHAR A.S., LUTHIK N.YU.**

For determination of the experimental conditions necessary for creation of the films of desired composition it is more reliable to use information of the experience. As a direct evaporation in these cases doesn't give the desired results, there have been developed the special methods. One of them is a method of flash. This method proved to be the most suitable one for preparation of the films of Ge_{1-x}Si_x solid solutions, which were of significant practical interest.