

УДК 621.315; 548.552

**СТРУКТУРА И ВАЖНЕЙШИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ge_{1-x}Si_x$** **КЕРИМОВ М.К., АББАСОВ Ш.М., АГАВЕРДИЕВА Г.Т.,
БАЙЦАР А.С., * ЛУЦИК Н.Ю. ****Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджанской Республики,
* Львовский Государственный Университет им. И. Франко***1. Температура испарителя и скорость испарения**

Для проведения процесса испарения вещества в вакууме необходимо иметь испаритель, который содержал бы в себе испаряемое вещество и поддерживал его при температуре, достаточной для требуемого давления паров. Скорость осаждения пленок может меняться от величин, меньших $1 \text{ \AA}/\text{с}$, до величин, больших $1000 \text{ \AA}/\text{с}$.

Для получения приблизительной оценки рабочей температуры испарителя необходимо иметь установившееся давление паров испаряемого материала твердого раствора германий-кремний порядка $10^{-2} \text{ мм рт.ст.}$ для получения используемой скорости осаждения пленки порядка $4,5\text{-}5 \text{ нм}/\text{с}$. В качестве материала для испарителя был выбран вольфрам, температура испарителя поддерживалась 2100К . Испаритель был изготовлен в лаборатории в виде лодочки длиной 4см и шириной до 1см . Трудность при изготовлении испарителя была связана только лишь с хрупкостью вольфрама. Электрические контакты осуществлялись присоединением их концов к силовым зажимам из меди.

2. Температура подложки

Конденсация молекулярного пучка, имеющего некоторую плотность (число атомов, достигающих подложки в единицу времени) происходит лишь при температуре, не превышающей некоторую критическую ($T_{\text{кр}}$). Причем всегда имеется критическая плотность потока, при которой при определенной температуре $T_{\text{кр}}$ начинается конденсация (на данной подложке) [1].

По существующим представлениям, миграция адсорбированных частиц на поверхности подложки обладает свойством изотропности. Это положение справедливо для аморфных подложек, однако оно требует пересмотра для случая конденсации на кристаллической подложке.

Зарождение вакуумных конденсатов на нейтральной (в частности аморфной) подложке, осуществляется по двум основным механизмам: пар-кристалл [$\text{П} \rightarrow \text{К}$], т.е. конденсация осуществляется из парообразного состояния непосредственно в кристаллическое; пар-жидкость [$\text{П} \rightarrow (\text{Ж} \rightarrow \text{К})$], т.е. переход пара в жидкость. В дальнейшем жидкость может остаться в переохлажденном аморфном состоянии или закристаллизоваться $\text{Ж} \rightarrow \text{К}$.

Экспериментально установлена «критическая» температура $T_{\text{кр}1} \approx 2/3 T_{\text{п}}$, ниже которой реализуется механизм $\text{П} \rightarrow \text{К}$, а выше $\text{П} \rightarrow \text{Ж}/T_{\text{п}}$ – температура плавления конденсируемого вещества в массивном состоянии. Значения $T_{\text{кр}1}$ могут колебаться в некоторых пределах в зависимости от свойств вещества конденсата и подложки, энергии связи между ними, скорости конденсации и от других условий процесса конденсации. Некоторые авторы [2] высказали предположение о существовании второй «критической» температуры $T_{\text{п}} = T_{\text{кр}2} \approx 1/3 T_{\text{п}}$, выше которой осуществляется механизм $\text{П} \rightarrow \text{К}$, а ниже $\text{П} \rightarrow \text{Ж}$. Это предположение основано на различных экспериментальных данных иссле-

дования конденсатов большого числа металлов, а также некоторых сплавов. Данные микроскопического и рентгенографического методов и измерения микротвердости указывают на наличие интервала $\Delta T_{кр}$ гетерогенной конденсации по обоим механизмам: $P \rightarrow K$ и $P \rightarrow Ж$. Значения $T_{кр}$ и $\Delta T_{кр}$ могут изменяться в некоторых пределах в зависимости от условий конденсаций. В низкотемпературном интервале конденсаций ($T_n < T_{кр}$) осаждение по механизму $P \rightarrow Ж$ иногда приводит к образованию метастабильных кристаллических и аморфных (стеклообразных) фаз: $P \rightarrow Ж \rightarrow K$ или $P \rightarrow Ж \rightarrow A$ (A – аморфная фаза), которые при длительном хранении или же нагревании полностью или частично превращаются в более стабильные фазы [3].

В случае использования «активной» (монокристалльной) подложки, когда имеет место эпитаксиальный и автоэпитаксильный рост монокристаллических слоев, при котором действуют сильные связи с подложкой, подавляется механизм конденсации $P \rightarrow Ж$ и расширяется температурный интервал ($T_{кр1} - T_{кр2}$) действия механизма $P \rightarrow K$.

Рассмотренные механизмы конденсации относятся только к начальной стадии, а в последующих стадиях зародыши жидкой фазы не устойчивы и имеет место переход в кристаллическую фазу ($Ж \rightarrow K$). Однако, осуществленный механизм $P \rightarrow Ж$ оставляет в конденсате свой «след» в виде дефектов кристаллического строения, которые, в свою очередь, отражаются на структурно чувствительных свойствах, что, частично, было использовано для косвенного обнаружения механизма $P \rightarrow Ж$ при $T_n < T_{кр2} \sim 1/3 T_n$ в массивных конденсатах.

Считается, что при дискретном испарении имеет место чистый механизм конденсации $P \rightarrow K$ (без подплавления пленки). На практике удовлетворительная структура пленки может быть достигнута лишь после дополнительной перекристаллизации осажденной пленки.

Для достижения совершенной структуры методом дискретного испарения производят последовательную конденсацию $P \rightarrow K$ и $P \rightarrow Ж \rightarrow K$, который обеспечивается путем нагревания конденсата до $T > T_n$ (плавление) с помощью тепла, излучаемого испарителем.

3. Кинетика кристаллизации пленок $Ge_{1-x}Si_x$

В современной полупроводниковой технике важное значение имеет проблема термостабильности электрофизических свойств полупроводниковых материалов. Однако, в каждой области технического применения полупроводников выдвигаются свои специфические требования к их основным характеристикам.

В настоящее время довольно хорошо изучено влияние температуры на электрофизические свойства кремния и германия и установлено, что эти два элемента, содержащие кислород, проявляют термическую нестабильность. Дело в том, что кислород в кремнии и германии проявляет свой, как нейтральный, так и электрически активный характер и с изменением температуры существенно меняет их электрофизические свойства [4, 5]. Особенную чувствительность к окислению проявляют пленочные конденсаты твердых растворов германий-кремний как во время испарения, так и в процессе отжига.

При термической обработке осажденных пленок $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ было обнаружено ряд особенностей, связанных с характером проводимости. Пленки твердых растворов $Ge_{0,85}Si_{0,15}$ весьма устойчивы к термическому отжигу. Конденсаты, полученные при $T_n = 490K$ (рис.1а), носили квазиаморфный характер. В интервале 350...450K они носят полупроводниковый характер проводимости с термической энергией активации 0,052 эВ. Эта величина определялась по наклону графика $\lg \sigma = f(1/t)$, построенного по экспериментальным значениям (рис.1). В температурных областях 450...550K, 550...680K полупроводниковый характер проводимости сохраняется, а энергия активации несколько возрастает и составляет 0,096 эВ. В этих температурных областях наблюдаются

ся три участка с более резким изменением электропроводности (350-420К, 510-540К), которые отвечают за процессы кристаллизации, осуществляемые в конденсатах. (рис.3)

На зависимости $\lg\sigma=f(1/T)$ (рис.2) видно, что, начиная с 600К, электропроводность резко увеличивается с ростом температуры. Это обусловлено собственной проводимостью. Кривые 1 и 2 отличаются по температурам перехода к собственной проводимости. При этих температурах энергия активации составляет 0,22 и 0,26 эВ, участок от 360 до 600К для кривых 1 и 2 соответствует величине энергии активации 0,054 и 0,022 эВ.

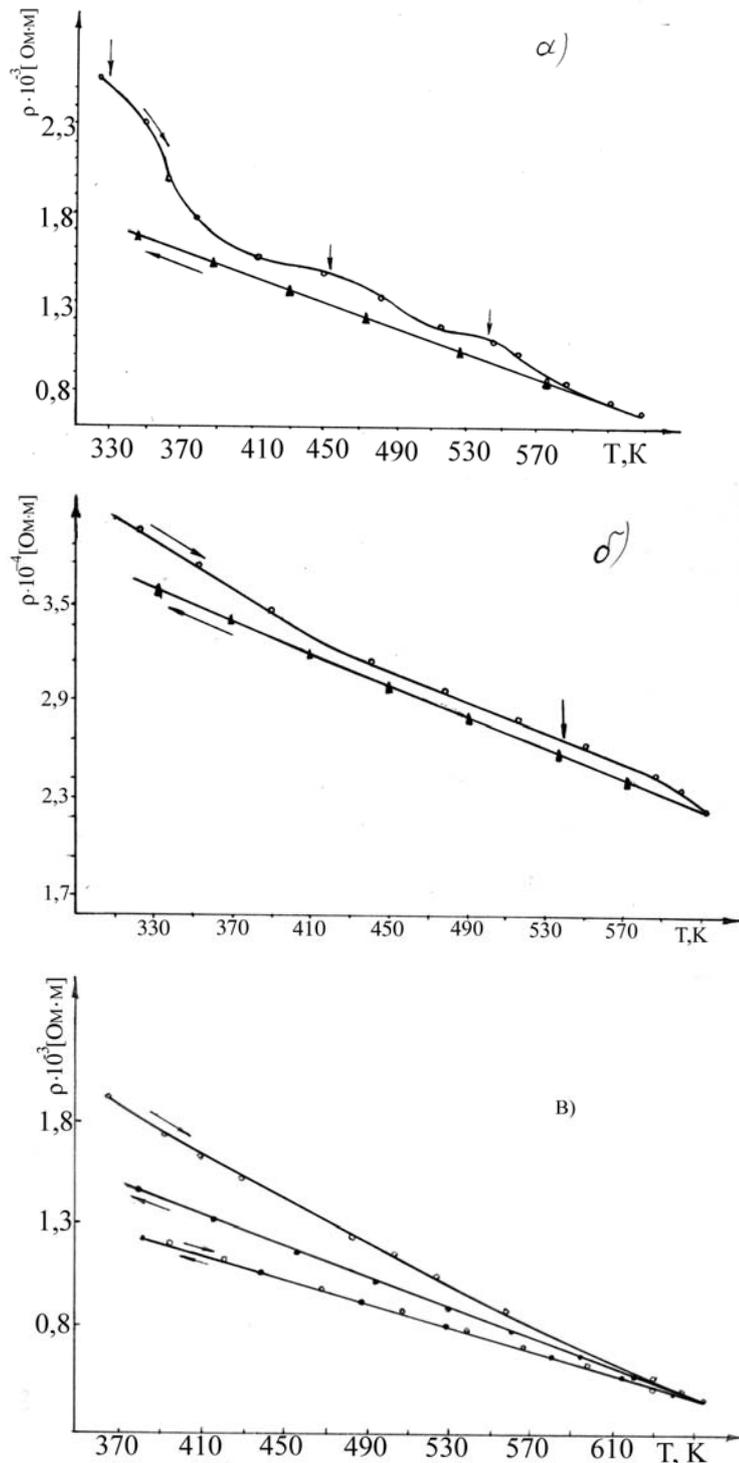


Рис.1. Температурная зависимость электросопротивления пленок $Ge_{1-x}Si_x$, $x=0,15$; ($n = 100$ нм); а) $T_n = 490$ К; б) $T_n = 500$ К; в) $T_n = 530$ К

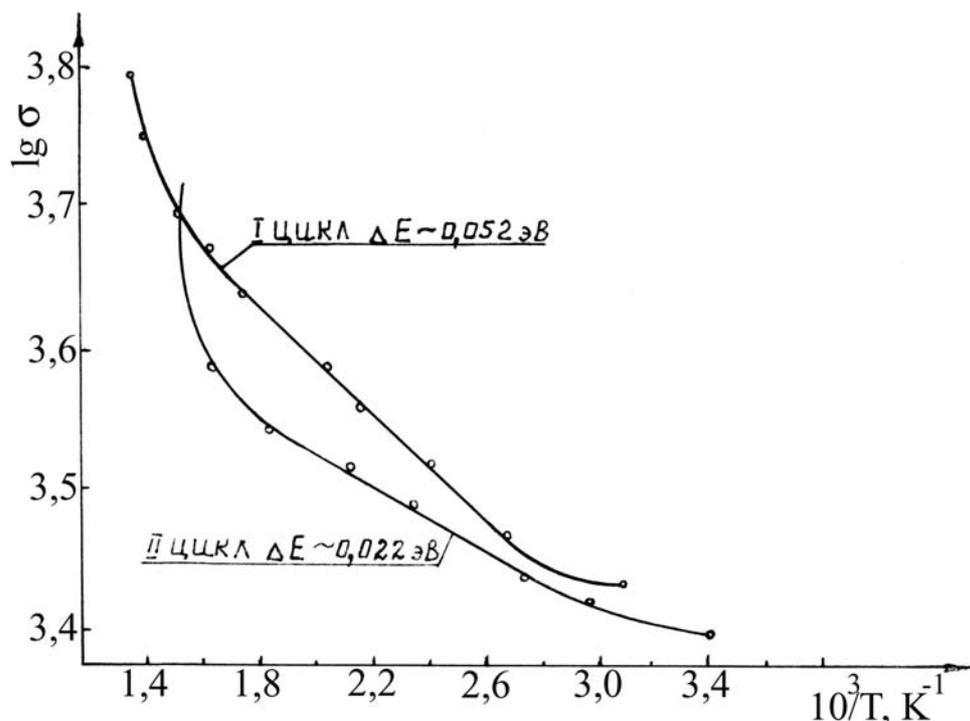


Рис.2. Температурная зависимость электропроводности для пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$) при термоциклировании.

Кинетика кристаллизации и термическая устойчивость изучались нагревом аморфных пленок непосредственно в колонне электронного микроскопа УЭМВ-100К с использованием приставки ПРОН-2 (рис.4). При этом термическая устойчивость аморфного состояния определялась появлением на фоне размытых диффузных максимумов аморфной фазы наиболее интенсивных дифракционных рефлексов кристаллической фазы. Исследованиям на определение термической устойчивости аморфного состояния подвергались пленки, сформированные на подложках, находящихся в процессе осаждения при комнатной температуре и температуре 490К.

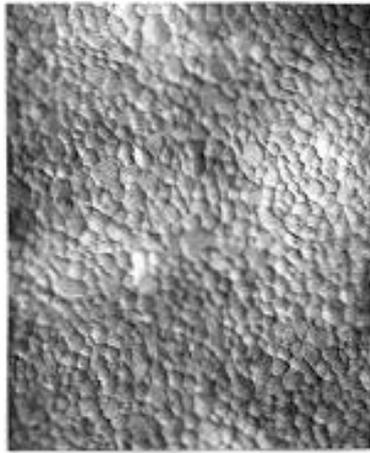
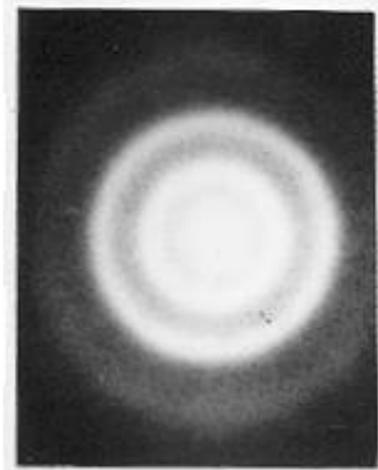
Для примера, на рис.4 представлены последовательные стадии структурных преобразований в аморфных пленках. Аморфные пленки $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ в исходном состоянии не находятся в равновесии, а релаксируют к метастабильному состоянию. При этом с повышением температуры происходит отжиг дефектов, изменение свободного объема, топологического ближнего порядка. При этом композиционный порядок не изменяется.

Аморфные пленки обладают запасенным количеством теплоты, которая выделяется при кристаллизации аморфной фазы. При этом необратимо изменяются свойства пленки. Для практического применения аморфных пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$) важно понимать механизм кристаллизации на микроскопическом уровне. Такие исследования позволяют сделать вывод о возможности расширения температурного интервала эффективного использования аморфных пленок, а управляемую кристаллизацию можно использовать для создания ультрадисперсных структур.

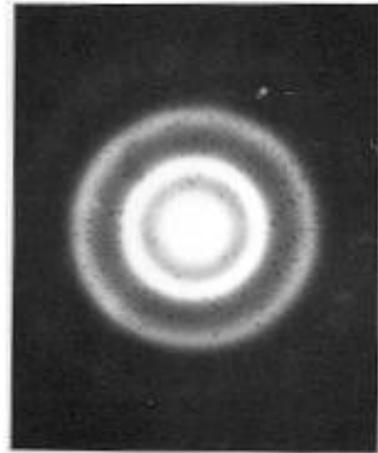
Аморфные пленки $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ кристаллизуются при температуре 565К. Скорость непрерывного нагрева непосредственно в колонне электронного микроскопа составляет 10К/мин. Начало кристаллизации регистрируется с появлением на электронограммах на фоне размытых диффузных гало наиболее интенсивных дифракционных линий (III), (220), (311) кристаллической фазы твердого раствора.



а)



б)



в)

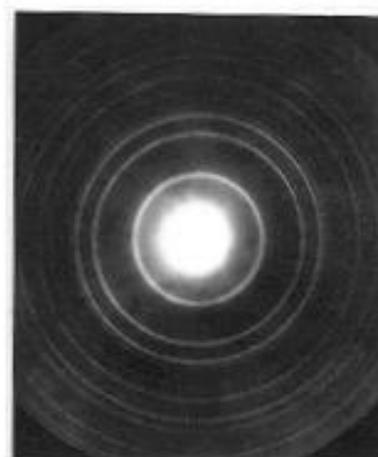


Рис.3. Микрофотографии и электронограммы пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$), $n=100$ нм; а) $T_n = 490$ К; б) $T_n = 500$ К; в) $T_n = 530$ К \times 3500.

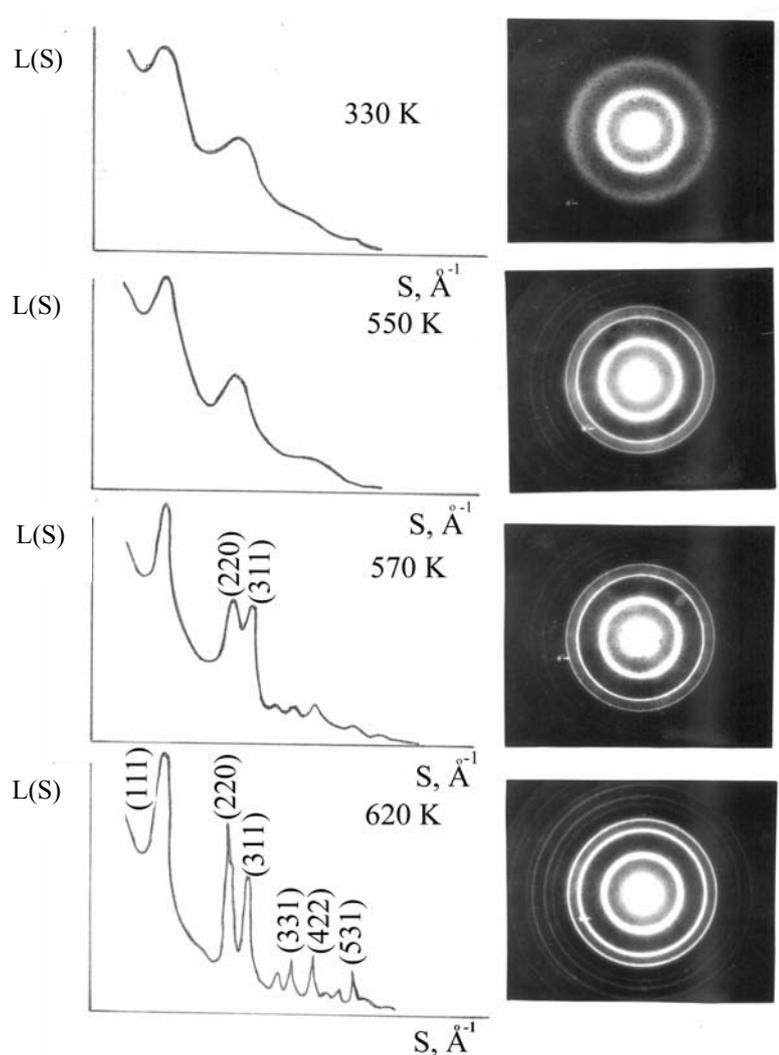


Рис.4. Кинетика кристаллизации пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ твердого раствора ($x=0,15$).

При этом рост кристаллической фазы происходит дендритообразно с формированием множества разветвлений в аморфной фазе. С повышением температуры на $15\div 20\text{K}$ кристаллизация завершается формированием сплошной поликристаллической пленки твердого раствора.

Температура кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ всего на 15K выше температуры кристаллизации пленок аморфного германия. Этот факт свидетельствует о том, что механизм кристаллизации в обоих случаях одинаковый – бездиффузионный. То есть, введение кремния в германий не приводит к существенному росту термической устойчивости аморфного состояния. Известно, что термическая устойчивость аморфного состояния может быть значительно повышена путем введения примеси, не образующей твердых растворов с основным веществом, а также введением примеси со значительно отличающимися атомными размерами. Исходя из этого, рост термической устойчивости аморфных пленок в системе $\text{Ge}_{0,85}\text{-Si}_{0,15}$ следует ожидать в области составов, при которых происходит распад твердого раствора. В этом случае определяющим процессом кристаллизации будет механизм диффузионного расслоения аморфного материала с повышением температуры, что существенно затормозит кристаллизационные процессы и приведет к росту термической устойчивости аморфного состояния.

Для выяснения механизма кристаллизации нами дополнительно проведена кристаллизация при непрерывном нагреве со скоростью $25\text{K}/\text{мин}$. Практически неизменная температура начала кристаллизации в случае непрерывного нагрева при скоростях 10 и

25К/мин указывает на бездиффузионный характер межатомных перестроек в аморфных пленках $\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15}$, а также на высокую гомогенность межатомного распределения в аморфных пленках.

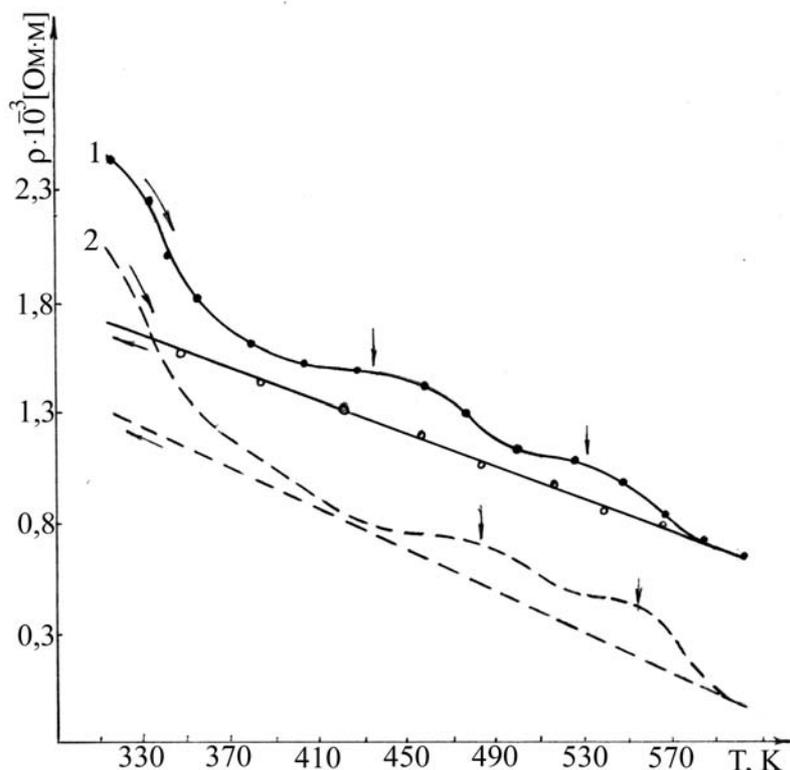


Рис.5. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$): 1 – до облучения; 2 – после облучения.

4. Влияние облучения на электропроводность и кристаллизацию пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$

Методика облучения электронами включает в себя два основных элемента:

- источник электронов – электронный микроскоп ЭМ-9
- специальную приставку, которая располагается вместо смотрового окна микроскопа (люминесцентного экрана).

Облучение образцов электронным пучком можно проводить расфокусированным или сфокусированным пятном (режим работы микроскопа «проектив» или «объектив») при ускоряющем напряжении 35 кВ. Приставка располагает возможностью использования сменных вырезающих диафрагм, т.е. изменять размеры облучаемого участка объекта, проводить измерения удельного сопротивления образцов в процессе облучения, контролировать температуру образцов [6, 7].

Образцы $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x=0,15$) облучали электронным лучем на площади 5×2 мм на протяжении 1,5 часов.

Температурная зависимость электропроводности Ge-Si показывает, что после облучения уменьшается электропроводность и растет наклон прямой $R=f(T)$ (рис.5), что говорит о возрастании термической энергии активации. Особенно это проявляется на высокотемпературном участке. Такое поведение электропроводности аморфных пленок $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ свидетельствует и расширении щели подвижности. По-видимому, действие потоков электронов приводит к ускоренной частичной кристаллизации, а также происходит захват атомов кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Аморфные пленки $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ в исходном состоянии (при 490 К) релаксируют к метастабильному состоянию. Термоциклирование приводит к отжигу дефектов и понижению термической энергии активации.
2. Квазиаморфное состояние пленок $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($h \sim 100$ нм) сохраняется до температуры 565 К. Кристаллизация происходит по бездиффузионному механизму, так как Ge с Si образуют устойчивый твердый раствор.
3. Установлено, что электропроводность пленок твердого раствора $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ при высокой температуре (300 – 500 К) носит зона-зонный характер проводимости.
4. Экспериментально показано, что облучение электронами с ускоряющим напряжением 35 кВ приводит к ускоренной кристаллизации в пленке и понижению электропроводности.

-
1. Палатник Л.С., Патиров И.И., Ориентированная кристаллизация. М. Metallurgia, 1967, 408 с.
 2. Мецик М.С., Голубь Л.М., Шерманов Л.А., Изменение электрического рельефа поверхности твердых тел в процессе нейтрализации центров активности термической обработкой и деформацией. В кн. Активная поверхность твердых тел. Изд-во. ВИНТИ, 1976, с.170
 3. Полатник Л.С., Фукс М.Я., Коссевиц В.М., Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М. Наука, 1972, 319 с.
 4. Ткарев В.Д., Макаренко Л.Ф., Маркевич Л.Ф., Мурин Л.И. Перестраивающие термодоноры в кремнии. ФТП, 1984, т.18, в.3, с.526-531
 5. Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М. Кинетика образования вторых кислородных доноров в кремнии. ФТП, 1984, т.18, в.4, с.604-609
 6. Белокурова И.Н., Гарных В.С., Дегтярев В.В., Исследование электрофизических свойств облученного германия, легированного оловом и кремнием. Физика и химия обработки материалов. 1990, №5, с.5-7
 7. Ухин Н.А., Аббасов Ш.М., Абиев А.К., Гасумов Г.М., Изменение электрических свойств монокристаллов твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$, вызванное их облучением. ФТП, 1984, т.18, в.6, с.981-985

BƏRK MƏHLUL $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ƏSASINDA, NAZİK TƏBƏQƏNİN QURULUŞ VƏ XÜSUSİ ELEKTROFİZİKİ XASSƏSİ.

**KƏRİMOV M.K., ABBASOV Ş.M., AĞAVERDİYEVƏ Q.T.,
BAYSAR A.S., LUTSİK N.Y.**

Bu işdə $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ əsasında nazik təbəqənin alınma metodikası işlənmişdir. Nazik təbəqənin yaranma sürəti $1 \text{ Å/s-dən } 1000 \text{ Å/s-kimidir}$. $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($h \sim 100\text{nm}$) əsasında nazik təbəqənin kvazi-amorf vəziyyəti 565 K temperaturuna kimi qaldığı təyin edilmişdir.

THE STRUCTURE AND THE MAIN ELECTROPHYSICAL FEATURES OF THIN LAYERS OF $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ SOILED SOLUTION

**KERIMOV M.K., ABBASOV Sh.M., AQAVERDIYEVA Q.T.,
BAYCHAR A.S., LUCHIK H.Y.**

In this work the methodology of getting thin layers on the basis of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ was used. The thin layers formation speed is as in $1 \text{ Å/c } 1000 \text{ Å/c}$. The ability of the quasi-amorphous condition of thin layers on the basis of $\text{Ge}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ ($h \sim 100\text{nm}$) to stay up to 565 K temperature was determined.