

В. П. ЗАХАРОВ, И. М. ПРОТАС

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ  
ОБРАЗОВАНИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ**

*(Представлено академиком Б. Е. Патеном 21 V 1973)*

В работе <sup>(1)</sup> показано, что структура тонких пленок простых веществ, напыленных на неподогреваемые подложки, в основном металлов, в первую очередь определяется температурой плавления испаряемого материала и в соответствии с этим признаком такие вещества были разделены на три группы. К одной из групп отнесены металлы с температурой плавления выше 1900°С и в виде исключения германий и кремний, образующие при напылении в вакууме аморфные пленки. Эта идея была развита в работе <sup>(2)</sup>, в которой введено понятие степени переохлаждения конденсата, определяемое как  $(T_s - T_n)/T_s$ , где  $T_s$  — температура плавления вещества, а  $T_n$  — температура подложки, на которую производится напыление. В частности, для углерода степень переохлаждения конденсата достигает 0,92, в то время как для металлов с  $T_s = 1500^\circ\text{K}$  она уже равна 0,80 при напылении их на подложку, температура которой  $T_n = 300^\circ\text{K}$ .

Необходимой степени переохлаждения конденсата для металлов с низкой температурой плавления можно достигнуть, понижая температуру подложки <sup>(3)</sup>. Однако в <sup>(1, 2)</sup> не было сделано попытки объяснить аномалию, возникающую в случае германия и кремния, и не были рассмотрены сложные полупроводники, многие из которых в вакууме напыляются также в виде аморфных пленок.

Если применить те же критерии, что и для металлов, то большинство из полупроводниковых соединений должно конденсироваться в виде поликристаллических пленок, что не наблюдается на практике. Поэтому следует предположить, что существуют еще и другие факторы, определяющие структуру пленок, конденсированных из паровой фазы. В общем случае характер роста пленки будет зависеть от количества возникающих центров роста, что в определенной степени зависит от степени переохлаждения конденсата. Однако дополнительно центры роста могут возникать и в том случае, если паровая фаза распыляемого вещества состоит не только из атомных частиц, но и из более крупных образований (двух- и трехатомные комплексы). Это может служить причиной ограниченного роста кристаллитов в пленках даже при достаточной поверхностной миграционной способности атомов конденсата. Поэтому нами были выполнены анализ состава паровой фазы масс-спектрометрическим методом и исследования структуры пленок, образующихся при распылении в вакууме полупроводниковых веществ, основные термодинамические свойства и структура которых отличаются заметным разнообразием. Среди исследуемых материалов были вещества, образующие при напылении в вакууме на неподогреваемые подложки как аморфные, так и поликристаллические пленки. Исследования состава паровой фазы проводились на масс-спектрометре с двойной фокусировкой при термическом или лазерном испарении вещества в камере образца прибора. Структура пленок исследовалась электронографически. В случае получения резких дифракционных максимумов на электронограм-

мах исследуемые пленки относились к поликристаллическим, в случае диффузных гало — к аморфным.

Первая закономерность, которая должна быть отмечена, это содержание в масс-спектрах паров не менее 10% двух- и более атомных комплексов для тех соединений, которые образуют при конденсации аморфные пленки: это монохалькогениды германия, сульфиды и селениды мышьяка и сурьмы, моноселениды индия и галлия. Масс-спектры паровой фазы тех соединений,

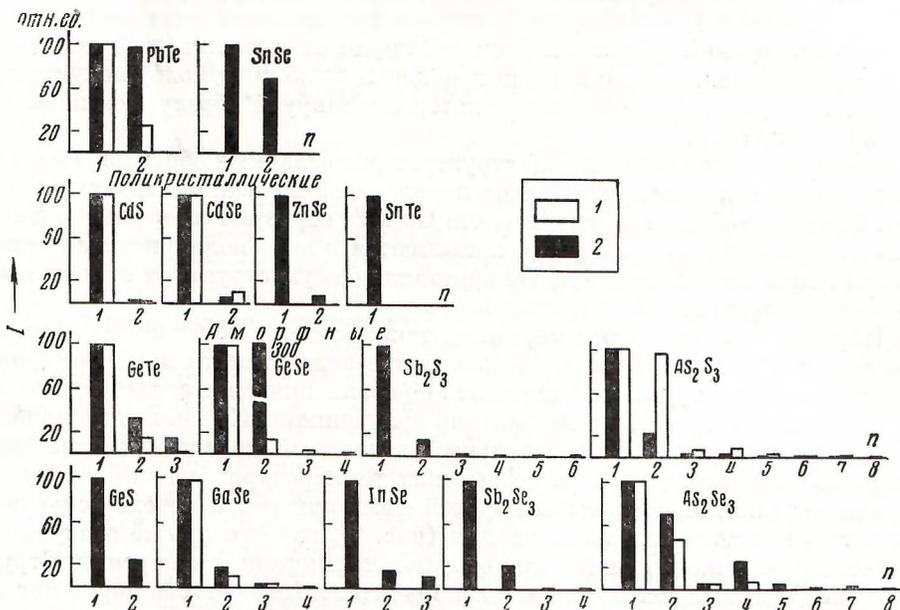


Рис. 1. Относительное содержание компонентов масс-спектров паровой фазы некоторых полупроводников при различных способах испарения. ( $n$  — число атомов одного или различных сортов в зарегистрированных молекулах компонентов пара; содержание молекул с  $n=1$  принято за 100%). 1 — распыление ОКГ, 2 — термораспыление

которые образуют при напылении поликристаллические пленки — это одноатомные частицы и в очень небольших количествах двухатомные молекулы халькогенов, образовавшихся, очевидно, уже после полной диссоциации исходного вещества (рис. 1). Исключение составляет PbTe, так как по составу паровой фазы в этом случае должны напыляться аморфные, а не поликристаллические пленки. На эту же особенность формирования пленок PbTe указывалось в работе (4), где она объяснялась исключительно низким значением энергии активации поверхностной диффузии молекул PbTe.

Промежуточное состояние реализуется в случае SnSe. По уширению дифракционных максимумов на электронограммах можно оценить размер кристаллитов в пленках SnSe, который составляет 30–40 Å, что всего вдвое превышает размер кристаллитов в таких классических аморфных пленках, как Ge. Вообще монохалькогениды олова представляют самостоятельный интерес, так как при анионном замещении в ряду S—Se—Te происходит изменение в структуре пленок от аморфной до явно выраженной поликристаллической.

Температура плавления всех исследуемых веществ, пленки которых получают в аморфном состоянии, ниже 1000° С, а некоторые из них, например As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, плавятся уже при 325°. И наоборот, поликристаллические пленки получают при распылении веществ, температура плавления большинства из которых значительно выше 1000°. Правда, многие из них при нагревании сублимируют при значительно более низких температурах (1000°), поэтому к ним невозможно применять критерий, использованный

в (2) для объяснения реализации аморфного состояния при термическом напылении пленок полупроводников.

Вместе с тем достаточно определенная корреляция может быть установлена между структурой напыленных пленок и теплотами атомизации распыляемых веществ. Аналогичная зависимость отмечена и при сопоставлении энергии диссоциации молекул типа  $MeX$  со структурой конденсируемых слоев. Переход от аморфной к поликристаллической структуре наблюдается в ряду  $SnS - SnSe - SnTe$ , что в первом приближении дает возможность установить верхний предел для значений теплот атомизации ( $\approx 70$  ккал/г-ат) и энергий диссоциации двухатомных молекул ( $\approx 85$  ккал/моль) полупроводниковых веществ, при распылении которых в вакууме образуются поликристаллические слои.

Различия в кристаллической структуре распыляемых образцов, конечно, могут также оказывать влияние на процесс формирования структуры пленок. Однако необходимо отметить, что Ge и Si образуют аморфные пленки, а халькогениды цинка и кадмия напыляются в виде поликристаллических пленок, хотя имеют подобную Ge кристаллическую структуру и значительно более высокие температуры плавления.

Паровая фаза кремния и германия также состоит из атомов и молекул, что может объяснить аномальное поведение этих веществ при формировании структуры вакуумного конденсата по сравнению с металлами (5).

Известно (6, 7), что при распылении излучением ОКГ сильно поглощающих веществ возникает значительный локальный перегрев и испарение вещества происходит при более высоких температурах, чем при обычном термоиспарении. Масс-спектры паровой фазы при таком методе испарения вещества, как показали исследования (рис. 1), качественно не отличаются от тех, которые наблюдаются при обычном термическом испарении. Структура пленок также сохраняется, хотя значительный перегрев паров мог бы привести к изменению степени переохлаждения конденсата и оказать влияние на характер роста пленок.

Киевский научно-исследовательский  
институт микроприборов

Поступило  
11 V 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Levinstein, J. Appl. Phys., v. 20, 306 (1949). <sup>2</sup> Б. Т. Бойко, Л. С. Палагник, А. С. Деревлянченко, ДАН, т. 179, № 2, 316 (1968). <sup>3</sup> Б. И. Белевцев, Ю. Ф. Колник, Л. А. Яцук, ФТТ, т. 14, № 7, 2177 (1972). <sup>4</sup> R. F. Egerton, Phil. Mag., v. 20, № 165, 547 (1969). <sup>5</sup> И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, М., 1969. <sup>6</sup> Н. Г. Басов, В. А. Бойко и др., ЖЭТФ, т. 51, № 4, 989 (1969). <sup>7</sup> C. D. David jr., H. Weichel, J. Appl. Phys., v. 40, № 9, 3674 (1969).