

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Володимир Прокопів

**ФІЗИКА І ТЕХНОЛОГІЯ
ТОНКИХ ПЛІВОК**

Навчальний посібник

Том II

ФІЗИКА ТОНКИХ ПЛІВОК

Івано-Франківськ
2010

УДК 621.382

ББК 31.233

П 80

Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Рецензенти:

кандидат фізико-математичних наук, доцент **М.Ф. Павлюк**

кандидат фізико-математичних наук, доцент **І.М. Ліщинський**

Прокопів В. В.

Фізика і технологія тонких плівок : навчальний посібник.

П 80 У 2-х т. Т. 2. Фізика тонких плівок / Володимир Васильович Прокопів. – Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2010. – 84 с.

В другому томі посібника основна увага приділена фізиці тонких плівок. Розглянуто експериментальні і теоретичні дослідження впливу технологічних факторів вирощування на властивості тонких плівок халькогенідів свинцю і телуриду олова. Також описано устаткування для нанесення тонких плівок.

Посібник призначений для студентів та магістрантів відповідних спеціальностей вищих навчальних закладів. Корисний буде аспірантам, науковим та інженерно-технічним працівникам що займаються проблемами тонкоплівкового матеріалознавства.

© Прокопів В.В., 2010

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2010

7. УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

7.1. Основні відомості

Вакуумні установки для нанесення тонких плівок різноманітні за конструкцією, однак мають ряд загальних елементів (рис. 7.1). Промисловістю випускаються вакуумні установки різних моделей, що відрізняються приладами внутрішньокамерного обладнання, ступенем автоматизації й оснащення апаратурою для вимірювання параметрів технологічного процесу.

Одним з найважливіших параметрів вакуумних установок є продуктивність Q , що при їхній безперебійній роботі визначається кількістю виробів (підкладок), оброблених за одиницю часу (шт/год.),

$$Q = \frac{1}{\tau_p + \tau_x}, \quad (7.1)$$

де τ_p – час технологічного впливу на підкладку (робочий); τ_x – допоміжний час (холостий).



Робочий час τ_p складається з часу попереднього нагрівання підкладки τ_n , часу нанесення плівки τ_n і часу охолодження τ_o підкладки перед розгерметизацією камери:

$$\tau_p = \tau_n + \tau_n + \tau_o, \quad (7.2)$$

Холостий час τ_x складається з часу напуску повітря в робочу камеру і її відкриття τ_k , часу завантаження підкладок τ_z і часу відкачування робочої камери τ_o :

$$\tau_x = \tau_k + \tau_z + \tau_o. \quad (7.3)$$

Робочий час визначається особливостями технологічного процесу і не може бути зменшений. Тому для підвищення продуктивності установок скорочують, а в деяких випадках і сполучають складові, що входять в холостий час.

У залежності від виду виробництва, а також вимог продуктивності розрізняють три типи установок:

- ∅ періодичної дії, використовуються в дрібносерійному виробництві, а також для відпрацювання технологічних процесів;
- ∅ напівбезупинної дії, використовуються в серійному виробництві з відносно частою зміною технологічного процесу;
- ∅ безупинної дії, використовуються у великосерійному і масовому виробництві.

7.2. Вакуумні установки періодичної дії

Вакуумні установки періодичної дії мають тільки одну робочу камеру, у якій періодично проводяться всі стадії технологічного процесу: завантаження оброблюваних підкладок, відкачування робочої камери, попередня обробка підкладок (нагрів, очищення), нанесення плівки, напуск повітря до атмосферного тиску, вивантаження підкладок.

Ці установки в даний час найбільш поширені в промисловості, тому що у них проста конструкція, вони легко переналагоджуються і досить дешеві. До тонких плівок, що наносяться на цих установках, висувають невисокі вимоги за рівнем відтворюваності технічних параметрів.

Продуктивність установки періодичної дії невелика, тому що перед кожним черговим завантаженням партії підкладок у робочу камеру напускають атмосферне повітря, після чого її відкачують до високого вакууму для проведення наступного технологічного циклу. Крім того, при напуску повітря на стінках робочої камери конденсується волога, що призводить до забруднення плівок при наступному технологічному процесі.

У залежності від компонування розрізняють установки з вертикальною чи горизонтальною циліндричними або з кубічними робочими камерами.

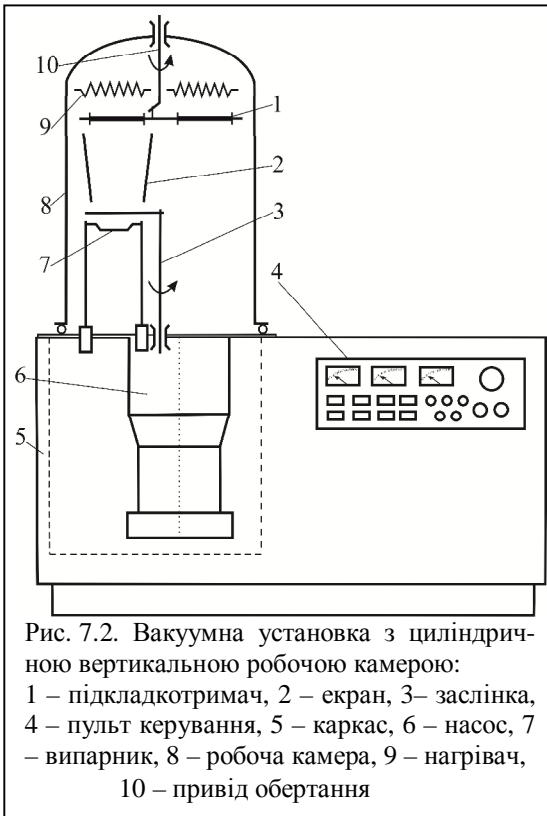


Рис. 7.2. Вакуумна установка з циліндричною вертикальною робочою камерою:
1 – підкладкотримач, 2 – екран, 3– заслінка,
4 – пульт керування, 5 – каркас, 6 – насос, 7 – випарник, 8 – робоча камера, 9 – нагрівач, 10 – привід обертання

мм. Установка монтується на каркасі 5, на якому розташовується також панель керування 4.

Ці установки застаріли, однак, незважаючи на низьку продуктивність, дотепер використовуються в деяких цехах і лабораторіях.

Вакуумна установка з горизонтальною циліндричною робочою камерою діаметром 600 мм показана на рис. 7.3. Спереду робоча камера 8 закривається кришкою 2, на якій розміщується барабан 5, що швидко знімається, і використовується для завантаження 60-ти тримачів, 7-ми підкладок і масок. При нанесенні плівок барабан обертається електромеханічним приводом з частотою 30 об/хв.

Вакуумна установка з циліндричною вертикальною робочою камерою показана на рис. 7.2. Виконана у вигляді ковпака 8 робоча камера встановлена над базовою плитою, до якої знизу монтується система відкачування 6. Під ковпаком розташовуються технологічні пристрої – випарник 7, екран 2, нагрівач 9, рухлива заслінка 3, підкладкотримач 1 з підкладками і привід 10 для його обертання. Для підняття ковпака служить піднімальний пристрій. Діаметр ковпаків від 300 до 700

На задній кришці 6 робочої камери встановлені на кронштейні два випарники 3, виконані у вигляді єдиного блоку з механічною за-

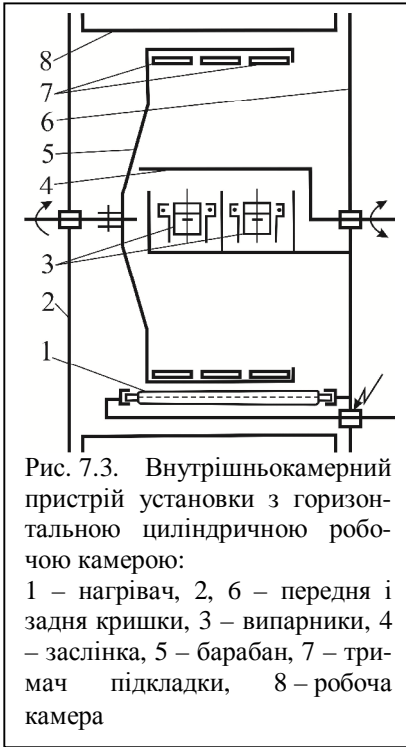


Рис. 7.3. Внутрішньокамерний пристрій установки з горизонтальною циліндричною робочою камерою:

1 – нагрівач, 2, 6 – передня і задня кришки, 3 – випарники, 4 – заслінка, 5 – барабан, 7 – три-мач підкладки, 8 – робоча камера

слінкою 4 і нагрівачем 1 потужністю 4 кВт. Системи живлення і керування виконані у вигляді окремої шафи, що розміщується праворуч від установки і з'єднується з нею гнучкими кабелями.

Вакуумна установка з кубічною робочою камерою і передніми дверцятами має систему відкачування, яка знаходиться позаду. Випарні чи розпилюючі пристрої розташовуються на дні робочої камери, а підкладкотримач – у її верхній частині.

Розміри камери 600×600×700 мм. Такі установки дуже зручні для вбудовування в «чисті» кімнати і широко використовуються у виробництві напівпровідникових ІМС.

Установка 01НЭ-7-004 з кубічною робочою камерою (рис. 7.4) призначена для нанесення плівок електроннопроменевим випаровуванням матеріалів з охолоджених водою мідних тиглів.

З зовнішньої сторони робочої камери 8, змонтованої у каркасі 4 установки, приварені трубки, по яких подається холодна вода при її роботі чи гаряча при знегажуванні, а також напуску повітря (для зниження конденсації пари води з атмосфери на внутрішніх стінках камери). У дверцятах, що відкриваються на петлях, є оглядове вікно. У верхній частині камери розміщений кварцовий датчик 7 для вимірювання товщини і карусель із трьома планетарними підкладкотримачами 9, а в нижній – два електронно-променевих випарники 11 і дві заслінки 10 з електромагнітним приводом, а також нагрівачі і датчик температури підкладок.

У якості високовакуумного засобу відкачування слугує паромасляний насос 3, що має швидкість дії 9000 л/с, з'єднаний для створення попереднього вакууму з механічним форвакуумним насосом 1. Для

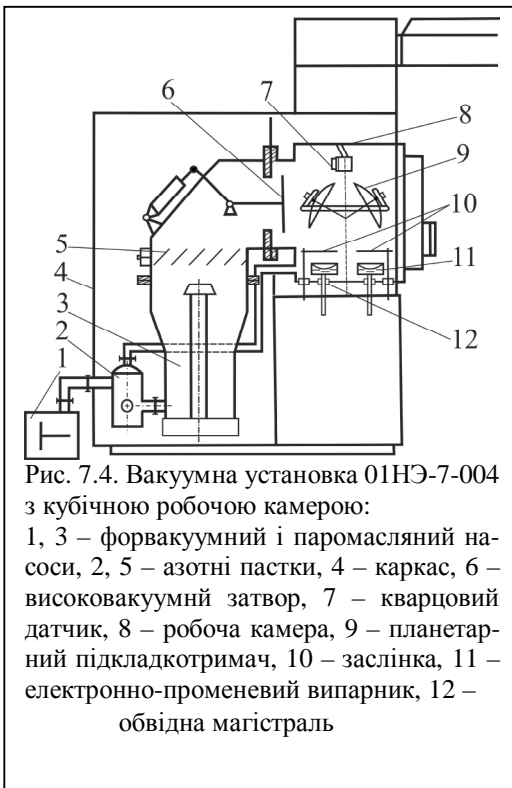


Рис. 7.4. Вакуумна установка 01НЭ-7-004 з кубічною робочою камерою:

1, 3 – форвакуумний і паромасляний насоси, 2, 5 – азотні пастки, 4 – каркас, 6 – високовакуумний затвор, 7 – кварцовий датчик, 8 – робоча камера, 9 – планетарний підкладкотримач, 10 – заслінка, 11 – електронно-променевий випарник, 12 – обвідна магістраль

зменшення міграції масла в робочу камеру на форвакуумному трубопроводі, а також на входному патрубку паромасляного насоса встановлені відповідно азотні пастки 2 і 5.

Високовакуумне відкачування робочої камери відбувається в два етапи: спочатку через обвідну магістраль 12, а потім відкривається високовакуумний затвор 6. Він призначений для герметичного перекриття паромасляного насоса при напуску атмосфери в робочий об'єм і працює від пневмопривода, на корпусі якого розташовані два мікроперемикачі, що сигналізують про відкриття чи за-

криття затвора.

У вакуумній системі є два вентиля з електромагнітним приводом, один із яких служить для напуску атмосфери в робочу камеру й у механічний насос після його відключення. Для вимірювання низького і високого вакууму використовують термопарний вакуумметр і встановлений на фланці робочої камери магнітний електророзрядний перетворювач.

Три підкладкотримачі 9, зв'язані обоймою, можуть обертатися як навколо власної осі, так і всередині камери. Таким чином, кожній підкладці надається складний планетарний рух, що забезпечує необхідну рівномірність товщини плівки і гарне покриття сходинок складного рельєфу.

Блоки живлення і керування електронно-променевими випарниками (для кожного випарника окремо), а також механізмами внутріш-

ньокамерного пристрою, системою вакуумного відкачування і технологічним циклом нанесення плівок розташовані в окремих шафах.

При роботі установки 01HE-7-004 поміщають у робочу камеру 8 три підкладкотримачі 9 з підкладками й відкачують її до високого вакууму, після чого починає обертатися планетарний механізм із підкладками, включаються нагрівачі підкладок і обидві шафи живлення випарників. Після нагрівання підкладок до заданої температури і витримки їх при цій температурі включається розжарення катода кожного випарника. Струм емісії поступово зростає до заданого значення, достатнього для розігріву і дегазації матеріалів, що випаровуються. Час дегазації встановлюється за допомогою реле часу. Під час дегазації промінь випарника сканує по осі тигля для розгону шлаків із зони випаровування. Спочатку пара осідає на заслінку, що після розгону шлаків відкривається, і плівка наноситься на підкладки.

У процесі нанесення плівки може бути збережене сканування променем. Для збільшення поверхні чи для випаровування матеріалу з найбільш чистої зони він може бути зупинений у центрі тигля. При заданому часі процесу нанесення плівки одночасно з відкриванням заслінки випарника запускається реле часу роботи даного випарника.

Для нанесення плівки у вигляді сплаву з двох випарників заслінки одночасно відкриваються і закриваються по команді реле часу чи сигналу кварцового вимірника товщини плівки.

Після відключення обох випарників нагрівання підкладок відключається і лічильник починає відраховувати час їхнього остигання. Потім включається світловий сигнал "Кінець циклу" і на 10 с – звуковий сигнал, що також попереджає про те, що цикл нанесення плівки закінчений. Товщина плівки залежить від часу її нанесення при заданих напругах і струмі випарника.

Установка 01HE-7-004 може працювати як у ручному, так і в автоматичному режимі.

У ручному режимі оператор керує подачею в камеру гарячої і холодної води, роботою вакуумної системи, обертанням планетарного механізму, нагріванням підкладок, подачею на випарники високої напруги, струмів прогріву і випаровування, дією заслінок випарників, вибором їхніх режимів роботи, а також аварійно відключає випарники і нагрів підкладок при натисканні на кнопку «Стоп».

Установка має блокування, що забезпечує наступні види захисту:

- Ø персоналу – від ураження електричним струмом;
- Ø випарників – від прогоряння тигля при відсутності холодної води;

- Ø елементів камери – від попадання на них променя при відхиленні струму електромагніта від заданого значення;
- Ø нагрівачів підкладок – від збільшення тиску в робочій камері.

Для керування елементами вакуумної системи і випарниками в ручному режимі служать кнопки, розміщені на пультах керування.

В автоматичному режимі послідовність спрацьовування виконавчих пристроїв і механізмів визначається циклограмою, закладеною в блок керування установки.

Технічна характеристика установки 01НЭ-7-004:

Продуктивність, підкладок/цикл, при їхньому діаметрі, мм:	
60.....	117
102.....	42
Діаметр оброблюваних підкладок, мм.....	60,76, 102
Швидкість осідання, мкм/с.....	$(3,5-4) \cdot 10^{-3}$
Граничний залишковий тиск, Па.....	$6,6 \cdot 10^{-5}$
Час досягнення залишкового тиску $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, хв.....	20
Кількість випарників.....	2
Потужність кожного випарника, кВт.....	12
Потужність нагрівача, кВт.....	7
Максимальна температура нагрівання підкладок, °С.....	400
Частота обертання, об/хв:	
каруселі.....	20
підкладкотримача.....	60
Нерівномірність товщини плівки, %.....	1,5-2

7.3. Вакуумні установки напівбезупинної дії

Вакуумні установки напівбезупинної дії звичайно мають шлюзову і робочу камери, розділені затвором. У цьому випадку здійснюється відкачування тільки шлюзових камер невеликого об'єму, що підвищує продуктивність установок, тому що виключається непродуктивний час їхнього періодичного відкачування до високого вакууму.

Оскільки для створення в робочій камері вакууму порядку 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-5}$ Па необхідно 1,5–2 год. (навіть при розігрітому дифузійному насосі), а час нанесення одного шару звичайно не перевищує 1–1,5 хв, у вакуумних установках застосовують шлюзові камери, що дозволяють, не порушуючи вакууму (за один вакуумний цикл), послідовно чи одночасно обробляти кілька партій підкладок. При цьому в шлюзовій камері розміщується тільки змінний підкладкотримач з підкладками, а технологічне устаткування (у тому числі пристрої випаровування чи йонного розпилення) увесь час знаходяться в умовах вакууму. Крім

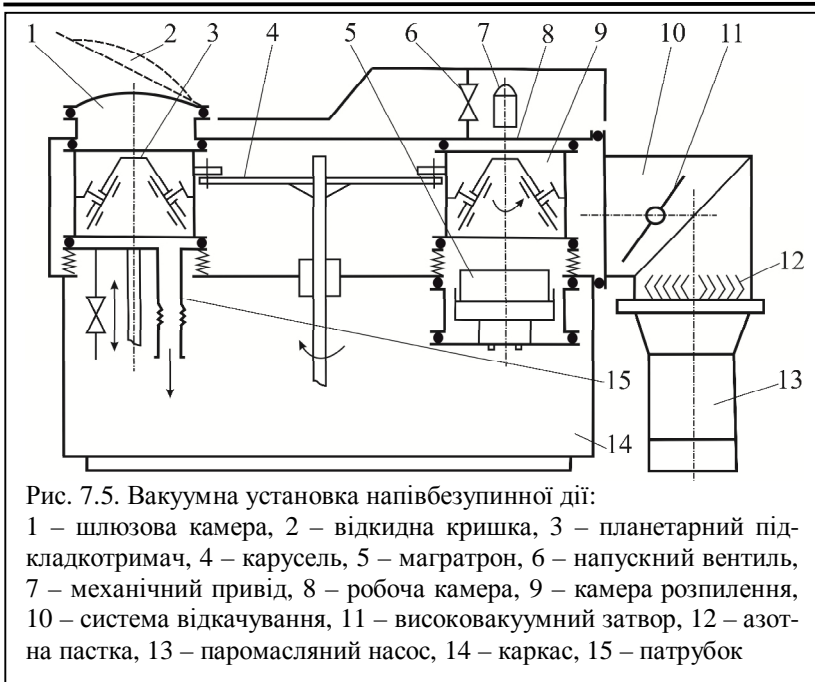


Рис. 7.5. Вакуумна установка напівбезупинної дії:

1 – шлюзова камера, 2 – відкидна кришка, 3 – планетарний підкладкотримач, 4 – карусель, 5 – магратрон, 6 – напускний вентиль, 7 – механічний привід, 8 – робоча камера, 9 – камера розпилення, 10 – система відкачування, 11 – високовакуумний затвор, 12 – азот-на пастка, 13 – паромасляний насос, 14 – каркас, 15 – патрубок

збільшення продуктивності такий принцип роботи установок сприяє підвищенню відтворюваності параметрів тонких плівок, тому що робоча камера не сполучена з атмосферою.

Найбільш продуктивними установками напівбезупинної дії є багатопозиційні установки карусельного типу, наприклад 01НП-7-006 (рис. 7.5), призначені для нанесення двошарових плівок методом магратронного розпилення. Ці карусельні установки створені на базі планарного магратрона з кільцевою зоною ерозії, мають робочу камеру, систему відкачування і шафу керування та дозволяють послідовно обробляти партії підкладок у єдиному циклі. Усі технологічні операції, крім завантаження та вивантаження підкладкотримача і встановлення на нього підкладок, автоматизовані.

Установка 01НП-7-006 має розміщені в загальній робочій камері чотири робочі позиції: завантаження – розвантаження планетарних підкладкотримачів; нагрівання підкладок; першого і другого розпилення. Відкидна кришка робочої камери 8 забезпечує доступ до внутрішньокамерних пристроїв для їхнього обслуговування, ремонту й очищення. Обробка підкладок здійснюється на планетарному підкладкотримачі 3 із двома осями обертання, що послідовно перево-

диться з позиції на позицію покрововим поворотом каруселі 4 на 90° пневмоприводом.

На першій позиції підкладкотримачі завантажують через відкидну кришку 2 і шлюзову камеру 1, а потім відкачують її форвакуумним насосом, приєднаним до патрубку 15.

На другій позиції підкладки нагрівають за допомогою кварцових ламп. На третій і четвертій позиціях, що є камерами розпилення 9 і мають однакову конструкцію, на нагріті підкладки за допомогою магратронів 5 послідовно наносять два шари плівки.

Малий дифузійно-щільний зазор між позиціями нанесення плівок і загальною робочою камерою забезпечує необхідний перепад тисків при напуску через вентиль 6 робочого газу (аргону) безпосередньо в зону розряду.

Для ефективного нагрівання підкладок, а також рівномірності нанесення плівок на трьох робочих позиціях установки передбачене обертання планетарних підкладкотримачів механічним приводом 7. Після закінчення робочого циклу кожен підкладкотримач повертається на першу позицію в шлюзову камеру, де його вивантажують.

Поворот каруселі на крок відбувається тільки після того, як затвор шлюзової камери 1 і механізм вакуумного блокування камери розпилення 9 опустяться вниз, з'єднуючи їхні об'єми з загальною робочою камерою 8.

Відкачувальна система 10 з паромасляним дифузійним насосом 13 розташована з задньої сторони робочої камери. Для ізоляції робочого об'єму від пари масла між дифузійним насосом 13 і високовакуумним затвором 11 знаходиться азотна пастка 12.

Автоматичне керування установкою здійснюється програматором і забезпечує стабілізацію струму розряду відповідно до тиску робочого газу, послідовність роботи механізмів і напускання газу в шлюзову камеру.

При роботі установки робоча камера за допомогою дифузійного насоса й заморожуючої азотної пастки відкачується до тиску не вище $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па (10^{-4} мм рт. ст.). Після цього при наявності в системі охолодження камери холодної води включається нагрівач і підкладки прискороно розігріваються до заданої температури.

При створенні необхідного вакууму в робочій камері і подачі аргону включаються магратрони на позиції розпилення. Для одержання якісних плівок і усталеної роботи магратронів використовують тільки хімічно чистий і осушений аргон. Швидкість осідання плівки на підкладці залежить від потужності магратронів, а при заданій стабілі-

зуючій напрузі їхнього живлення також від струму, що, у свою чергу, визначається тиском аргону на робочій позиції.

Найбільшу швидкість розпилення одержують при тиску аргону 0,665-0,266 Па ($5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). Для підтримки оптимальної швидкості розпилення рекомендується працювати при напругах від 370 до 460 В і струмах від 7,5 до 12 А. При заданій напрузі живлення струм магратронів підтримується за допомогою блоків стабілізації струму розряду зміною на позиціях розпилення тиску аргону, що подається за допомогою електромагнітного напускного вентиля 6. Товщина плівки визначається часом її нанесення при заданій потужності магратрона.

На позиції перевантаження щоразу після закінчення часу циклу в шлюзову камеру, щоб уникнути окиснення нанесеної плівки, подається азот, і після цього через заданий час включаються звукова і світлова сигналізація, що попереджають оператора про необхідність перевантаження. Після перевантаження подача азоту припиняється і при закритій кришці 2 шлюзової камери форвакуумний насос відкачує її до тиску не вище 1,33 Па (10^{-2} мм рт. ст.). Потім через обхідний клапан малого перерізу при закритому форвакуумному клапані шлюзова камера відкачується до тиску, близького до тиску в робочій камері. По закінченні часу циклу затвори шлюзової і розпилювальних камер опускаються вниз, з'єднуючи їх з робочою камерою, а механізм переміщення пересуває карусель з позиції на позицію. Після цього затвори шлюзу і розпилювальних камер піднімаються нагору, і знову на кожній позиції виконуються розглянуті операції.

Установка 01НІ-7-006 призначена для роботи в автоматичному режимі. У ручному режимі для підготовки автоматичного режиму випробовуються її механізми: запускаються насоси, відкачується робоча камера, включається обертання каруселі і нагрів підкладок, вибираються і подаються напруга і струми на магратрони.

Технічна характеристика установки 01НІ-7-006:

Продуктивність, підкладок/год.....	150 (для 0,76 мм)
Розмір підкладок, мм.....	76–100
Кількість позицій, шт.....	4
Кількість шарів, що наносяться, шт.....	2
Граничний вакуум, Па.....	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Швидкість відкачування насосів, л/с:	
дифузійного.....	3500
форвакуумних.....	18
Потужність нагрівача підкладок, кВт.....	3

Струм нагрівача підкладок, А.....	17,5 ± 1,5
Температура підкладок, °С.....	400
Потужність магратрона, кВт.....	3
Напруга, В.....	400–600
Рівномірність товщини плівки, %.....	± 5

7.4. Вакуумні установки безупинної дії

Установки безупинної дії відрізняються тим, що звичайно мають кілька камер, а також вхідний і вихідний шлюзи, дозволяють виключити вплив відкачування системи на циклову продуктивність і забезпечують однорідні і стабільні умови процесу нанесення плівок.

Вакуумні установки потокового типу з безупинним переміщенням підкладок і поштучним їхнім завантаженням працюють за принципом з касети в касету. Типовим представником таких установок є уста-

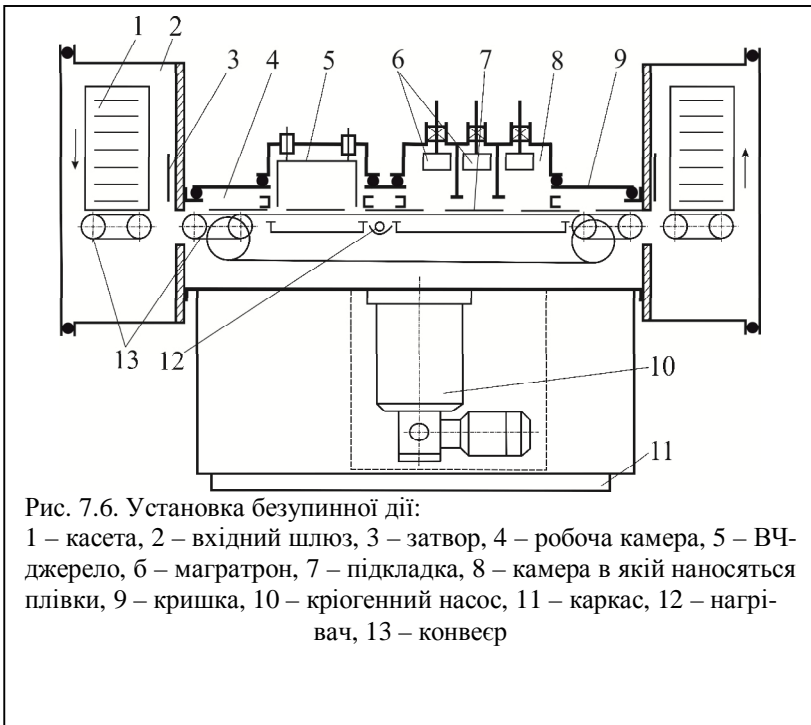


Рис. 7.6. Установка безупинної дії:

1 – касета, 2 – вхідний шлюз, 3 – затвор, 4 – робоча камера, 5 – ВЧ-джерело, 6 – магратрон, 7 – підкладка, 8 – камера в якій наносяться плівки, 9 – кришка, 10 – криогенний насос, 11 – каркас, 12 – нагрівач, 13 – конвеєр

новка УВНМЭ-100/125-003, створена на базі трьох планарних магратронів з овально-протяжною зоною ерозії мішені.

Основними частинами установки є: робоча камера, розміщена на каркасі; агрегати високовакуумного відкачування шлюзів; нагрівач і пристрій транспортування; шафи живлення магнетронів, керування очищенням і установкою в налагоджувальному і ручному режимах, а також по восьми запрограмованих технологічних процесах в автоматичному режимі.

У шафі керування є дисплей і мікропроцесор на основі ЕОМ, що керує транспортуванням і нагріванням підкладок, напусканням аргону в зони розпилення і травлення, режимами роботи трьох магнетронів, шлюзових пристроїв, а також веде лічбу пластин, забезпечує контроль усіх систем і блокування при відмові якої-небудь з них.

Установка (рис. 7.6) виконана в лінійному варіанті. У робочій камері 4 з нержавіючої сталі розміщений конвеєр 13. Кришка 9 угорі камери забезпечує доступ до внутрішньокамерних пристроїв для їхнього обслуговування, ремонту і періодичного очищення. Одночасно вона служить для розміщення ВЧ-пристрою 5 йонного очищення підкладок і трьох магнетронів 6, розташованих у камері розпилення 8 з вакуумним блокуванням. Пристрої йонного очищення і магнетрони оснащені вентилями для напускання робочих газів. Оскільки тиск і склад атмосфери в робочій камері 4 і камері розпилення 8 різні, вони для проходження ланцюгів конвеєра з'єднуються один з одним каналами, що мають малу пропускну здатність для газових потоків. Це забезпечує перепад тисків у камерах на два порядки. При тиску аргону 1,3 Па в камері розпилення в робочій камері підтримується тиск $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Шлюзова система виконана у вигляді двох розташованих на торцевих сторонах робочої камери вхідного 2 і вихідного шлюзів. Кожен шлюз оснащений щільним вакуумним затвором 3, що відокремлює його від робочої камери 4, і столом для розміщення порожньої та заповненої підкладками касет. Завантажують і вивантажують касети вручну через дверцята у шлюзових камерах. При завантаженні підкладок 7 для подальшої обробки вони встановлюються у касеті в шлюзовий завантажувальний механізм крокової дії і поштучно подаються на конвеєр 13 через шлюзовий затвор 3. Привід конвеєра, виконаного у вигляді ланцюга з нержавіючої сталі, розташований зовні вихідного шлюзу.

Розпилення матеріалів, що осаджуються, відбувається зверху вниз при безупинному русі підкладок. Після нанесення плівок підкладки попадають у вихідний шлюз і послідовно укладаються в приймальну транспортну касету.

Патрубок у середній частині камери служить для приєднання високовакуумного відкачувального агрегату, що складається з криогенного насоса 10, затвора ДУ-400 і клапанів ДУ-63 на магістралі форвакуумного відкачування криогенного насоса. Для форвакуумного відкачування криогенного насоса, робочої камери і шлюзів встановлений двороторний агрегат АВР-50, над яким розташована азотна пастка.

При роботі установки в автоматичному режимі включаються агрегат форвакуумного відкачування АВР-50 і азотна пастка на форвакуумній магістралі. При закритому високовакуумному затворі включається також форвакуумне відкачування порожнини криогенного насоса (відкриті форвакуумні клапани кріонасоса і загальний). При тиску в порожнині криогенного насоса $6,7 \text{ Па}$ ($5 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) його форвакуумні і загальний клапани закриваються, запускається форвакуумне відкачування робочої камери і включається сам криогенний насос.

Після запуску форвакуумного відкачування робочої камери при закритому високовакуумному затворі відкриваються затвори шлюзів, відповідні форвакуумні клапани, а також загальний форвакуумний клапан, і відкачування йде через затвори шлюзів. При заданому тиску форвакуумне відкачування робочої камери автоматично припиняється, затвори шлюзів закриваються, відтинаючи їх від робочої камери. Одночасно закриваються клапани форвакуумного відкачування шлюзів. Криогенний насос виходить на робочий режим протягом 70 хв після ввімкнення. Після закінчення цього часу відкривається високовакуумний затвор і робоча камера відкачується криогенним насосом до високого вакууму.

Далі починається робочий цикл установки, при якому підкладки з касети шлюзу завантаження по черзі укладаються на конвеєр без розриву їхнього ряду. Рухаючись разом з конвеєром, підкладки проходять очищення в пристрої ВЧ-травлення, нагріваються з тильної сторони, знаходячись над нагрівачем 12, і за допомогою магратронів на них наноситься плівка. Потужність кожного магратрона, а отже, і товщину нанесених шарів можна регулювати окремо. Після нанесення плівок підкладки автоматично укладаються в прийомну касету в шлюзі вивантаження.

Коли остання підкладка зі шлюзу завантаження попадає на конвеєр, касета автоматично опускається вниз, затвор шлюзу завантаження закривається, відтинаючи його від робочої камери. Після цього в шлюз завантаження напускається газ до атмосферного тиску, надходить команда про заміну порожньої касети касетою з новою партією підкладок, і оператор закриває двері шлюзу. Шлюз через два форвакуумних клапани починає відкачуватись до тиску $1,3 \text{ Па}$ ($10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$),

потім закриваються форвакуумні клапани, відкривається затвор шлюзу і починається подача підкладок на конвеєр.

Під час перевантаження касет (протягом 2–4 хв) і наступного відкачування шлюзу конвеєр продовжує рухатися, але підкладки, природно, на нього не надходять. У такий спосіб на конвеєрі утвориться розрив ряду підкладок, що рухаються. Коли цей розрив підходить до шлюзу вивантаження, автоматично подається команда про закінчення вивантаження і закривається затвор шлюзу вивантаження. У шлюзу вивантаження напускається повітря до атмосферного тиску і включається сигналізація про необхідність провести перевантаження. Оператор відкриває дверцята шлюзу, виймає касети з пластинами, ставить порожню прийомну касету і закриває двері. При цьому шлюз через два форвакуумних клапана відкачується до тиску 1,3 Па (10^{-2} мм рт. ст.). Потім закриваються форвакуумні клапани, відкривається затвор шлюзу вивантаження, що виявляється підготовленим до прийому чергової партії підкладок, і робота установки продовжується.

При відмові мікропроцесорної системи керування роботу на установці можна довести до кінця в ручному режимі.

При переналагодженні установки на роботу з підкладками іншого діаметра замінюють ланцюг у конвеєрі і використовують відповідні для них касети.

Технічна характеристика установки УВНМЭ-100/125-003:	
Продуктивність, підкладок/год.....	100
Діаметр підкладок, мм.....	76–125
Нерівномірність товщини плівки, %.....	±3
Потужність магратрона, кВт.....	6
Напруга, В.....	300–700
Граничний залишковий тиск у робочій камері, Па.....	5–10
Тиск у камері розпилення, Па.....	(2-8)-10
Тиск у шлюзах, Па.....	10
Потужність пристрою ВЧ-очищення, кВт.....	0,3
Глибина очищення, мм.....	10
Потужність нагрівача, кВт .	1
Температура підкладок, °С.....	350

7.5. Мікропроцесорне керування установками нанесення тонких плівок

Як видно з опису установок нанесення тонких плівок, вони складаються з різних агрегатів і функціональних пристроїв, тому є складними об'єктами керування. Крім того, технологічні операції нанесення тонких плівок на цих установках характеризуються преци-

зійністю, що означає виключення будь-яких неконтрольованих побічних явищ, які можуть виникнути в процесі обробки. Відомо, що при ручному керуванні установками велика частина втрат в умовах виробництва з'являється через помилки оператора.

Автоматизація керування новими установками, заснована на мікропроцесорній техніці, виключає стомлюючу монотонну працю і відповідно помилкові несанкціоновані дії оператора.

Мікропроцесорні системи керування (МПСК) установками нанесення тонких плівок забезпечують:

- Ø підтримку необхідних технологічних режимів, що безпосередньо впливають на електрофізичні параметри плівок і сприяють підвищенню їхньої якості (швидкості осідання, відтворюваності товщини і властивостей плівок; попереднього очищення підкладок; подачі газів; стабілізації робочого тиску і складу вакуумного середовища);
- Ø створення умов ефективного процесу обробки (нагрівання підкладок, знегажування внутрішньовакуумних стінок камери, охолодження, відкачування, енергопостачання);
- Ø виконання допоміжних функцій (завантаження, шлюзування і міжопераційного транспортування підкладок).

Можливість виконання цих задач визначається структурою систем керування, а також технічними (апаратними) засобами їхньої реалізації і зв'язками між ними. Структурна схема технічних засобів МПСК включає:

- Ø мікропроцесорні пристрої керування (програмовані логічні і регулюючі контролери, контролери змішаного типу, мікроконтролери), а також аналогові регулятори і "тверді" логічні контролери;
- Ø датчики параметрів функціональних пристроїв і оброблюваних виробів з перетворювачами нормувальних сигналів і введення їх у пристрої мікропроцесорного керування;
- Ø перетворювачі і підсилювачі потужності для передачі керуючих сигналів від пристрою керування на виконавчі механізми;
- Ø пристрої введення і відображення інформації, що відповідно забезпечують завдання програми керування і параметрів технологічного процесу, а також його контроль і стан окремих пристроїв устаткування.

Розрізняють два види побудови систем керування: централізовані і децентралізовані (розподілені).

У системах централізованого управління інформація оброблюється мікро-ЕОМ. При цьому технічні засоби системи керування розташовуються в блоці керування, а датчики і виконавчі елементи – на

установці (об'єкті керування). При надходженні сигналів з датчиків блок керування відповідно до програми формує керуючі сигнали на виконавчі механізми. Перевага централізованих систем – можливість керування різними установками за допомогою обмеженого комплексу апаратних засобів, а основний недолік – відсутність гарантії безпечної роботи установки.

У розподілених системах кожен агрегат установки керується окремим контролером, що цілком чи частково розділяє функції керування технологічним процесом. Зв'язок між контролерами, а також керування установкою здійснюються блоком керування.

Перевага цієї системи полягає в тому, що контролери і блок керування по конструкції простіші, ніж в централізованій системі.

Сучасний етап розвитку централізованих і децентралізованих систем керування устаткуванням характеризується широкою номенклатурою апаратних засобів.

При мікропроцесорному керуванні устаткуванням оператор використовує тільки пристрій введення-виведення інформації: мнемосхеми і клавіатуру з дисплеєм.

Мнемосхеми є найпростішими пристроями відображення інформації, звичайно розташовуються на передній панелі установок, і на них за допомогою ламп розжарювання чи світлодіодів відображається стан функціональних пристроїв і механізмів.

Клавіатура служить для введення і виведення необхідної інформації з відображенням її на дисплеї.

Символьні (алфавітно-цифрові) дисплеї забезпечують широкі можливості відображення як поточних даних, так і результатів впливу оператора на технологічні процеси. В останні роки більшого поширення одержали графічні кольорові дисплеї, на екрані котрих відображаються мнемосхеми устаткування, а також виділяються кольором технологічні параметри, значення яких вийшли за допустимі межі.

Мікропроцесорним пристроєм, широко застосовуваним у технологічному устаткуванні для виробництва виробів мікроелектроніки і призначеним для виконання різних функцій керування, є блок серійного виробництва – блок централізованого керування БУ-3 «Оріон-3». Цей блок випускається у декількох модифікаціях, які в основному відрізняються можливістю обробки різної кількості дискретних і аналогових сигналів.

Розглянемо, наприклад, систему керування установки безперервної дії УВНМЭ-100/125-003 (рис. 7.6), що складається з мікропроцесорного блоку керування «Оріон-3», контролера «твердої» логіки «Логікон» і релейних блоків керування.

Керує нагрівачем підкладок блок «Оріон-3», що дозволяє програмувати і стабілізувати струм нагрівача.

Для захисту елементів конструкції робочої камери від перегріву при відсутності холодної води на вхід блоку «Оріон-3» надходить сигнал з датчика наявності води. Значення струму і виникнення несправності пристрою нагрівання відображається на екрані дисплея.

Керує потужністю магратронів і регулює її за показниками датчиків струму і напруги блок «Оріон-3».

Стабілізація тиску аргону, що напускається в робочу камеру наплення плівок, контролюється блоком «Оріон-3».

Ресурс використання мішені магратрона визначається по сумарній енергії, що виділяється на катоді в процесі нанесення плівки і підраховується блоком «Оріон-3». Ресурс використання, що залишився, мішені магратрона відображається у відсотках на екрані дисплея.

Контроль за станом пневматичної системи, що забезпечує подачу стиснутого повітря на пневмоприводи клапанів вакуумної системи, здійснюється за сигналами датчика тиску блоком «Оріон-3».

Керують шлюзами завантаження-вивантаження релейні блоки керування і контролер «Логікон», а для діагностики роботи шлюзів і видачі команди на завантаження робочої камери по показах датчиків служить блок «Оріон-3». Розрахунок кількості завантажених підкладок виробляється блоком «Оріон-3» по сигналах, що надходять з датчика знаходження підкладок у приймальній частині конвеєра.

Для керування перевантажувальними пасиками в шлюзовій камері служить контролер «Логікон». Якщо за 100 с підкладка не завантажилась на конвеєр, блок «Оріон-3» формує і висвічує на екрані дисплея повідомлення про несправність. Після надходження підкладки у вихідну касету спрацьовує датчик її наявності і касета переміщається на крок угору для очікування приходу чергової підкладки. Після цього блок «Оріон-3» починає визначати час до приходу чергової підкладки і порівнює його з розрахунковим. Якщо за цей час чергова підкладка не з'явиться, блок «Оріон-3» сприймає це як закінчення обробки партії підкладок.

Приводом конвеєра також керує блок «Оріон-3», забезпечуючи задання необхідної швидкості переміщення і її стабілізацію. При цьому на екрані дисплея відображається значення заданої швидкості.

Керують вакуумною системою, забезпечуючи необхідні блокування, контролер «Логікон» і релейний блок. Результати контролю тиску в різних частинах установки відображаються на екрані дисплея.

У режимі програмування роботи установки оператор із клавіатури може задати наступні параметри:

Крок ланцюга конвеєра, мм.....	75–125
Швидкість конвеєра, мм/хв.....	120–240
Напруга нагрівача, В.....	2–4
Тиск аргону в робочій камері, Па.....	0,13–1,3
Потужність магнетрона, кВт.....	0–6
Ресурс роботи мішені, %.....	100–10

Керуючою програмою передбачається проведення діагностики роботи агрегатів і пристроїв установки. При цьому на екран дисплея (у його нижній частині) можуть виводитися діагностичні повідомлення: «Немає стиснутого повітря», «Затвор закритий»; «Кріонасос відкачаний», «Касета завантаження порожня», «Поганий вакуум у камері», «Не відкритий шлюз завантаження», «Не відкритий шлюз вивантаження», «Високовакуумне відкачування камери» й ін.

Контрольні питання

1. Які основні типи вакуумних установок нанесення тонких плівок ви знаєте?
2. З яких основних елементів складаються установки вакуумного нанесення плівок?
3. Які робочі камери мають вакуумні установки періодичної дії?
4. Які особливості роботи вакуумних установок напівбезупинної дії?
5. Яка послідовність операцій при роботі вакуумних установок безупинної дії?
6. Яке призначення мікропроцесорних систем керування?
7. Які види систем керування ви знаєте?
8. З яких пристроїв складається автоматична система керування установкою УВНМЭ-100/125-003 і які функції вони виконують?

8. ЕЛЕКТРОННО-ВАКУУМНА ГІГІЄНА І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

8.1. Електронно-вакуумна гігієна

Чистота вихідних матеріалів і висока чистота поверхонь підкладок значно впливають на електричні параметри, надійність і довговічність напівпровідників приладів та ІМС. Навіть найдрібніші забруднення поверхонь підкладок органічними і неорганічними речовинами (піт, жири, масла, солі, пари, газу, оксиди та ін.) чи сторонніми мікрокопічними частинками порошку, волокон, ворсинок можуть викликати розриви, пори ("проколи") і струми витоку в тонкоплівкових елементах.

Для виготовлення якісних і надійних напівпровідникових приладів та ІМС необхідно строго дотримуватися виробничої гігієни, тобто виконувати заходи, що забезпечують захист підкладок від забруднень. На підприємствах контроль покладається на спеціальну службу виробничої гігієни, працівники якої щодня перевіряють стан електронно-вакуумної гігієни в цехах і на дільницях.

Чітке дотримання вимог електронно-вакуумної гігієни на різних стадіях технологічного процесу виготовлення виробів мікроелектроніки є непорушним законом і забезпечує надійність окремих приладів та ІМС, а отже, і надійність складних пристроїв (радіоелектронної апаратури, обчислювальних машин, автоматичних систем керування та ін.).

Процеси нанесення плівок звичайно проводяться в спеціальних герметизованих приміщеннях, чистих кімнатах. З'єднання у вигляді тонких плівок, отримані на напівпровідниковій підкладці після літографії, мають ширину 1–3 мкм, тобто розміри порівняні з розмірами порошин, які знаходяться в повітрі цеху. Попадання порохоподібної частинки на напівпровідникову підкладку може призвести до перекриття сусідніх з'єднань і браку.

В залежності від характеру технологічних операцій виробничі приміщення, згідно запропонованих до них вимог електронно-вакуумної гігієни, діляться на кілька категорій. Тонкі плівки наносять тільки в приміщеннях першої категорії, до яких відносять так звані герметичні приміщення (цілком ізольовані від зовнішнього середовища), чи гермозони. У цих приміщеннях особливо ретельно підтримуються постійні режими вологості і температури, максимальна чистота повітря і спецодягу обслуговуючого персоналу. Герметичні приміщення в основному призначені для проведення особливо відповідальних операцій, зокрема виготовлення тонкоплівкових елементів.

Важливими умовами чистоти герметичних приміщень є подача в них високоякісного очищеного повітря і контроль середовища. Найбільшою перешкодою на шляху створення стабільних і надійних ІМС є заповишеність. У повітрі закритих приміщень завжди міститься певна кількість пороху. Порох являє собою сукупність дуже дрібних твердих частинок, здатних завдяки своїм малим розмірам знаходитися більш-менш тривалий час в повітрі.

У повітрі звичайних робочих приміщень переважають дрібні частинки пороху розміром до 10 мкм, причому від 40 до 90 % порошин мають розміри менші за 2 мкм. Здатність завислих у повітрі частинок утримуватися в повітрі чи випадати з нього залежить від їхніх розмірів і густини. Частинки розміром 10–0,1 мкм у спокійному повітрі осідають повільно, а розміром менше 0,1 мкм практично зовсім не осідають. Частинки пороху розміром 2 мкм, що у спокійному повітрі осідають, у рухливому повітрі майже не осідають.

У приміщеннях першої категорії допускається вміст в 1 л повітря не більше чотирьох частинок розміром не більшим за 0,5 мкм.

В атмосферному повітрі завжди присутня водяна пара. Максимальна кількість водяної пари, що може міститися в 1 кг повітря так, щоб вона почала конденсуватися, визначається максимальною вологістю повітря. Вологість залежить від температури повітря: чим вища температура, тим більше в ньому може міститися водяної пари і тим вища його максимальна вологість.

Мікроклімат приміщень першої категорії характеризується наступними параметрами: температурою взимку $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$, влітку $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, відносною вологістю $(45 \pm 5) \%$.

Серйозну небезпеку становлять забруднення органічного походження, що виникають при зберіганні деталей на відкритому повітрі навіть протягом дуже короткого проміжку часу. При цьому на поверхні деталей утворюються органічні плівки.

Очищають повітря фільтрацією з наступним кондиціонуванням його до необхідної відносної вологості та температури.

Заповишеність приміщень визначається кількістю порошин у 1 л повітря чи кількістю порошин, які осідають на 1 см^2 поверхні протягом 1 год. Для зменшення заповишеності необхідно, щоб тиск повітря в приміщеннях першої категорії перевищував тиск у суміжних приміщеннях більш низької категорії на 24,5–49 Па.

Конвективний повітрообмін повинен забезпечувати розподіл очищеного повітря, що надійшло, з рівномірною температурою по всій висоті приміщення, виключати його конвекцію, протяги і спрямовані

потоки, які можуть призвести до посиленого переміщення частинок пороху.

Для передачі деталей з однієї ділянки на іншу передбачаються вхідні тамбури зі шлюзами, відкачування заповненого повітря з яких повинно переважати над припливом чистого повітря.

Важливу роль приділяють прибиранню приміщень. Мити підлоги потрібно щодня за 30 хв до початку зміни і, крім того, у кожную обідню перерву необхідно їх протирати. Миття, вологе протирання стін, колон, стель, світильників проводять два рази на місяць.

Викладені вище вимоги до виробничих приміщень можуть бути забезпечені тільки за умови знання і повного дотримання працюючими пропонуваних до цих приміщень правил, тому що їхнє порушення призводить до браку виробів.

Люди, що працюють у виробничих приміщеннях першої категорії, зобов'язані дотримуватися особистої гігієни, ретельно стежити за чистотою рук, одягу, взуття, залишати піджаки, жилети, особисте взуття в побутових приміщеннях, працювати у відповідному технологічному режиму одягу.

Перед початком роботи в приміщеннях першої категорії необхідно обов'язково очистити в обдувному шлюзі робочий одяг (теходяг) і перевірити стан робочого місця, пристосувань, приладів та інструментів. Після закінченні роботи варто прибрати робоче місце, очистити і сховати приладдя й інструменти.

Особи, що працюють у приміщеннях першої категорії, повинні також знати і виконувати вимоги, запропоновані до технологічного одягу, що необхідні для запобігання попадання пороху на робоче місце. Вибір технологічного одягу залежить від категорії виробничого приміщення, професії і посади працюючого. Технологічний одяг (халати, тапочки, хустки, шапочки, костюми, комбінезони) закріплюється за кожним працівником і повинні відповідати його розміру, зросту й індивідуальним особливостям фігури, не сковувати рухи і не утруднювати доступу повітря до шкірного покриву. Волосся цілком закривається шапочкою чи хусткою.

Устаткування для усунення місць скупчення пороху повинно бути обтічної форми, без поглиблень, щілин і кишень. Особливі вимоги ставлять до чистоти внутрішніх поверхонь вакуумних систем, технологічних камер й ін. На внутрішніх поверхнях робочих камер можуть накопичуватися механічні забруднення у вигляді дрібних лусочок, що відшарувалися від плівок і потрапили на стінки камери. При експлуатації на внутрішніх поверхнях устаткування можуть також

з'являтися жирові забруднення у вигляді молекул масла, що мігрують з відкачувальних систем.

Існує великий асортимент розчинників для видалення жирів і масел з металевих поверхонь. Однак для промивання вакуумної апаратури можуть використовуватися лише деякі з них. Вибирають розчинник з огляду на конкретні умови техніки безпеки.

Для транспортування і збереження чистих деталей застосовують спеціальну тару, що забезпечує їхній захист від механічних ушкоджень, попадання пороху й інших забруднень.

Таким чином, основні вимоги електронно-вакуумної гігієни у виробництві напівпровідникових приладів та ІМС зводяться до дотримання найсуворішої чистоти на всіх операціях технологічного процесу й усунення небезпек, що можуть її порушити.

8.2. Техніка безпеки

При експлуатації, ремонті й перевірці вакуумного технологічного устаткування обслуговуючий персонал повинен бути захищений від таких небезпечних і шкідливих виробничих впливів як ураження електричним струмом, рухомими й обертовими частинами устаткування, а також високо- і низькотемпературні опіків, аерозолей, що утворюються при чищенні внутрішньокамерних пристроїв, шумів, вібрацій і ВЧ-випромінювання. Джерелами електричної небезпеки є електричні мережі живлення устаткування, високовольні джерела і пульти, електронагрівники для знегажування елементів вакуумних систем.

Перед експлуатацією необхідно перевірити правильність підключення устаткування голою мідною чи сталевією шиною перерізом не менше 10 см² до цехового контуру заземлення. Болти для підключення захисного заземлення знаходяться на задніх стінках шаф керування і живлення, а також установок.

Оглядати і ремонтувати механізми можна тільки після відключення установок від мережі живлення вимикачем "Мережа" шафи керування. Забороняється при роботі установок відключати кабелі, що з'єднують між собою їхні окремі частини, а також працювати на установках при відкритих дверях і щитках. Джерелами шуму і вібрації є приводи механічних насосів. Вакуумні насоси й агрегати середньої і великої продуктивності для зменшення шуму і вібрацій, переданих на робочі місця, повинні встановлюватися на фундаменти чи віброізолюючі опори (віброізолятори), мати звукоізолюючі кожухи чи розташовуватися на технологічному поверсі.

Випускні патрубки вакуумних насосів і агрегатів повинні приєднуватися до централізованого випускного трубопроводу, на якому встановлюються змінні фільтри, що запобігають забрудненню повітряного середовища приміщень. При першому запуску двигуна форвакуумного насоса необхідно попередньо переконатися в правильному напрямку обертання електродвигуна.

Джерелами високотемпературних опіків можуть бути поверхні елементів, що піддаються прогріву. Тому кип'ятильники для робочої рідини пароструминних насосів і агрегатів повинні бути закриті теплоізоляційними кожухами, а електронагрівники – надійно ізольовані від корпусів і недоступні для випадкового дотику. Знімати і встановлювати електронагрівник можна тільки після відключення напруги мережі живлення й охолодження.

Джерелом низькотемпературних опіків (обмороження) можуть бути системи охолодження пасток рідким азотом. При роботі зі стиснутими і зрідженими газами варто знати і дотримуватися вимог техніки безпеки. При попаданні на шкіру рідкі гази викликають опіки, тому необхідно оберегати посудини Дюара від різких поштовхів і ударів, щоб уникнути їхнього розливу. Забороняється зберігати посудини Дюара з рідкими газами біля радіаторів і нагрівальних приладів. Система автоматичної подачі рідкого азоту до охолоджуваного об'єму повинна бути оснащена запобіжним клапаном, що спрацьовує при надлишковому тиску, більшому за $1,17 \cdot 10^5$ Па.

Високочастотні генератори повинні бути цілком закриті металевими захисними екранами, що мають гарні електричні контакти в місцях з'єднань і роз'ємів окремих частин та заземлені. Лінії живлення високочастотною енергією обов'язково виконують коаксіальним кабелем.

Внутрішньокамерні поверхні варто очищати від нанесених плівок, використовуючи місцеві пороховідсмоктуючі пристрої. Очищення робочих камер, ремонт і регулювання внутрішньокамерних пристроїв можна виконувати тільки після відключення установок від мережі живлення і зняття розрядними пристроями залишкових зарядів.

Вакуумні установки для нанесення тонких плівок повинні мати блокування, що забезпечує безаварійну і безпечну роботу. Забороняється працювати на несправних пристроях, апаратах, знімати загороди і порушувати блокування, виконувати роботи, непередбачені виробничою інструкцією, залишати працюючу установку без нагляду.

До роботи допускаються особи, що вивчили інструкцію з техніки безпеки для кожної конкретної вакуумної установки і пройшли місцевий інструктаж з безпеки праці. Такі установки може обслугову-

вати оператор, що має кваліфікаційну групу з техніки безпеки, не нижчу третьої.

Усі працюючі і новоприбулі на підприємство робітники та інженерно-технічні працівники незалежно від стажу і досвіду роботи проходять інструктаж і навчання по безпечному веденню робіт на підставі вимог відповідних правил та інструкцій з техніки безпеки і виробничої санітарії. На підприємствах електронної промисловості введений треступінчастий контроль по охороні праці.

Перший ступінь контролю здійснюють майстер та інспектор по охороні праці, які щодня на своїй ділянці перед початком зміни перевіряють, чи забезпечені умови безпечної роботи.

Другий ступінь контролю здійснює комісія, в яку входять начальник цеху і громадський інспектор з охорони праці цехового комітету профспілки, механік, енергетик і керівники інших служб цеху. Один раз у тиждень ця комісія перевіряє забезпечення умов безпеки праці на усіх виробничих ділянках цеху і роботу майстрів по охороні праці.

Третій ступінь контролю здійснює комісія в складі головного інженера підприємства і голови комісії охорони праці профспілкового комітету за участю працівника відділу техніки безпеки, головного механіка, головного енергетика, головного технолога і керівників інших служб підприємства. Ця комісія один раз на місяць за встановленим графіком перевіряє стан охорони праці, виконання необхідних заходів і на місці вирішує всі питання, пов'язані з забезпеченням безпеки праці.

Контрольні питання

1. Які задачі електронно-вакуумної гігієни у виробництві напівпровідникових приладів та ІМС?
2. Якими параметрами характеризуються приміщення, призначені для проведення процесів нанесення тонких плівок?
3. Які вимоги електронно-вакуумної гігієни ставлять до обслуговуючого персоналу?
4. Які основні вимоги техніки безпеки при роботі на вакуумних установках?
5. Який порядок проходження інструктажу з техніки безпеки?

9. ФІЗИКА ТОНКИХ ПЛІВОК

9.1. Утворення і ріст плівок

Кристалічна структура плівок визначається механізмом їх зародження та росту. Зародком називається мінімальна кількість нової фази, здатної до самостійного існування, яка перебуває в рівновазі з перенасиченою вихідною фазою. Більшість фазових перетворень починаються в локальних областях вихідної фази і розповсюджуються від них. Виникнення ділянок, в яких починається перетворення, називають утворенням зародків, а розповсюдження перетвореної частини від її центра – ростом. Ріст плівки відбувається після виникнення зародків за рахунок їх збільшення та наступного злиття.

Зародкоутворення. Конденсація речовини, що перебуває в пароподібному стані, визначається її взаємодією з поверхнею. Атом, який налітає на поверхню, притягується до неї завдяки взаємодії з поверхневими атомами. Якщо його кінетична енергія не дуже велика, то протягом короткого часу атом втрачає компоненту швидкості, нормальну до поверхні, тобто попадає у фізично адсорбований стан і утримується твердою поверхнею підшарку (такий стан називається адатомом). Фізична адсорбція визначається ван-дер-ваальсовими силами.

Однак на цьому етапі ще немає термодинамічної рівноваги з підкладкою. Завдяки власній кінетичній енергії та внаслідок термічної активації поверхнею адатом має обмежений час життя на поверхні, протягом якого він взаємодіє з іншими адатомами, утворюючи стійкі утворення, названі зародками, або встигає перейти в хімічно адсорбований стан. У цьому випадку він стає складовою частиною поверхні підшарку в результаті хімічної реакції, що відбувається в мономолекулярному шарі на поверхні розділу фаз. Хемосорбція викликана перекриттям електронних оболонок адсорбованого атома (адсорбату) та поверхні підшарку (адсорбенту) та виникненням сил взаємодії з виділенням тепла конденсації. Якщо ж адатом хімічно не адсорбується і не бере участі в утворенні зародка, то він заново випаровується – десорбується.

Зародок, що складається з n атомів, перебуває в нестійкій рівновазі з навколишньою перенасиченою парою. Приєднання чи втрата ще одного атома зумовлює відповідно зниження чи підвищення його вільної енергії, причому в першому випадку він буде рости, набуваючи стійкості стосовно середовища. Такий зародок називають *центром конденсації*. Він повинен мати радіус, більший від критичного. Як покаже розрахунок, швидкість утворення зародка:

$$v_3 = \alpha_\varepsilon 4\pi r_{\varepsilon\delta}^2 n_1 \frac{P_a - D_\varepsilon}{(2\pi mkT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\varepsilon\delta}}{kT}\right), \quad (9.1)$$

де α_ε – коефіцієнт конденсації (ймовірність того, що атом, який вдаряється об поверхню, буде захоплений нею); $n_1 = \frac{4\pi r_{\varepsilon\delta}^2}{3V_a}$ – кількість атомів у зародку V_a – атомний об'єм); P_a і P_ε – тиск насичених парів відповідно за температури випаровування і конденсації; m – маса електрона; $\Delta E_{\varepsilon\delta} = \frac{16\pi r_{\varepsilon\delta}^2}{3(\Delta F)^2}$ – максимальне значення вільної енергії.

Якщо маси атомів, що вдаряються об підкладку, та атомів підкладки приблизно рівні, а кінетична енергія перших не набагато перевищує енергію десорбції E_{des} , то коефіцієнт конденсації близький до одиниці. Якщо ж такі атоми набагато легші від атомів підкладки або якщо їх кінетична енергія дуже велика, коефіцієнт конденсації зменшується.

Описаний механізм утворення зародків характерний для так званого гомогенного зародкоутворення, тобто для утворення зародків чистих речовин на підшарках з тієї ж речовини. (Поряд з цим механізмом існує гетерогенне зародкоутворення – утворення механізмів на сторонньому підшарку. В першому випадку спостерігається один механізм росту – в результаті реакції поверхні підшарку з паровою фазою, а в другому – переважає ріст зародків за рахунок поверхневої дифузії. При гетерогенному утворенні зародків вільна енергія завжди менша, ніж при гомогенному). У цьому випадку середній час життя атома на поверхні до десорбції

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp \frac{E_{\bar{a}\bar{a}\bar{n}}}{kT}, \quad (9.2)$$

де ν – частота його переміщень по поверхні.

Цей час визначає середній час релаксації $\tau_{\delta\bar{a}\bar{e}}$ необхідний для встановлення термічної рівноваги адатома з підшарком:

$\tau_{\delta\bar{a}\bar{e}} = 2\tau_\delta \exp\left(-\frac{E_{\bar{a}\bar{a}\bar{n}}}{kT}\right)$. Наведені співвідношення легко інтерпретуються фізично. При великій енергії зв'язку, коли виконується співвідношення $\hat{A}_{\bar{a}\bar{a}\bar{n}} \gg kT$, час τ_s дуже великий, а час $\tau_{\delta\bar{a}\bar{e}}$ малий. У цьому випадку термічна рівновага встановлюється швидко, і адатом можна вважати локалізованим та дифундуючим по поверхні окремими стриб-

ками. Якщо $\dot{A}_{\text{адн}} \approx kT$, то рівновага адатомів з поверхнею встановлюється не відразу, адатоми залишаються «гарячими», і коефіцієнт конденсації виявляється меншим від одиниці.

Протягом часу життя в адсорбованому стані адатом, який досяг рівноваги з підшарком, переміщується поверхнею на відстань, що визначається середньою дифузійною довжиною $L \approx (2D_s \tau_s)^{1/2}$. Тут

$D_s = a^2 \nu \exp(-\Delta E/kT)$ – коефіцієнт поверхневої дифузії; a – довжина

стрибка між адсорбованими вузлами поверхні; ΔE – енергія активації стрибка при поверхневій дифузії. Дифундуючі підшарком атоми об'єднуються в стійкі утворення – центри конденсації, що утворюються переважно в місцях виходу на поверхню лінійних дефектів підшарку, хоча роль точкових дефектів при утворенні центрів конденсації також велика. Власне, саме з цього моменту і починається ріст плівки.

Ріст плівок. Цей процес складається з кількох характерних стадій. Спочатку, в міру збільшення розмірів, центри конденсації починають об'єднуватися внаслідок дифузії поверхнею плівки. На цьому

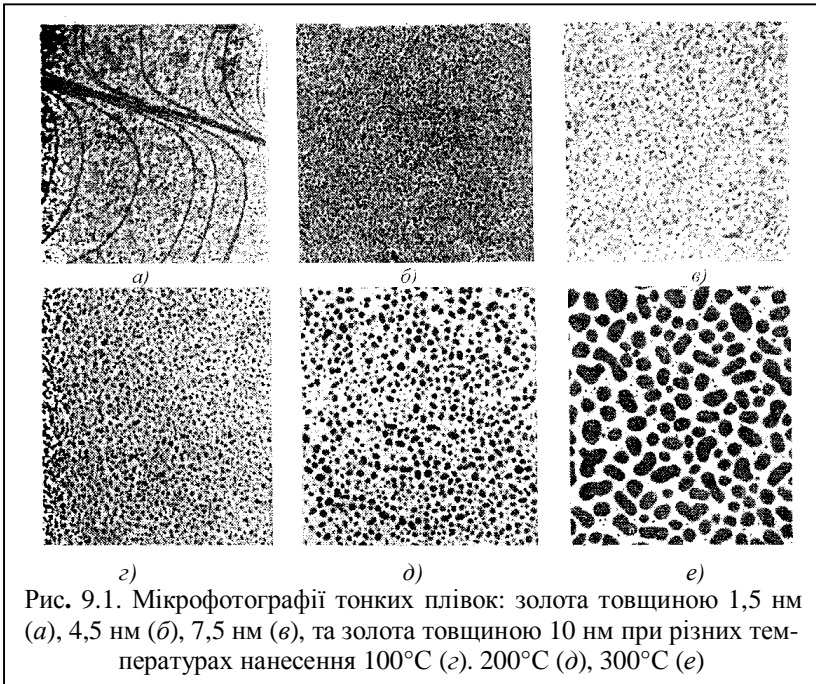


Рис. 9.1. Мікрофотографії тонких плівок: золота товщиною 1,5 нм (а), 4,5 нм (б), 7,5 нм (в), та золота товщиною 10 нм при різних температурах нанесення 100°C (г), 200°C (д), 300°C (е)

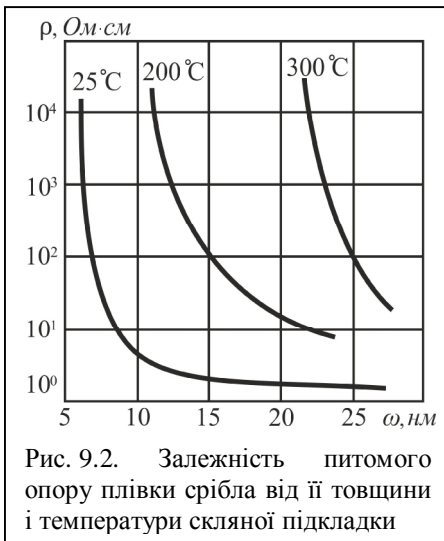
етапі утворюються різноманітні острівці, форма яких залежить від величини поверхневої енергії та умов нанесення плівки. Необхідно відзначити, що кількість центрів конденсації обмежена. Через деякий час після початку їх утворення настає стаціонарний стан: кількість центрів конденсації не зростає, але починається новий якісний процес – утворення острівців, що розростаються (рис. 9.1).

Розростання таких острівців і зменшення відстаней між ними призводить до того, що вони починають зливатися в більші острівці. Густина (на одиницю площі) таких острівців монотонно знижується за законом, який визначається умовами нанесення плівки. На цій стадії значна частина масоперенесення ще забезпечується дифузією речовини в проміжках між острівцями. Злиття малих острівців відбувається досить швидко (за частки секунди).

Після того, як розподіл острівців досягне деякого критичного стану, відбувається їх швидке масове злиття, збільшується ступінь покривання поверхні. На цій стадії процес відбувається спочатку дуже швидко, а потім істотно сповільнюється. На підшарку утворюється неначе «сітка» матеріалу з великою кількістю порожніх каналів, що мають однорідну ширину та рівномірно розподілені підшарком (рис. 9.1).

На останній стадії утворення плівки порожнини повільно заповнюються, для чого необхідна значна кількість матеріалу. При оголенні досить великої ділянки підшарку відбувається вторинне утворення центрів конденсації, причому нові центри розростаються і зливаються дуже повільно, особливо, коли ділянка з усіх боків оточена суцільною плівкою (рис. 9.1).

На описаних стадіях зростання плівки її питомий опір сильно залежить від товщини. Наприклад, металева плівка завтовшки 1 нм, незалежно від природи металу, має дуже великий питомий опір, який експоненційно зменшується з її потовщенням. Слід відзначити, що саме поняття «плівка» в цьому випадку дуже умовне,



оскільки шар матеріалу на підшарку не є суцільним. При товщині плівки $\sim 0,01$ мкм острівці починають зливатися в суцільний шар. Ця величина, названа першою критичною товщиною, значною мірою залежить від стану поверхні, температури і матеріалу підкладки, швидкості випаровування матеріалу тощо. Плівку завтовшки $\sim 0,1$ мкм вже можна вважати суцільною. Це друга критична товщина. При такій товщині плівки залежність питомого опору від випадкових мікронерівностей та мікрровключень на поверхні підкладки зменшується, плівка стає електрично неперервною. Ріст плівок істотно залежить від швидкості поверхневої міграції адатомів. Чим вищою є поверхнева рухливість адатомів, тим більшими утворюються кристаліти в полікристалічних плівках. Поверхнева рухливість визначається температурою підкладки, швидкістю осадження, кутом падіння атомів на підкладку та багатьма іншими чинниками. Розміри кристалітів також тим більші, чим вища температура підкладки та швидкість осадження.

Велика швидкість зародкоутворення та малі розміри зародків сприяють росту дрібнозернистих плівок, а мала швидкість утворення зародків та їх великі розміри – росту грубозернистих структур.

Умови росту істотно впливають на характер поверхні вирощеної плівки. За низьких температур осадження плівки шорсткуватість поверхні підлягає розподілу Пуассона. Зі збільшенням температури підшарку збільшується рухливість адатомів, конденсація починає відбуватися переважно на поверхні заглибин, завдяки чому поверхня плівки згладжується. Кількісною мірою шорсткуватості є відношення реальної площі плівки до її геометричної площі. Експериментальні дослідження свідчать, що для епітаксійних плівок та плівок, вирощених при високих температурах підкладки, це відношення близьке до одиниці. При низьких температурах підкладки воно різко зростає. Шорсткуватість поверхні значно зростає, коли плівка утворюється в присутності якихось газів.

9.2. Фізичні властивості тонких плівок

Фізичні процеси в тонких плівках відбуваються інакше, ніж у масивних зразках або в товстих плівках. Тонким плівкам властиві, наприклад, шорсткуватість поверхні, протяжність структурних дефектів, їх густина тощо, що ускладнює розробку технології, яка забезпечувала б високу відтворюваність і стабільність їх параметрів. Механічні характеристики тонких плівок істотно відрізняються від аналогічних характеристик масивних матеріалів, причому ця відмінність тим більша, чим тонша плівка.

Густина тонких плівок, одержаних методом вакуумного напи-

лення, значно менша від густини масивного матеріалу. З рис. 9.3 видно, що зі збільшенням товщини густина плівок наближається до густини масивного матеріалу (штрихова лінія), а характер її залежності від товщини визначається умовами росту плівки. На густину плівок істотно впливає швидкість осадження: при великих швидкостях утворюються більші та рівномірніше впорядковані кристаліти. Тому швидко осаджені плівки мають густину, ближчу до густини масивного матеріалу. Густина залежить також від температури підшарку: при нанесенні плівки на підігрійтий підшарок спостерігається збільшення густини.

Міцність деяких плівок приблизно на два порядки може перевищувати міцність добре відпалених об'ємних зразків і в кілька разів міцність матеріалів, після холодної обробки. Це пояснюється, поперше, тим, що в тонких плівках дислокації, пронизуючи їх, блоковані на поверхні; по-друге, тим, що плівки мають більш впорядковану структуру.

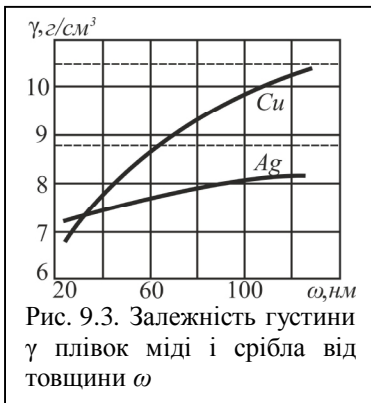


Рис. 9.3. Залежність густини γ плівок міді і срібла від товщини ω

У плівках можуть виникати значні напруження внаслідок різних температурних коефіцієнтів лінійного розширення підшарку та плівки (виготовлених, як правило, з різних матеріалів), що призводить до розтягування чи стискування плівок.

Залежно від стадії росту плівка може бути гранульованою, або острівковою (тобто складатися з дискретних частинок), пористою (сітчастою) і, нарешті, суцільною, а отже, може характеризуватися особливими електричними властивостями. Різноманітні ефекти, що спостерігаються в умовах, коли розміри досліджуваних зразків співвимірні з однією з характерних довжин – довжиною вільного пробігу, довжиною хвилі електрона, дифузійною довжиною тощо, називають розмірними ефектами. Розрізняють класичні та квантові розмірні ефекти.

Класичні розмірні ефекти пов'язані зі зміною статичної електропровідності тонких плівок, товщина яких співвимірні з довжиною вільного пробігу електронів. Зменшення питомої провідності δ тонкої плівки при зменшенні товщини плівки пов'язане з додатковим розсіюванням носіїв заряду на поверхні зразка. Значення δ суттєво залежить від характеру розсіювання носіїв заряду на поверхні.

Класичні розмірні ефекти пов'язані зі зміною статичної електропровідності тонких плівок, товщина яких співвимірні з довжиною вільного пробігу електронів. Зменшення питомої провідності δ тонкої плівки при зменшенні товщини плівки пов'язане з додатковим розсіюванням носіїв заряду на поверхні зразка. Значення δ суттєво залежить від характеру розсіювання носіїв заряду на поверхні.

Класичні розмірні ефекти можуть виникати у зовнішньому магнітному полі якщо товщина плівки співвимірна з розмірами орбіти електронів провідності в магнітному полі. Квантові розмірні ефекти спостерігаються, якщо товщина плівки співвимірна з ефективною довжиною хвилі носіїв заряду. Ці ефекти пов'язані з дискретністю складових енергетичного спектра електронів у плівці в напрямку товщини. Резонансне тунелювання електронів через тонку діелектричну плівку в системі напівпровідник-діелектрик-напівпровідник є одним з проявів квантових розмірних ефектів.

Провідність дуже тонких плівок на багато порядків менша від провідності масивного матеріалу. Такі плівки не є суцільними. Механізм провідності в цьому випадку не залежить від типу матеріалу плівки і визначається одними й тими самими явищами як для металів, так і для напівпровідників та діелектриків.

У тонких плівках проявляються й інші розмірні ефекти. В металевих плівках вони пов'язані з тим, що довжина вільного пробігу електронів може обмежуватися розмірами (товщиною) плівки, у напівпровідникових – зі зменшенням рухливості носіїв, нарешті, в діелектричних істотну роль відіграє об'ємний заряд носіїв, інжекттованих з контактів.

9.3. Електричний струм в тонких плівках

Дрейфові струми. Закон Ома. Електричний струм визначається механізмом перенесення носіїв заряду (механізмом струмопроходження) – дрейфом та дифузиею носіїв заряду, електронною емісією, процесами інжекції та дифузного струмопроходження носіїв заряду в напівпровідниках. Тому важливим є вивчення різних механізмів струмопроходження та можливостей їх практичного використання.

Дрейфові струми в металах, напівпровідниках та ідеальних діелектриках описуються законом Ома за умови $E > E_{кр}$. Вільні носії заряду (електрони в зоні провідності, дірки у валентній зоні, а також електрони провідності в металі) не зв'язані з окремими атомами кристалічної ґратки та здатні до зіткнень проходити шлях, який значно перевищує міжатомні відстані. Тому розгляд дрейфових струмів можливий на основі найпростішої моделі вільних носіїв заряду, що знаходяться в потенційній ямі (рис. 9.4, а).

За відсутності електричного поля рух електронів відбувається випадковим чином, розподіл швидкостей відповідає тепловій рівновазі за температури T , середня або дрейфова швидкість електрона \bar{v} за цих умов дорівнює нулю.

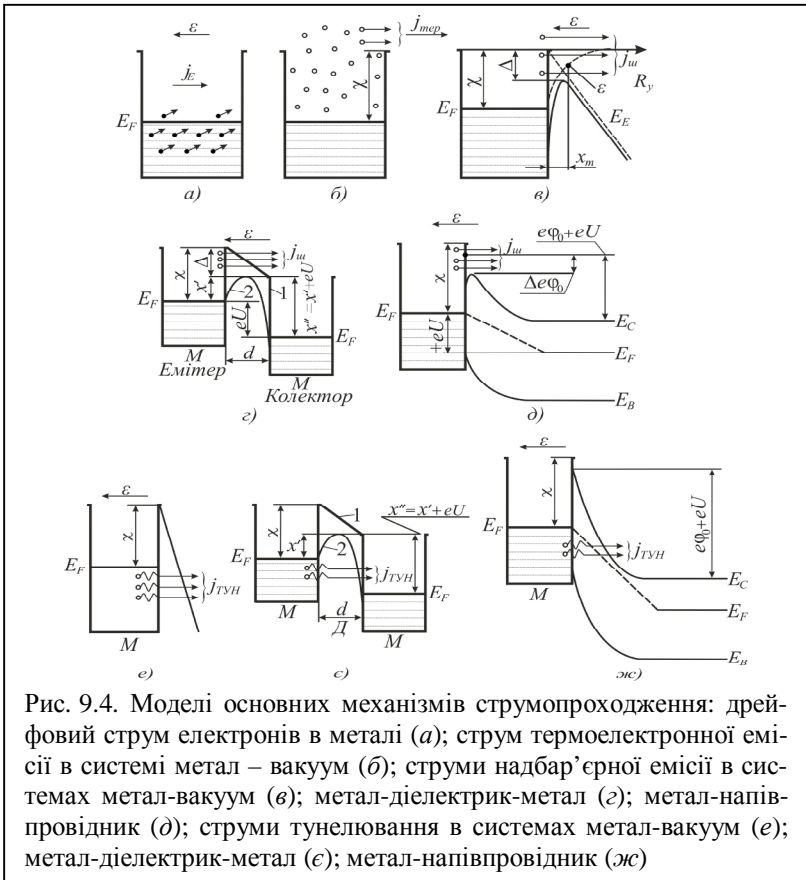


Рис. 9.4. Моделі основних механізмів струмопроходження: дрейфовий струм електронів в металі (а); струм термоелектронної емісії в системі метал – вакуум (б); струми надбар’яної емісії в системах метал-вакуум (в); метал-діелектрик-метал (г); метал-напівпровідник (д); струми тунелювання в системах метал-вакуум (е); метал-діелектрик-метал (є); метал-напівпровідник (ж)

Час між двома зіткненнями становить $\Delta t = \frac{\lambda}{v}$, де λ – середня довжина вільного пробігу електрона. В полі на кожний електрон провідності діятиме сила eE . В результаті протягом Δt кожний електрон набуватиме дрейфової швидкості $v_{nE} = \Delta v$, пов’язаної з діючою силою другим законом Ньютона:

$$m_n^* \frac{\Delta v}{\Delta t} = eE \text{ звідси } \Delta v = \frac{eE}{m_n^*} \Delta t.$$

Підставляючи значення Δt , одержимо:

$$v_{nE} = \Delta v = \frac{e\lambda}{m_n^*} \Delta t. \quad (9.3)$$

Дрейфова швидкість Δv у всіх електронів скерована однаково, тому виникає результуючий струм, густина якого

$$j = en\bar{v}_{nE}, \quad (9.4)$$

де \bar{v}_{nE} – середня швидкість дрейфу, що дорівнює половині швидкості v_{nE} , оскільки рух між зіткненнями приймається рівноприскореним.

Підставляючи в (9.4) половину дрейфової швидкості з виразу (9.3), одержимо:

$$j = en \left(\frac{1}{2} \frac{e\lambda}{m_n^* v} \right) \epsilon, \quad (9.5)$$

де величина $en \left(\frac{1}{2} \frac{e\lambda}{m_n^* v} \right) \epsilon = en\mu_n = \sigma$ являє собою питому провідність.

У результаті вираз (9.5) набуває вигляду:

$$j = \sigma \epsilon,$$

тобто густина дрейфового струму пропорційна напруженості електричного поля. Дрейфовий струм у моделі вільних електронів (рис. 9.4, а) визначається законом Ома.

Струми тунелювання. Якщо відстань між зернами півки лежить в межах 1–5 нм, то для типового значення роботи виходу від 2...6 еВ за температур, не вищих від 300 К, переважаючим механізмом перенесення буде тунелювання.

Нагадаємо, що тунелювання (тунельний ефект) – подолання мікрочастинкою потенціального бар'єра, якщо повна енергія мікрочастинки менша за його висоту бар'єра. При тунелюванні повна енергія електронів не змінюється, а носії заряду проходять через потенціальний бар'єр, а не над ним, що є принциповою відмінністю тунельного струму від надбар'єрної емісії (рис. 9.4, в, е). Коли електрон переходить з одного зерна на інше, його енергія залишається незмінною (електрон переходить з енергетичного рівня першого зерна на енергетичний рівень другого, розміщений на тій самій висоті). Такий перехід можливий, якщо в зернах є вільні енергетичні рівні з відповідною енергією і, крім того, в одному із зерен на цих рівнях є електрони (рис. 9.5, а). За відсутності електричного поля кількість електронів, які переходять з одного зерна в інше, однакова, і напрямленого потоку електронів немає. При дії на систему електричного поля енергетичні рівні зерен зсуваються (рис. 9.5, б). Рівень Фермі першого зерна зміщується відносно рівня Фермі другого на величину $E = qU$, де U – прикладена напруга. Отже, навпроти заповнених рівнів першого зерна виявляться порожні рівні другого зерна. Електрони почнуть перехо-

дити з першого зерна в друге. З'явиться електричний струм, густина якого буде пропорційна до кількості електронів, що переходять. Для малих полів тунельний струм лінійно залежить від напруженості поля. Для сильних полів $E = qU \gg E_{F1} + \varepsilon E_F$ струм експоненційно залежить від величини, оберненої до діючого поля. Слід відзначити, що тунельний струм квадратично залежить від температури.

У дуже тонких металевих плівках дискретної структури може існувати ще один тунельний механізм перенесення носіїв – так зване активоване тунелювання: носії заряду, термічно збуджені над електростатичним потенціальним бар'єром, тунелюють від однієї нейтральної частинки до іншої. У малих полях провідність, що визначається цим механізмом, описується законом Ома та експоненційно залежить від оберненої температури, розмірів зерен та відстані між ними. В області сильних полів відбувається відхилення від закону Ома, яке значно залежить від температури і пропорційне $const\sqrt{\varepsilon}$.

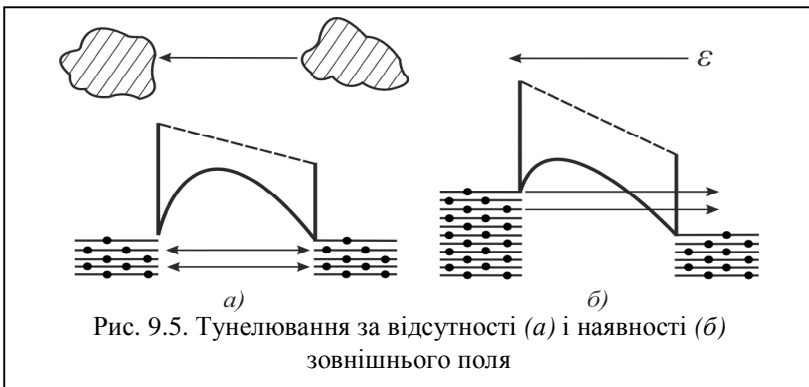


Рис. 9.5. Тунелювання за відсутності (а) і наявності (б) зовнішнього поля

Розглянуті механізми стосувались перенесення носіїв через вільний простір між зернами. Однак висота потенціального бар'єра при тунелюванні через вакуум близька до роботи виходу металу, а при тунелюванні через діелектрик вона набагато менша і дорівнює різниці робіт виходу металу та електронної спорідненості діелектрика. Зниження висоти бар'єру підвищує ймовірність тунелювання. Крім того, внаслідок великої діелектричної проникності підшарку, енергія активації менша, ніж у вакуумі, і тунельна провідність через підшарок здійснюється або прямим тунелюванням, або тунелюванням через стабільні енергетичні домішкові стани та пастки. Тунелювання електронів з металу у вакуум називається автоелектронною емісією. Залежність густини струму від напруженості поля в області малих полів і за ни-

зьких температур можна описати співвідношенням:

$$j \sim \varepsilon^2 \exp\left(-\frac{b}{\varepsilon}\right).$$

Порівнюючи вирази (9.5) і це співвідношення, можна зробити висновок, що струм автоелектронної емісії залежить від напруженості поля так само, як струм термоелектронної емісії від температури. За високих температур струмом термоелектронної емісії нехтувати не можна.

Важливим фактором, що визначає ймовірність проходження через потенціальний бар'єр, є коефіцієнт прозорості бар'єра. Його можна подати також як відношення потоку частинок, що пройшли через бар'єр, до потоку частинок, що попадають на нього.

На рис. 9.4, *e* наведено модель тунелювання з електронів металу у вакуум крізь гострокутний потенціальний бар'єр, що утворюється за наявності над поверхнею тіла досить великого електричного поля. У цьому випадку товщина бар'єра буде зменшуватися зі зростанням напруги поля, а його прозорість – збільшуватися, в результаті виникне струм тунельної емісії. Тунелювання електронів з металу до вакууму називається автоелектронною емісією. Прозорість потенціального бар'єра та густину струму автоелектронної емісії можна визначити, зробивши такі припущення:

1) стан системи описується моделлю вільних електронів у потенціальній ямі;

2) температура емітера $T = 0$ К.

У цьому випадку залежність коефіцієнта прозорості бар'єра від енергії електрона $A_{\bar{a}}$ і напруженості поля ε має вигляд:

$$D(E_e, \varepsilon) \sim \exp\left[\frac{\beta(E_e)^{3/2}}{e\varepsilon}\right], \quad (9.6.)$$

де β – константа, що залежить від ефективної маси.

Залежність густини струму від напруженості поля у випадку не дуже сильних полів та невисоких температур, коли струмом термоелектронної емісії можна знехтувати, описується співвідношенням:

$$j_{\text{тун}} \sim e^2 \exp\left(-\frac{b}{e}\right) \quad (9.7)$$

Порівнюючи вирази (9.5) і (9.6), видно, що струм автоелектронної емісії залежить від напруженості поля так само, як струм термоелектронної емісії від температури.

На рис. 9.4, *e* зображено модель тунелювання електронів у сис-

темі метал-тонкий діелектрик-метал. Потенціальний бар'єр, створений діелектриком, у першому наближенні має трапецієподібну форму (ламанна крива 1). З урахуванням сил електричного зображення форма потенціального бар'єра апроксимується параболою (крива 2). Прикладання зовнішньої напруги зміщує рівень Фермі на величину eU і в системі виникає результуючий тунельний струм (рис. 9.4, ϵ). Залежність тунельного струму від прикладеної напруги з урахуванням сил електричного зображення має вигляд:

$$j_{\delta \delta i} = \exp(\beta_1 U - \beta_2 U^2) [1 - \exp(-\beta_3 U)], \quad (9.8)$$

де $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ – сталі, що не залежать від напруги і визначаються параметрами системи $\Delta\Phi_1, \Delta\Phi_2, d$.

В області малих напруг експоненти у виразі (9.7) можна розкласти в ряд. Обмежившись першими членами розкладу, одержимо:

$$j_{\delta \delta i} \sim U,$$

тобто в області малих напруг залежність тунельного струму від напруги лінійна.

На рис. 9.4, ж наведено модель тунелювання електронів крізь гострокутний потенціальний бар'єр у системі метал-напівпровідник. Для такої моделі тунельний струм описується виразом:

$$I_{\delta \delta i} = I'_s \exp\left(-\frac{b}{\epsilon}\right), \quad (9.9)$$

де I' – струм, що залежить від ϵ , – енергії, що залежної від прикладеної напруги, та E_0 – енергії, що залежить від рівня легування напівпровідника та ефективної маси електронів у напівпровіднику.

Тунельний струм, що визначається виразом (9.9), переважає в області низьких температур. З підвищенням температури до нього буде додаватися струм надбар'єрної емісії.

Струми, обмежені об'ємним зарядом. В ідеальному діелектрику практично відсутні вільні носії заряду, і цим він нагадує вакуумний проміжок. Тому провідністю плівкового діелектрика або високоомного напівпровідника можна керувати інжектуючи в нього носії заряду. Характерними особливостями тонкопліткових діелектричних і високоомних напівпровідникових структур є:

- 1) величезна кількість дефектів, на яких розсіюються інжектовані носії заряду;
- 2) можливість захоплення носіїв заряду певними центрами захоплення (пастками), енергетичні рівні яких розміщені в забороненій зоні.

Вплив цих двох факторів визначає характер струмопроходження в реальному діелектрику.

Важливо підкреслити, що розсіювання та захоплення носіїв заряду в принципі не є перешкодою для проходження через діелектрик струмів великої густини.

Розглянемо спочатку струмопроходження в діелектрику, в якому не має пасток. Різниця ВАХ у вакуумі та діелектрику, що не містить пасток, при однаковій товщині міжелектродного проміжку d визначається різницею відношень λ/d , де D – довжина вільного пробігу носіїв заряду ($\lambda/d \gg 1$ у вакуумі, $\lambda/d \ll 1$ у діелектрику).

Порівнюючи середні дрейфові швидкості у вакуумі та діелектрику, одержимо:

$$\bar{v}_B = \sqrt{\frac{2e}{m}} U \sim U^{1/2}; \bar{v}_A = \mu_m U = \mu_m \frac{U}{d} \sim \frac{U}{d}. \quad (9.10)$$

Тоді

$$I = \frac{CU\bar{v}}{d} \sim \frac{U\bar{v}}{d^2} \sim \frac{U^{3/2}}{d^2} \text{ – для вакууму при } \bar{v}_B \sim U^{1/2};$$

$$I = \frac{CU\bar{v}}{d} \sim \frac{U\bar{v}}{d^2} \sim \frac{U^2}{d^3} \text{ – для діелектрика при } \bar{v}_A \sim U^{1/2}.$$

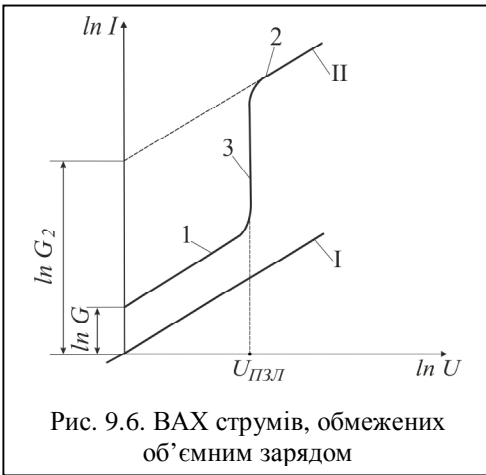


Рис. 9.6. ВАХ струмів, обмежених об'ємним зарядом

Залежність є законом степеня «три других», який визначає струм у вакуумі, обмежений об'ємним зарядом. Залежність виражає закон Чайльда, що характеризує струм інжекттованих носіїв заряду в діелектрику, який не має пасток (пряма на рис. 9.6).

ВАХ у діелектрику з пастками схематично зображено на рис. 9.6 (крива II). Характер ВАХ можна якісно пояснити так.

На кривій II напрузі $U_{i\epsilon\epsilon}$ відповідає стан діелектрика при повністю заповнених інжекттованими носіями пастках. При низьких напругах, що задовольняють умову $U < U_{i\epsilon\epsilon}$ (область 1 на кривій II), інжекттовані носії заряду сильно захоплюються пастками. В цьому випадку струм обмежується об'ємним зарядом на пастках і з точністю до сталого множника збігається із законом Чайльда:

$$I \sim G_1 \frac{U^2}{d^3}. \quad (9.11)$$

За високих напруг, що задовольняють умову $U \gg U_{плз}$ (область 2 на кривій I), пастки повністю заповнені і всі інжектовані носії беруть участь у формуванні струму. При цьому об'ємний заряд носіїв на пастках можна вважати мізерно малим порівняно з об'ємним зарядом інжектованих носіїв. Тому струм обмежується об'ємним зарядом інжектованих носіїв і також з точністю до сталого множника збігається із законом Чайльда:

$$I \sim G_2 \frac{U^2}{d^3}. \quad (9.12)$$

У перехідній області 3 спостерігається різка залежність $I(U)$:

$$I \sim U^n, \quad (9.13)$$

де $n=3 \div 10$ і залежить від глибини залягання та концентрації пасток.

Різка зміна струму в перехідній області пояснюється тим, що заповнення пасток відбувається відповідно до розподілу Фермі-Дірака, що має різко виражений ступінчастий характер. Тому перехід від одних умов струмопроходження (крива 1) до інших (крива 2) також відбувається різко.

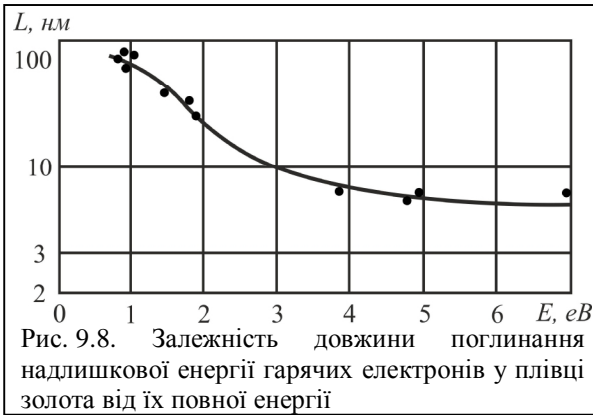


Рис. 9.7. Ілюстрація переходу діелектрика зі стану з частково заповненими пастками у стан з повністю заповненими пастками

Дійсно, з рис. 9.7 видно, що за невеликої зміни напруги на величину ΔU квазірівень Фермі E'_{Fn} переходить з положення, що відповідає частковому заповненню пасток, в положення E''_{Fn} , при якому ймовірність заповнення пасток електронами дорівнюватиме одиниці, оскільки крива

розміщується при цьому вище рівня пасток E_n .

Проходження гарячих електронів крізь тонкі металеві плівки. Під «гарячими» розуміють електрони, енергія яких значно перевищує середню енергію рівноважних носіїв заряду. Еквівалентна температура таких електронів значно більша від температури кристала. Інкеровані в кристал гарячі електрони активно розсіюються на



електрони, значно менша від довжини їх вільного пробігу, практично всі гарячі електрони пройдуть крізь плівку. Довжина вільного пробігу гарячих електронів залежить від їх енергії. На рис. 9.8 як приклад наведено експериментальну залежність довжини поглинання надлишкової енергії гарячих електронів у плівці золота від їх повної енергії. Довжина поглинання є шляхом, на якому електрон втрачає свою енергію і стає рівноважним. З рис. 9.8 видно, що довжина поглинання зменшується зі зростанням енергії електронів.

Інжекцію гарячих електронів у тонку металеву плівку можна здійснити на основі тунельного ефекту або ефекту Шоттки, а також з діелектрика в режимі струмів, обмежених об'ємних зарядів.

Розмірні ефекти в тонких плівках. Розмірні ефекти – це явища в твердих тілах, що спостерігаються за умов, коли розміри досліджуваного зразка l порівняні з однією з характерних довжин – довжиною вільного пробігу λ , довжиною хвилі електрона, дифузійною довжиною L_n , L_p тощо. Розрізняють класичні та квантові розмірні ефекти.

Класичні розмірні ефекти спостерігаються в поведінці статичної електропровідності тонких плівок та дротів, товщина d яких порівняна з довжиною вільного пробігу електронів. При зменшенні товщини плівки питома провідність σ монотонно зменшується, що зумовлюється додатковим розсіюванням заряду на поверхні зразка.

Відношення питомої провідності σ тонкої плівки до питомої провідності σ_0 масивного зразка описується залежністю:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{3}{4} d \left(\ln \frac{1}{d} + 0,424 \right). \quad (9.14)$$

Величина σ істотно залежить від характеру розсіювання носіїв

коливаннях гра-
тки, дефектах
реальної струк-
тури тощо. У
результаті роз-
сіювання гарячі
електрони втра-
чають свою
енергію і пере-
ходять у рівно-
важний стан.

Якщо
товщина плівки,
в яку інжектую-
ються гарячі

заряду на поверхні.

Розрізняють дзеркальне та дифузне розсіювання носіїв заряду (рис. 9.9, а, б).

У зовнішньому магнітному полі класичні розмірні ефекти можуть виникати, коли товщина півки d порівняна з розмірами орбіти D електронів провідності у магнітному полі H , оскільки залежно від зна-



чення напруженості поля H діаметр орбіти може вкладатися або не вкладатися на зразку. В останньому випадку розмірні ефекти проявляються у вигляді осциляцій провідності в магнітному полі (рис. 9.9, в, г). При цьому електрони будуть рухатися вздовж поверхні зрива стрибками, періодично зазнаючи дзеркального відбивання.

При співвимірності товщини півки з ефективною довжиною хвилі носіїв заряду спостерігаються квантові розмірні ефекти. Ці ефекти пов'язані з дискретністю складових енергетичного спектра електронів у півці в напрямку її товщини. У першому наближенні спектр енергії електрона виражається формулою:

$$E = \frac{n^2}{2m^*} \left(\frac{\pi n^2}{d^2} + k_y^2 + k_z^2 \right), \quad (9.15)$$

де n – натуральний ряд чисел; m^* – ефективна маса електрона; k_y , k_z – значення хвильового вектора.

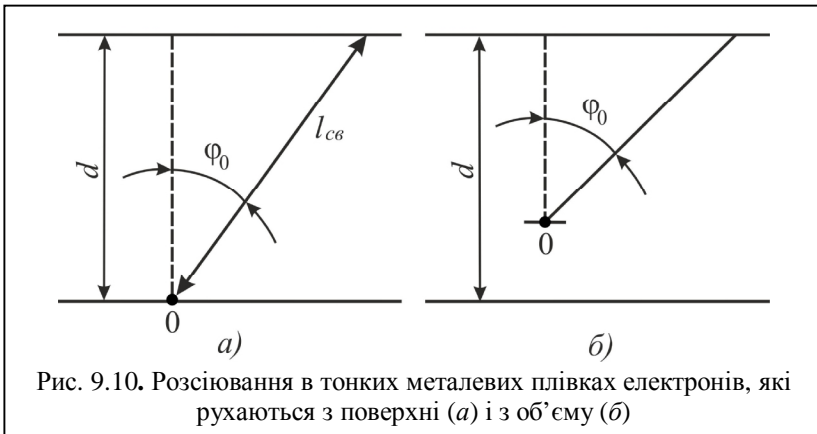
Одним з проявів квантових розмірних ефектів є резонансне тунелювання електронів крізь тонку діелектричну плівку в системі напівпровідник-діелектрик-напівпровідник (рис. 9.9, *д*).

Суцільні металеві плівки. Провідність масивного металу пропорційна довжині вільного пробігу:

$$\sigma = \frac{e^2 n l_e}{2 m v}. \quad (9.16)$$

Якщо товщина металевої плівки стає порівняною за величиною з довжиною вільного пробігу, межі плівки починають геометрично обмежувати рух електронів і ефективну довжину вільного пробігу.

Розглянемо плівку, товщина якої $d < l_e$ (рис. 9.10, *а*). У точці 0



електрони починають свій шлях, і напрямки їх руху рівномірно розподілені в півсфері. Електрони, що летять під кутом $\varphi \geq \varphi_0$, розповсюджуються на відстань $x \geq l_e$, а електрони, що летять під кутом $\varphi < \varphi_0$, – на відстань $x < l_e$, оскільки товщина плівки менша від довжини вільного пробігу. Можна показати, що рух електронів у такій плівці буде характеризуватися деякою середньою ефективною довжиною вільного пробігу, яка дорівнює:

$$l_{\text{ef}} = d \left[1 + \ln \frac{l_e}{d} \right]. \quad (9.17)$$

Підставляючи цей вираз у (9.16), одержуємо:

$$\sigma_{\text{те}} = \frac{1}{2} \frac{q^2 n}{m v} d \left(1 + \ln \frac{l_e}{d} \right). \quad (9.18)$$

Звичайно провідність тонкої плівки порівнюють з провідністю

масивного металу використовуючи відношення:

$$\frac{\sigma_{i\bar{e}}}{\sigma} = \frac{d}{l_{\bar{a}}} \left(1 + \ln \frac{l_{\bar{a}}}{d} \right). \quad (9.19)$$

Необхідно відзначити, що при виведенні (9.5) припускалось, що електрони розсіюються лише на поверхні плівки. Насправді рух електронів у тонких плівках значно складніший. Розсіювання відбувається внаслідок співударів не тільки з поверхнею плівки, але й з іншими частинками. На рис. 9.10, б це показано тим, що електрон починає свій рух не від поверхні плівки, а від деякої точки 0, розміщеної всередині плівки. Якщо врахувати взаємодію електрона з іншими частинками, то середня довжина вільного пробігу ще більше зменшується. Таке уточнення картини призводить і до уточнення виразу (9.19). Для товстих плівок:

$$\frac{\sigma_{i\bar{e}}}{\sigma} \approx \left(1 + \frac{3d}{8l_{\bar{a}}} \right)^{-1}. \quad (9.20)$$

Цей вираз іноді називають формулою Нордгейма. Для тонких плівок $\left(\frac{d}{l_{\bar{a}}} < 1 \right)$:

$$\frac{\sigma_{i\bar{e}}}{\sigma} = \frac{4l_{\bar{a}}}{3d} \left(0,423 + \ln \frac{l_{\bar{a}}}{d} \right). \quad (9.21)$$

Для дуже тонких плівок $\left(\frac{d}{l_{\bar{e}}} \ll 1 \right)$ цей вираз спрощується:

$$\frac{\sigma_{i\bar{e}}}{\sigma} = \frac{4}{3} \frac{l_{\bar{a}}}{d \ln \left(\frac{l_{\bar{a}}}{d} \right)}. \quad (9.22)$$

Наведені вирази одержані без урахування того, що частина електронів може дзеркально відбиватися поверхнею. Однак урахування дзеркальності вносить лише незначну поправку в наведені вирази, і тому співвідношення (9.19)–(9.22) придатні для практичних розрахунків.

Напівпровідникові плівки. На провідність напівпровідникових плівок істотно впливають явища перенесення поблизу поверхні плівок. Особливо сильно вони впливають на провідність плівок завтовшки до 1 мкм при концентрації до 10^{18} см^{-3} . Це пояснюється тим, що при проходженні струму через тонкий зразок носії розсіюються не лише в об'ємі, але й на поверхні, завдяки чому ефективна рухливість їх стає меншою від об'ємної. Це проявляється як розмірний ефект провід-

ності, аналогічний розглянутим розмірним ефектам у металевих плівках. Аналіз розмірних ефектів у напівпровідниках проводиться дещо інакше, ніж у металах, внаслідок виникнення нової особливості, зумовленої наявністю приповерхневого просторового заряду.

Задля простоти будемо розглядати лише невідроджені напівпровідники. Нехай існує тонка плівка, товщина якої співвимірна з довжиною вільного пробігу носіїв. Будемо вважати, що енергетичні зони не мають викривлень до самої поверхні, а концентрація електронів однорідна у всьому зразку і дорівнює концентрації електронів у масивному зразку. Для врахування поверхневої рухливості введемо середній час між зіткненнями τ_s , за аналогією з часом релаксації, який характеризує розсіювання в об'ємі τ_v . Припустимо, що процеси на поверхні і в об'ємі відбуваються незалежно (адитивні). Тоді середній час релаксації в тонкій плівці:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_v} \quad (9.23)$$

Величину τ_s можна оцінити як відношення середньої відстані носіїв від поверхні x до середньої швидкості v_x вздовж нормалі до поверхні:

$$\tau_s = \frac{x}{v_x} = \frac{x}{l} \tau_v = \xi \tau_v. \quad (9.24)$$

де $l = \tau_v v_x$ – середня довжина вільного пробігу в об'ємі. Середня рухливість носіїв у плівці за аналогією з відповідним виразом для об'ємної рухливості визначається співвідношенням:

$$\mu_{ie} = \frac{e\tau_s}{m^*}. \quad (9.25)$$

Підставивши (9.23) і (9.24) в (9.25), одержимо:

$$\mu_{ie} = \frac{\mu_v}{1 + \frac{1}{\xi}}, \quad (9.26)$$

звідки видно, що рухливість у плівці збільшується зі збільшенням товщини плівки, наближаючись при $\xi \gg 1$ до об'ємної рухливості μ_v .

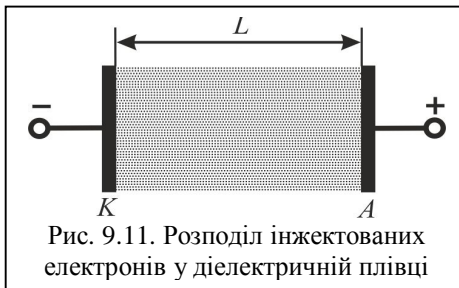
Строго кажучи, співвідношення (9.26) справедливе лише, коли товщина плівки менша від довжини Дебая. У товстих плівках процеси перенесення визначаються ефектами, зумовленими наявністю приповерхневого просторового заряду.

Діелектричні плівки. За нормальних температур концентрація вільних носіїв в діелектриках незначна, і провідність, що визначається ними, мізерно мала. Провідність тонких діелектричних плівок може

бути значно збільшена за рахунок інжекції в них носіїв заряду з контактів. Якщо плівка досить тонка, то основну роль у процесах, що визначають електропровідність, відіграють явища на межі з металевим електродом (тунельний ефект і надбар'єрна емісія). У цьому випадку говорять про струми, обмежені інжекцією. У цих плівках сильний вплив на проходження носіїв заряду мають процеси в об'ємі самої плівки, що містить значну кількість дефектів та домішок, на яких відбувається розсіювання інжекттованих носіїв. Інжекттовані носії можуть захоплюватися пастками, розміщеними в забороненій зоні, а відтак утворювати нерухомий просторовий заряд і не брати участі у струмі. Провідність визначається лише інжекттованими носіями, що не захоплені пастками. Ці носії також створюють просторовий заряд.

Закономірності проходження струму через такі плівки визначаються нерухомим просторовим зарядом і просторовим зарядом вільних носіїв, тому говорять про струми, обмежені просторовим зарядом.

Розглянемо з якісного боку вольт-амперну характеристику діелектричної плівки, розташованої між двома металевими електродами (рис. 9.11). Припустимо спочатку, що діелектрик ідеальний, тобто в ньому немає ні дефектів, ні вільних носіїв заряду. Всі інжекттовані катодом електрони залишаються вільними, містяться в зоні провідності і



беруть участь у провідності. Густина струму можна написати у вигляді:

$$j = \rho v \quad (9.27)$$

де ρ – середня густина інжекттованого заряду; v – середня дрейфова швидкість електрона; Q – повний інжекттований заряд між катодом і анодом, що припадає на одиницю площі $Q = \rho L$; t – час пробігу вільного електрона від катода до анода:

$$t = \frac{L}{v}, \quad (9.28)$$

де L – відстань між катодом і анодом.

Для визначення вольт-амперної характеристики необхідно встановити зв'язок величин Q або t з прикладеною напругою U . Розглянемо спочатку величину Q .

Структура, наведена на рис. 9.11, нагадує плоский конденсатор. Ємність такого конденсатора при одиничній площі пластин

$C_0 = \epsilon\epsilon_0/L$, а заряд $Q = C_0U$. Розглянутий випадок відрізняється тим, що катод інjektує заряд, нерівномірно розподілений в діелектрику. Більша частина електронів міститься поблизу катода (рис. 9.11). Тому середня відстань інjektованого заряду від анода перевищить величину $L/2$, однак залишиться меншою від L -граничної відстані, що відповідає повній відсутності інjektції. Відповідно до цього ємність розглянутої структури C не буде дорівнювати ємності плоского конденсатора, а буде лежати в межах $C_0 < C < 2C_0$. Оскільки йдеться про якісну оцінку, можна записати:

$$Q = C_0U = \frac{\epsilon_0\epsilon}{L}U.$$

Враховуючи (9.27) і (9.28), одержимо:

$$j = \frac{C_0vU}{L} = \frac{\epsilon_0\epsilon vU^2}{L^2}. \quad (9.29)$$

Взаємодія дрейфуючих у прикладеному електричному полі електронів з тепловими коливанням ґратки призводить до того, що дрейфова швидкість і час пробігу будуть пропорційні напруженості поля:

$$v = \mu E = \mu \frac{U}{L}; t = \frac{L^2}{\mu U}. \quad (9.30)$$

Підставляючи це в (9.29), одержимо вольт-амперну характеристику:

$$j \approx \epsilon_0\epsilon\mu \frac{U^2}{L^2}. \quad (9.31)$$

Необхідно відзначити, що одержаний вираз визначає максимальний струм, який може проходити через діелектрик при заданій відстані між катодом і анодом. Залежність виражає закон Чайльда, що характеризує струм інjektованих носіїв заряду в діелектрику без пас-ток.

Якщо в діелектрику існує деяка концентрація вільних електронів n_0 , які виникли в результаті термогенерації, то при малих напругах

буде виконуватися закон Ома $j = \frac{en_0\mu U}{L}$, відхилень від якого не вини-

кає, поки середня концентрація інjektованих вільних електронів не зрівняється з концентрацією n_0 , тобто поки заряд нерівноважних інjektованих носіїв $Q = CU$ не дорівнюватиме заряду нейтралізованих

власних носіїв $Q = \frac{en_0}{L}$. За цих умов можна визначити напругу $U_{кр}$,

при якій починається перехід від закону Ома до квадратичного закону:

$$qn_0L = Q = CU_{кр} \approx \frac{\epsilon_0 \epsilon}{L} U_{кр}. \quad (9.32)$$

Звідси маємо $U_{кр} \approx \frac{en_0L^2}{\epsilon_0 \epsilon}$. Підставляючи цей вираз у (9.29),

одержуємо час пролітання електронів між катодом і анодом при цій напрузі $t \approx \frac{L^2}{\mu U_{кр}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{L} U_{кр}$. Отже, концентрація інжекттованих не-

рівноважних електронів починає переважати над концентрацією термічно збуджених, коли час пролітання перших стає, таким, який дорівнює часу діелектричної релаксації.

Отже, вольт-амперна характеристика буде лінійною до напруги $U_{кр}$, а при напругах, більших $U_{кр}$, буде описуватися квадратичним законом (рис. 9.12, лінії 1 2).



Рис. 9.12. ВАХ струмів, обмежених просторовим зарядом

У реальному діелектрику існує велика концентрація дефектів і домішок, як можуть виконувати роль пасток захоплення. Захоплені пастками електрони не беруть участі в перенесенні струму, тому струм, що проходить через плівку, буде меншим, ніж визначений зі співвідношення (9.31). Однак він також буде описуватися квадратичним законом $j_2 = aj_1, a < 1$

(крива 3 на рис. 9.12). При напрузі U_3 пастки заповнюються повністю, струм різко зростає та змінюється за законом (9.31). Вольт-амперна характеристика набуває вигляду, зображеного грубою лінією на рис. 9.12.

Різке зростання струму можна описати залежністю $J \sim U^n$, де $n = 3-10$ і залежить від глибини залягання та концентрації пасток.

Таке зростання можна пояснити тим, що заповнення пасток відбувається згідно з розподілом Фермі-Дірака, що має різко виражений ступінчастий характер.

Слід відзначити, що в розглянутому випадку враховувались лише електрони, інжектвані з катода. Струми, зумовлені інжекцією носіїв лише одного знака, називаються струмами монополярної інжекції.

У ряді випадків у напівпровідниках і діелектриках інжекція може відбуватися одночасно з двох електродів – електронів з катода та дірок з анода. У таких випадках йдеться про струми подвійної інжекції. При певних співвідношеннях між часом життя електронів і дірок, одночасно інжектованих у плівку, на вольт-амперній характеристиці можливе виникнення ділянки з від'ємним диференціальним опором.

Плівкові активні елементи. На сьогодні не створені плівкові активні елементи, параметри яких можна порівняти з біполярними, МДП- та польовими транзисторами, виготовленими на основі монокристалічних матеріалів кремнію, германію тощо. Тому плівкові активні елементи не знайшли застосування.

Розглянемо, як приклад, принцип роботи деяких плівкових активних елементів.

Діоди з резонансним тунелюванням (рис. 9.9, *д*). У тонких напівпровідникових плівках при малих концентраціях носіїв заряду заселяються лише нижні рівні зони провідності. За відсутності зовнішньої напруги дискретні рівні в зонах провідності напівпровідникових плівок збігаються (рис. 9.9, *е*).

Якщо прикладена напруга така, що eU виявляється меншим від різниці енергій другого та третього рівнів $E_2 - E_1$ (рис. 9.9, *є*), то струм через систему проходити не буде, оскільки при такому розміщенні рівнів тунелювання неможливе. Тунельний струм виникає в момент, коли прикладена напруга задовольняє умову $eU = E_2 - E_1$ (рис. 9.9, *ж*). В результаті при монотонній зміні напруги струм у плівковій системі буде змінним.

Плівкові випростовувальні діоди.

Якщо в плівковій системі метал-діелектрик-метал один з металевих електродів виконати інжектуючим, інший – неінжектуючим, то система працюватиме як випростовувальна. На рис. 9.13 наведено пряму та зворотну гілку ВАХ діода на основі In-CdS-Te. З рисунка видно, що коефіцієнт випростовування діода, що визначається як

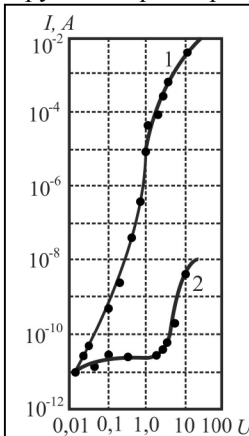
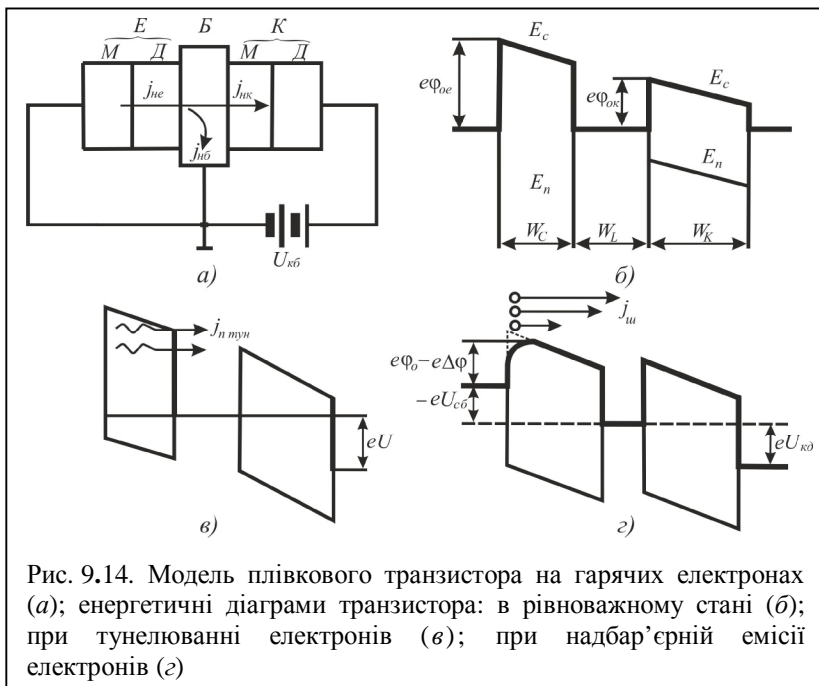


Рис. 9.13. Статична ВАХ діода на основі In-Cd-Te (пряме зміщення; зворотне зміщення)

відношення прямого струму до зворотного, може досягати 10^7 .

Суттєвими недоліками випростовувальних діодів є значне падіння напруги при прямому змищенні, мала потужність тощо.

Плівкові транзистори на гарячих електронах. На рис. 9.14, *а* наведено модель плівкового транзистора, а на рис. 9.14, *б* – його енергетичну діаграму в рівноважному стані. Принципи роботи плівкового та біполярного транзисторів аналогічні. Відмінність полягає в тому, що в плівкових транзисторах у металеву базу інjektуються основні носії заряду – гарячі електрони. Збудження гарячих електронів та інжекція їх у базу ґрунтуються на процесах тунелювання електронів крізь тонкий діелектрик емітера (рис. 9.14, *в*), на емісії Шоттки (рис. 9.14, *з*) тощо. У плівкових транзисторах для зменшення поглинання інжекттованих електронів товщина бази не перевищує 0,01–0,02 мкм. При такій малій товщині бази плівковий транзистор має потенційно кращі НВЧ-характеристики порівняно з біполярним транзистором,



однак технологія виготовлення його значно складніша.

9.4. Внутрішнє напруження в плівках і покриттях

Процес виготовлення плівок і покриттів на твердих підкладках, а також процеси поєднання твердих тіл за допомогою різних адгезивів (склеювання, пайка, плавлення з використанням евтектик і т. д.) супроводжується як правило, виникненням у плівках і підкладках а також в адгезійних шарах внутрішніх напружень які можуть різко послабити міцність системи, що утворюється, змінити властивості самих плівок, а в ряді випадків призводить до їх розтріскування і розшарування. Інколи це відбувається в процесі виготовлення плівкових структур, і тоді необхідна зміна технологічного процесу їх отримання, але у більшості випадків проблеми, пов'язані з існуванням внутрішніх напружень в плівкових та інших структурах, проявляються в основному під час експлуатації. Основними причинами виникнення внутрішніх напружень є зміна об'єму плівок при їх формуванні, відмінні коефіцієнти термічного розширення (КТР) матеріалу плівки та підкладки, а також різні параметри типу ґраток плівки і підкладки. У зв'язку з цим розрізняють усадочні і термічні внутрішні напруження і напруження невідповідності.

Усадочні внутрішні напруження. При виготовленні з неповністю затверділого полімера вільну плівку завдовжки l_0 , завширшки b_0 і завтовшки h_0 . Після повного затвердіння розміри плівки змінюються і дорівнюють відповідно l, b, h . Плівка лінійно усаджується:

$$\varepsilon_{\text{сш}} = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{\Delta b}{b_0} = \frac{\Delta h}{h_0}, \quad (9.33)$$

де $\Delta l = l_0 - l$; $\Delta b = b_0 - b$; $\Delta h = h_0 - h$.

Причина усадки плівки може бути різною: вона може виникати внаслідок випаровування розчинника з плівки, перебігу в ній реакції полімеризації, утворення надмолекулярних структур тощо. Під час експлуатації плівки усадка може з'явитися внаслідок деструкції полімера, випаровування пластифікатора, поглинання вологи та інших факторів.

Тепер уявимо собі, що тільки-но виготовлена не повністю затверділа плівка з розмірами l_0, b_0, h_0 нанесена на жорстку підкладку і між ними виник міцний адгезійний зв'язок. При затвердінні такої плівки лише один її розмір – товщина h може змінюватися вільно; довжина і ширина змінюватися не можуть, оскільки цьому перешкоджає адгезійний зв'язок з підкладкою. Тому під час усадки (зменшення об'єму при затвердінні) плівка виявиться розтягнутою в на-

прямку своєї довжини і ширини в l_{yc} разів. Таку плівку можна прирівняти до гумової смужки з розмірами l , b , розтягнутої до розмірів l_0

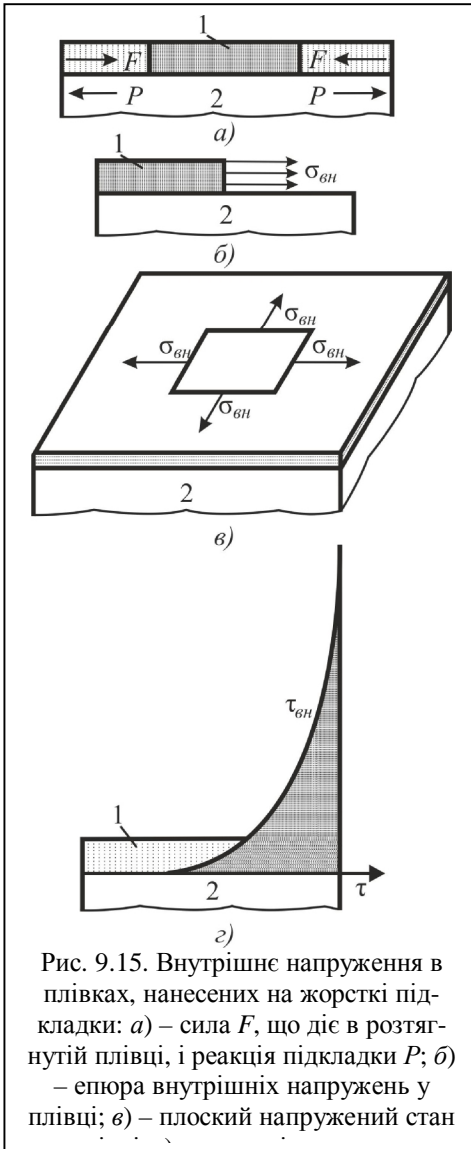


Рис. 9.15. Внутрішні напруження в плівках, нанесених на жорсткій підкладці: а) – сила F , що діє в розтягнутій плівці, і реакція підкладки P ; б) – епюра внутрішніх напружень у плівці; в) – плоский напружений стан

та b_0 і наклеєної в розтягнутому стані на підкладку, яка перешкоджає її скороченню.

Розтягнута плівка намагається скоротитися з силою F , яка врівноважується реакцією підкладки P (рис. 9.15, а). Сила F , що поділена на площу поперечного перерізу плівки $S_{i\bar{e}} = bh$, є нормальним внутрішнім напруженням σ_{vn} , що діє в плівці:

$$\sigma'_{\bar{a}i} = \frac{F}{S_{i\bar{e}}} = \frac{F}{b \cdot h}. \quad (9.34)$$

На рис. 9.15, б зображено епюри цих напружень для найпростішого випадку, коли величина σ_{vn} по товщині плівки залишається незмінною.

Сформована плівка є розтягнутою як в напрямку своєї довжини, так і ширини (рис. 9.15, в). Таке напруження називається плоским. У простішому випадку для ізотропних плівок

$$\sigma'_{\bar{a}i} = \sigma''_{\bar{a}i} = \sigma_{\bar{a}i}.$$

Нормальні напруження σ_{vn} які діють в перерізі плівки, створюються дотичними напруженнями τ_{vn} на її краях, що прагнуть

відокремити плівку від підкладки (рис. 9.15, з). Розподіл цих напружень досить нерівномірний: вони досягають максимального значення безпосередньо біля краю покриття і швидко спадають поблизу цього краю, проникаючи на глибину порядку товщини покриття. Таке напруження виникає на краях тріщин, подряпин та інших порушень покриттів, і причиною їх відшарувань від підкладки.

Якщо вважати, що усадка плівки, тобто її відносна деформація ϵ_{yc} призводить тільки до її пружного розтягування, то величину внутрішніх напружень у плівці можна розрахувати за законом Гука:

$$\sigma_{вн} = \frac{E_0 \epsilon_{yc}}{1 - \mu}, \quad (9.35)$$

де E_0 – модуль пружності; μ – коефіцієнт Пуассона плівки; знаменник $(1 - \mu)$ враховує той факт, що плівка при розтягуванні скорочується по товщині.

Насправді в ряді випадків під час формування плівок можуть перебігати релаксаційні процеси, що тією чи іншою мірою зменшують внутрішнє напруження. Тому їх величина може виявитись меншою, ніж визначена за формулою (9.35).

Термічні внутрішні напруження. Термічні напруження виникають зв'язку з різницею коефіцієнтів термічного розширення матеріалів плівки і підкладки. Ці напруження виникають у всіх випадках, коли температура експлуатації плівкових структур відрізняється від температури, при якій відбувалося формування плівки на підкладці. Для кількісного опису термічних напружень можна використати формулу (9.35), виразивши в ній усадку через коефіцієнти термічно розширення плівки α_{pi} і підкладки α_n :

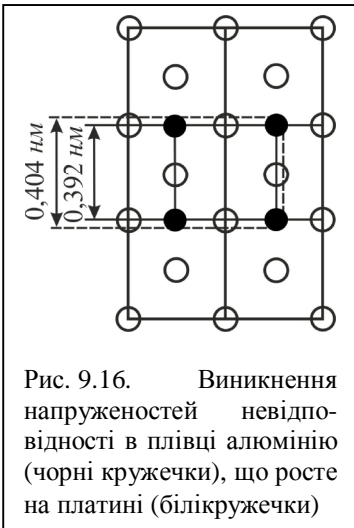
$$\epsilon_{yc} = (\alpha_{pi} - \alpha_n) \Delta T, \quad (9.36)$$

де ΔT – зміна температури системи плівка-підкладка, що викликає появу відносної деформації плівки ϵ_{yc} . Підставивши ϵ_{yc} з (9.36) в (9.35), отримаємо:

$$\sigma_{вн} = \frac{(\alpha_{pi} - \alpha_n) \Delta T E_0}{1 - \mu}. \quad (9.37)$$

При цьому необхідно припустити, що вся усадка призводить тільки до пружної деформації плівки, а її модуль пружності E_0 не змінюється з температурою. Насправді за високих температур у плівках може розвиватися пластичний потік що призводить до релаксації напружень. Крім того, зі зростанням температур модуль пружності плівки (особливо полімерної) може суттєво зменшуватись. Тому фактичні напруження в плівках можуть суттєво відрізнятися від гранично можливих, обчислених за формулою (9.37).

Напруження невідповідності. Припустимо, що на границі куба кристала платини, атоми якої зображені на рис. 9.16 білими кружками, з пароподібної фази осаджується алюміній.



Атоми алюмінію (чорні кружки), як правило, розміщуються в заглибленнях між чотирма атомами платини. Параметр недеформованої ґратки алюмінію $a_{Al} = 0,404$ нм, параметр ґратки платини $a_{Pt} = 0,392$ нм. Розташовуючись на поверхні платини, плівка алюмінію «приспосовується» до цієї поверхні, змінюючи параметри своєї ґратки на параметри платини. На рис. 9.16 контур недеформованої ґратки алюмінію показано штрихом. Контур «приспосованої» ґратки – неперервною лінією.

Отже, перші шари алюмінію, висаджені на поверхню пластини, будуть пружно стиснуті до ступеня деформації $\varepsilon_{деф} = (0,404 - 0,392)/0,404 = 0,03$. Внаслідок цього у них з'являються пружні

напруження стиску $\sigma_{ст} = \frac{E_{Al} \varepsilon_{деф}}{1 - \mu} = 3 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$, що мають, як бачимо,

відчутні значення.

Якби параметр ґратки осаджуваного матеріалу був менший за параметр ґратки підкладки, то плівка виявилася би розтягнутою.

У такому сильно розігнутому стані можуть бути тільки плівки з дуже малою товщиною. Починаючи з деяких товщин h_b , різних для різних плівок і підкладок, енергетично вигіднішим стає виникнення в них пластичного потоку, що призводить до зникнення пружних напружень, які для плівок значної товщини не можуть перевищувати межі текучості $\sigma_{тв}$ матеріалу плівки.

З напруженостями невідповідності доводиться зустрічатися при отриманні оксидних плівок на металах і напівпровідниках, при вирощуванні епітаксійних шарів тощо. Так, для орієнтованого вирощування плівок на монокристалічних підкладках необхідно, щоб параметр ґратки монокристала підкладки не відрізнявся від параметра ґратки матеріалу плівки більш ніж на 15%.

Однак в плівках і покриттях, нанесених на жорсткі підкладки

практично завжди виникають внутрішні напруження. Як приклад в табл. 9.1 наведено орієнтовний рівень напружень, який може формуватися в різного типу тонких шарах і покриттях. З даних цієї таблиці видно, що в ряді випадків рівень внутрішніх напружень в плівкових структурах і поверхневих шарах може бути дуже високий.

Таблиця 9.1

Орієнтовний рівень напружень

Джерело напружень	Рівень напружень, Н/м ²
Напруження, що виникають у поверхневих шарах кремнію після механічної обробки (різки, шліфування, полірування пастами)	$\approx 10^8$
Напруження у плівках нанесених термічним та вакуумним напленням	$\approx 10^8$
Напруження в металевих плівках, нанесених на жорсткі підкладки	Обмежується межею текучості плівки
Напруження в плівках нікелю та інших металах, отриманих відпалом	$\approx 10^8$

Наявність в плівках і покриттях внутрішніх напружень призводить, в першу чергу, до накопичення надлишкової вільної енергії. Тому в таких покриттях можуть прискорено перебігати процеси дифузії, старіння, рекристалізації тощо, які можуть суттєво змінити вихідні властивості плівок, що робить їх нестабільними.

Крім того, якщо внутрішні напруження $\sigma_{\text{вн}}$ виявляться вищими від межі міцності плівок σ_p , то плівки будуть розтріскуватися або під час формування, або під час випробування чи експлуатації. Тому умовою життєздатності плівок при дії нормальних внутрішніх напружень є така вимога:

$$\sigma_{\delta} > \sigma_{\text{аі}}. \quad (9.38)$$

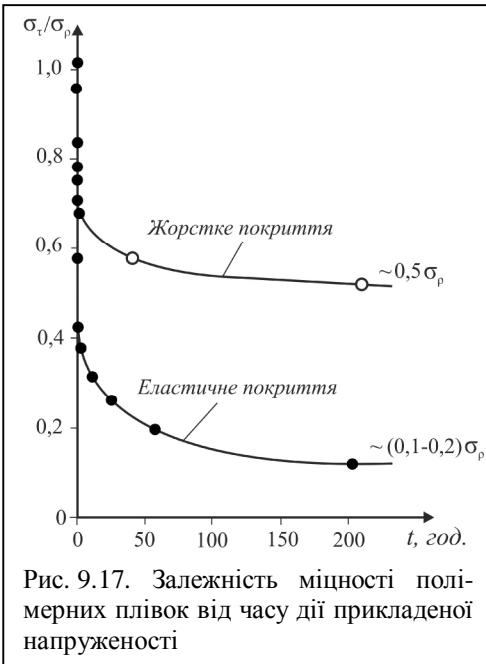
Внутрішні напруження в плівці передаються підкладці через дотичні напруження, що діють поблизу країв плівки, в місцях виникнення тріщин, на границях вікон і сходинок та в інших дефектах. Ці напруження визначається силою пружності $F = \sigma_{\text{аі}}bh$, що виникає в розтягнутій плівці, і для плівки одиначної ширини ($b = 1$) зростає пропорційно товщині плівки h . Дотичні напруження намагаються обірвати адгезійний зв'язок σ_{α} і відшарувати плівку від підкладки. Для запобі-

гання такому відшаруванню і для утримання плівки на підкладці, необхідно виконати умову:

$$\sigma_a > \sigma_{\text{вл}} \quad (9.39)$$

При міцному адгезійному зв'язку плівки з підкладкою і до-статньо високому рівні напружень можливе руйнування приповерхневого шару підкладки. Тоді плівка відокремлюється разом із цим шаром. Така картина спостерігається часто при нанесенні і відпалюванні металевих плівок з високою межею текучості на підкладки таких крихких матеріалів, як кремній германій, скло, кераміка.

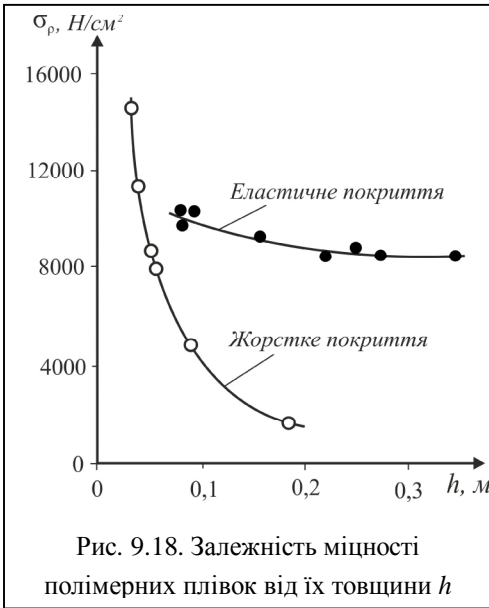
Згідно з теорією тимчасової міцності при витримуванні тіла під напруженням у ньому накопичуються дефекти,



які призводять в остаточному результаті до утворення тріщин критичних розмірів і початку стадії швидкого руйнування. Таке накопичення дефектів відбувається, наприклад, підчас термоциклювання. Крім того, можуть виникати додаткові внутрішні напруження через наявність градієнта температури поблизу однорідних областей структури. Нарешті, в таких матеріалах, як полімери, в області низьких температур зростає модуль пружності і зменшуються деформаційні властивості аж до їх переходу в крихкий стан.

Тривала міцність полімерів σ_τ може суттєво відрізнитися від короткочасної міцності σ_p вже при порівняно невеликій тривалості дії напруження. Як приклад на рис. 9.17 показано часову зміну еластичного і жорсткого полімерних покриттів. З рис. 9.17 видно, що при дії напруження протягом 200 год тривала міцність становить $\approx 0,5\sigma_p$ для жорстких плівок і $\approx (0,1-0,2)\sigma_p$ для еластичних плівок. Тому виконання умов (9.38) і (9.39) не може гарантувати великої життєздатності плівок. Така життєздатність може бути забезпечена лише у разі вико-

нання таких вимог:



зображує залежність розривної (σ_p) і тривалої (σ_τ) міцності від товщини плівок h .



$$\sigma_\tau > \sigma_{вн}, \sigma_{ат} > \sigma_{вн}. \quad (9.40)$$

де $\sigma_{ат}$ – тривала міцність адгезійного зв'язку покриття з підкладкою.

Міцність суттєво залежить від розміру випробуваних зразків, збільшуючись зі зменшенням розмірів. На рис. 9.18 зображено залежність розривної міцності σ_p плівок із жорсткого та еластичного полімерів від їх товщини.

При зменшенні товщини жорстких плівок від 150 до 25 мкм їх міцність зростає приблизно в 4 рази. На рис. 9.19 наведено схему, що

Припустимо, що в таких плівках створені напруження $\sigma_{вн}$, які не залежать від товщини плівок. Результат дії таких напружень на плівки різної товщини суттєво відрізняється. Для тонких плівок завтовшки $h < h_1$ (область I)

$\sigma_{вн} < \sigma_p$ та $\sigma_{вн} < \sigma_\tau$, тому такі плівки будуть не тільки короткочасно, але і тривало життєздатними. Для плівок,

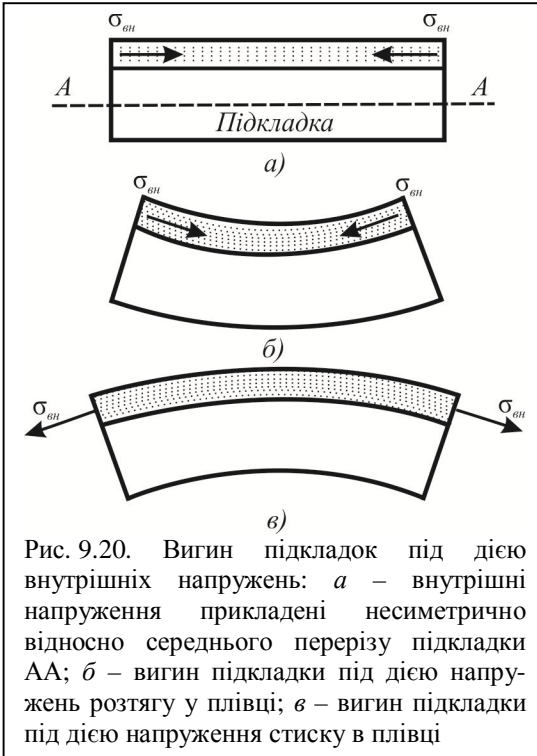


Рис. 9.20. Вигин підкладок під дією внутрішніх напружень: а – внутрішні напруження прикладені несиметрично відносно середнього перерізу підкладки AA; б – вигин підкладки під дією напружень розтягу у плівці; в – вигин підкладки під дією напруження стиску в плівці

товщина яких лежить в інтервалі

$$h_1 \leq h \leq h_2 \text{ (область II),}$$

$\sigma_{вн}$ менше σ_p , але більше σ_r . Такі плівки не будуть руйнуватися при короткочасних впливах напружень $\sigma_{вн}$, але повинні руйнуватися при тривалій дії цих напружень. Насамкінець, плівки завтовшки $h > h_2$ (область III) не будуть витримувати навіть короткочасного напруження $\sigma_{вн}$.

Звідси випливає важливий висновок: у всіх випадках, коли це можливо, слід користуватися плівками якомога менших товщин. Це тим більше важливо, оскільки

рівень дотичних напружень $\sigma_{вн}$, які діють на краях плівки, в місцях подряпин, тріщин та інших дефектів, визначається силою $F = \sigma_{вн} S_{пл} \sim \sigma_{вн} h$, пропорційною до товщини плівки h . Тому навіть при $\sigma_{вн} = const$ величина дотичних напружень $\sigma_{вн}$, які намагаються розірвати адгезійний зв'язок і відділити плівку від підкладки, буде зростати зі збільшенням h .

Значний вплив на надійність плівок і покриттів можуть давати процеси старіння, які супроводжуються, як правило, помітною зміною властивостей плівок – зменшенням пластичності, міцності, збільшенням внутрішніх напружень тощо. Особливо сильній зміні, ще призводить часто до розтріскування, можуть піддаватись полімерні та інші плівки при тривалому їх зберіганні в атмосферних умовах.

При нанесенні плівки, на один бік підкладки остання виявляється навантажена внутрішніми напруженнями $\sigma_{вн}$, несиметрично відно-

сно середнього перерізу AA (рис. 9.20, *a*). Якщо підкладка не дуже товста, а рівень напружень в плівці достатньо великий і сама плівка не дуже тонка, то під дією сили $F = \sigma_{\text{вн}} S_{\text{пл}}$ підкладка може зазнавати помітного, а інколи надзвичайно високого короблення, вигинаючись в бік плівки, коли в ній діють напруження розтягу (рис 9.20, *б*), і в протилежний бік, коли в плівці діють напруження стиску (рис. 9.20, *в*).

З такими випадками доводиться часто зустрічатися при однобічній металізації керамічних, скляних та інших плат, при однобічному нанесенні сильно напружених захисних плівок (двооксиду кремнію на кремнії, захисних полімерних покриттів тощо), при несиметричному обробленню напівпровідникових та керамічних пластин, коли один бік обробляється грубо, а інший піддається поліруванню, при якому пошкоджений шар знімається повністю, при вирощуванні епітаксійних шарів і т. д. Короблення плат і напівпровідникових пластин великих розмірів може бути настільки сильним, що не дозволяє проводити прецизійні процеси фотолітографії.

Контрольні питання

1. Опишіть механізми утворення зародків.
2. Які стадії проходить плівка при своєму рості?
3. Чому густина і міцність плівок відрізняються від відповідних параметрів кристалів?
4. Як відбувається тунелювання електронів у тонких плівках?
5. Як проявляються розмірні ефекти в металічних, напівпровідникових і діелектричних плівках?
6. Який принцип роботи плівкових діодів з резонансним тунелюванням, випростовувальних діодів, плівкових транзисторів на гарячих електронах?
7. Як виникають термічні внутрішні напруження

10. ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК А^{IV}В^{VI} ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ГАРЯЧОЇ СТІНКИ

10.1. Вплив технологічних факторів вирощування на властивості плівок

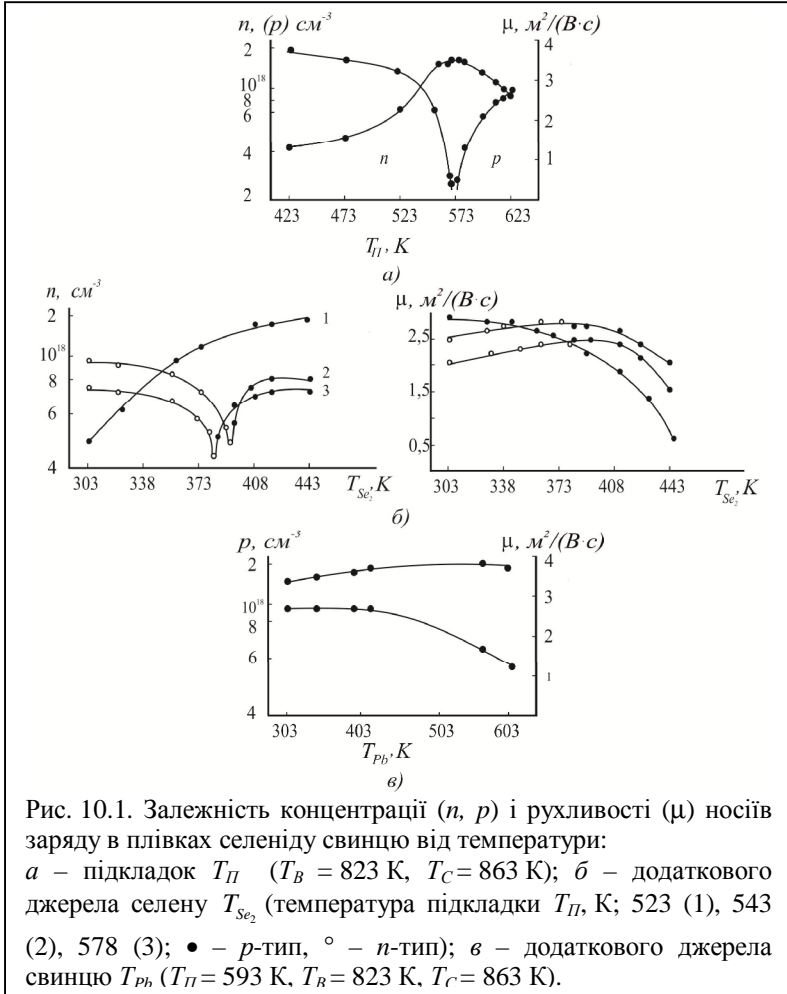
Важливими технологічними факторами, що суттєво впливають на властивості тонких плівок при вирощуванні їх методом гарячої стінки є: температури випаровування T_B , осадження (підкладок) T_{II} , стінок камери T_C та парціальний тиск пари халькогену P_{X_2} у зоні осадження. Розглянемо властивості плівок вирощених на свіжих сколах по площині (111) кристалів BaF_2 , за швидкості росту $\sim 3,0$ нм/с. Товщина плівок 5–12 мкм.

10.1.1. Плівки селеніду свинцю

При температурах підкладок $T_{II} = 420\text{--}560$ К, незалежно від складу вихідної шихти, конденсуються плівки тільки електронної провідності (рис. 10.1, а). Підвищення температури осадження у цьому інтервалі веде до зменшення концентрації електронів і збільшення їх рухливості (рис. 10.1, а). В області $T_{II} = 540\text{--}580$ К вони являють собою мозаїчні кристали з величиною монокристалічних фрагментів (0,7...1,0) см та малокутовими границями 0,8'-1,2'. В області $T_{II} = 560\text{--}570$ К спостерігається інверсія типу провідності з електронної на діркову (рис. 10.1, а). Подальше підвищення температури конденсації призводить до росту концентрації дірок. При цьому максимальними значеннями рухливості носіїв характеризуються плівки, осаджені в області інверсії типу провідності (рис. 10.1, а). Такі зразки володіють не тільки мінімальними значеннями концентрації носіїв заряду, але і досить високою структурною досконалістю.

Ефективність підживлення під час осадження плівок відповідними компонентами визначається температурами (тиском) додаткового джерела халькогену (T_{Se_2}) (металу (T_{Pb})) і підкладки T_{II} . Так, для селеніду свинцю при $T_{II} = 420\text{--}560$ К, що відповідає умові кристалізації електронного матеріалу, низькі значення T_{Se_2} практично не впливають на зміну концентрації електронів (рис. 10.1, б – криві 1, 2). З підвищенням T_{Se_2} , при постійній температурі конденсації T_{II} спостерігається зменшення концентрації електронів, інверсія знаку провідності з n - на p -тип і подальший ріст концентрації дірок. Тип провідності змінюється при високих тисках пари селену, достатніх для компенсації надлишку

вільного свинцю, який завжди є в плівках. Характерним є те, що чим вища температура підкладки T_{II} в інтервалі отримання плівок n - $PbSe$, тим менший тиск пари селену потрібний для компенсації надлишку металу і інверсії типу провідності (рис. 10.1, б). При $T_{II} = 570...620$ К,



які відповідають вирощуванню плівок p - $PbSe$, збільшення тиску пари халькогену обумовлює ріст концентрації дірок (рис. 10.1, б – крива 3).

Для умов вирощування плівок p - $PbSe$, використовували компенсуюче джерело із елементарного свинцю. Зростання парціального тиску пари Pb під час конденсації плівок частково зменшує концентрацію

дірок, а рухливість зростає (рис. 10.1, в). Однак, при $T_{II} > 590$ К зміною парціального тиску пари свинцю не вдається досягнути умов інверсії типу провідності (з p - на n -тип) в плівках. Одержані результати вказують на те, що при вибраних умовах проведення процесу вирощування ефективність дії пари свинцю на електричні властивості плівок значно менша, ніж пари селену.

10.1.2. Плівки телуриду свинцю

Загальною закономірністю для плівок телуриду свинцю є те, що при $T_{II} = 370$ – 620 К осаджується матеріал тільки з електронною провідністю (рис. 10.2). Це можна пояснити особливостями P - T - x -діаграми системи Pb - Te . Характерною особливістю для осаджених плівок

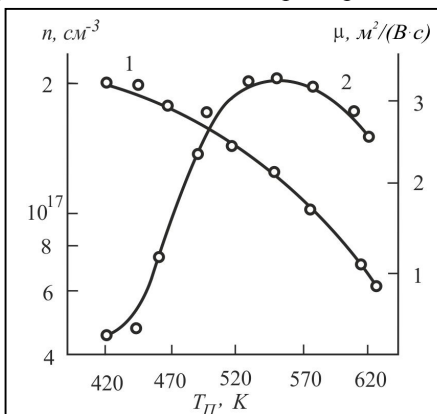


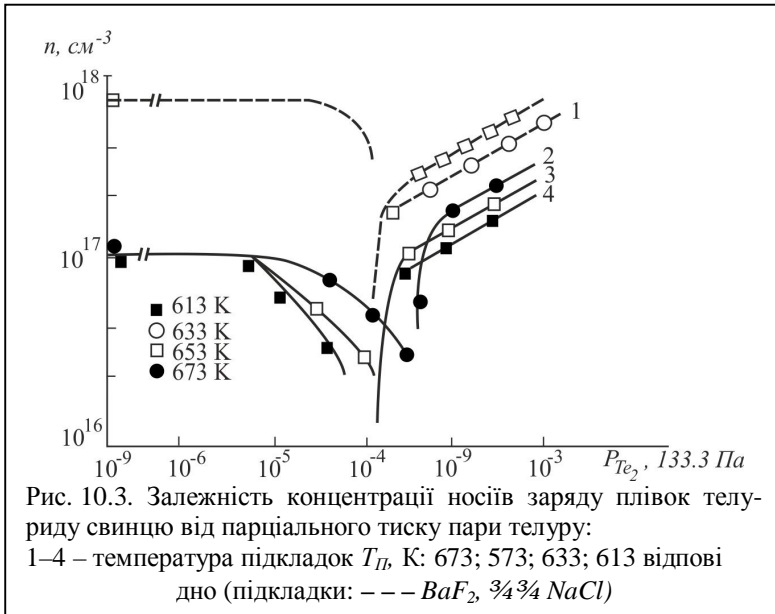
Рис. 10.2. Залежність концентрації n (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок телуриду свинцю від температури осадження T_{II} (температура випаровування $T_B = 820$ К, температура стінок $T_C = 850$ К, підкладки-сколи по (111) BaF_2)

є початковий ріст рухливості електронів з підвищенням T_{II} (рис. 10.2). Це зумовлено одночасною дією двох факторів: зменшенням концентрації носіїв заряду і підвищенням структурної досконалості конденсату. В межах $T_{II} = 520$ – 570 К епітаксійні плівки являють собою мозаїчний кристал з величиною монокристалічних фрагментів (0,5–1,0) см і малокутовими границями 0,9–1,5'. При цих технологічних умовах конденсат має високі значення електричних параметрів (концентрація $n = 10^{17}$ $см^{-3}$, рухливість $\mu = 3,4$ $м^2В^{-1}с^{-1}$ при $T = 77$ К). Зменшення структурної досконалості плівок телуриду

свинцю при $T_{II} > 570$ К призводить до характерного зменшення значень рухливості (рис. 10.2).

Більш ефективно ніж інші технологічні фактори на процес дефектоутворення в плівках халькогенідів свинцю впливає тиск пари складових компонентів. Так, плівки телуриду свинцю n -типу конденсуються при низьких тисках телуру (ліві вітки кривих), а p -типу – при

вищих тисках (праві вітки кривих) (рис. 10.3). Тиск, при якому проходить досить високих тисках P_{Te_2} концентрація носіїв заряду збільшується відповідно до співвідношення $p \sim P_{Te_2}^{1/4}$. Однак зміна типу провідності з n на p проходить при тисках P_{Te_2} , вище розрахованих. Це пояснюється тим, що із зростанням температури, відповідно до P - T -діаграми, зменшується розчинність свинцю в основній матриці кон-



денсату. Після досягнення рівноваги джерело має склад біля Pb -насиченого краю однофазної області сполуки. Оскільки температура джерела завжди вища від температури підкладок, буде надлишок вільного свинцю. Тому концентрація електронів у плівках буде залишатись постійною до тих пір, поки тиск P_{Te_2} не стане настільки високим, щоб компенсувати надлишок металу.

10.1.3. Плівки телуриду олова

При дослідженні епітаксійних плівок телуриду олова встановлено діркову провідність матеріалу для всіх використовуваних температурних режимів вирощування. Це пов'язано із повним зміщенням на T - x -діаграмі Sn - Te області гомогенності в сторону телуру. Із збільшенням температури осадження зменшується концентрація дірок

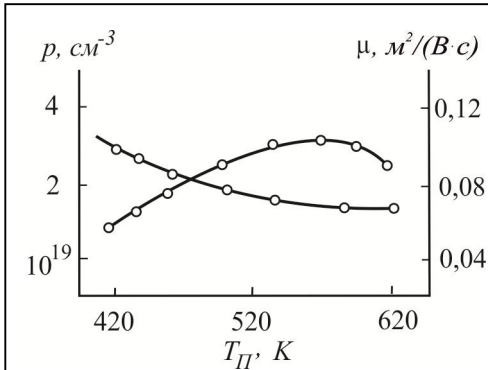


Рис. 10.4. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок телуриду олова від температури осадження T_{II} (температура випаровування $T_B = 810$ К, температура стінок $T_C = 840$ К, підкладки – сколи (111) BaF_2)

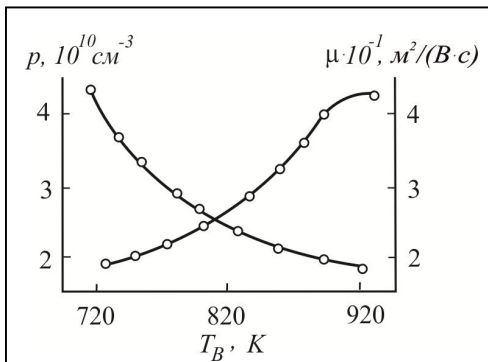


Рис. 10.5. Залежність концентрації p (1) і рухливості μ (2) носіїв заряду плівок телуриду олова від температури випаровування T_B (температура осадження $T_{II} = 610$ К, підкладки – сколи (111) BaF_2)

(рис. 10.4). Епітаксійні плівки, одержані при оптимальних температурах осадження ($T_{II} = 570$ К) мають мінімальне значення концентрації дірок ($\sim 7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) і характеризуються значними рухливостями носіїв заряду ($0,1$ $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ при 300 К). Підвищення температури осадження призводить до початкового зростання холлівської рухливості (рис. 10.4 – крива 2). Слід відмітити, що таке зростання рухливості може бути зв'язаним із покращенням структурної досконалості зразків. Деяке зменшення холлівської рухливості носіїв при $T_{II} > 570$ К (рис. 10.4 – крива 2) важко пояснити концентраційною залежністю. Найбільш імовірною причиною спостережуваного зменшення значення рухливості є погіршення структурної досконалості тонких плівок внаслідок переважання процесів ревіпаровування.

Підвищення температури випаровування наважки $T_B = 710$ – 898 К при постійній температурі осадження $T_{II} = 610$ К призводить до збільшення концентрації дірок (рис. 10.5 – крива 1). Це зв'язано із

збільшенням парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при підвищенні температури згідно P - T -проекції діаграми стану системи Sn - Te поблизу телуриду олова. Тому з підвищенням температури випаровування T_B відбувається збагачення пари легколетючою складовою (телуром) і відповідно зміщення складу плівок телуриду олова в сторону халькогену. Деяке зменшення холлівської рухливості дірок з підвищенням температури випаровування обумовлене, в основному, збільшенням концентрації носіїв заряду (рис. 10.5 – крива 2).

10.2. Квазіхімія дефектів у плівках халькогенідів свинцю

Для опису фізико-хімічних процесів, що проходять при вирощуванні плівок використаємо квазіхімічний метод. Припустимо, що концентрація носіїв заряду плівок визначається дефектами за Френкелем. При однократно йонізованих дефектах в катіонній підґратці (Pb_i^+ - V_{Pb}^-) у вибраній нами моделі процес вирощування плівок описується системою квазіхімічних реакцій (таб. 10.1).

Реакція (I) описує випаровування сполуки при температурі T_A і враховує її розклад при переході з твердої (S) фази в пару (V); реакції (II) і (III) описують рівновагу власних атомних дефектів при температурі конденсації T_I : атомів свинцю в міжвузлі Pb_i^+ і вакансій свинцю V_{Pb}^- . Рівняння (IV) і (V) відповідальні за проявлення власної провідності і електронейтральності відповідно. Концентрація електронів через константи квазіхімічних реакцій і парціальний тиск халькогену виражається як

$$n^2(T_I, P_{X_2}, T_A) = \frac{K_{Pb,V}(T_I) \cdot K_{PbX}(T_A) \cdot P_{X_2}^{-1/2} + K_i(T_I)}{K_{X_2,V}(T_I) \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot K_i(T_I)} + I. \quad (10.1)$$

Для двократно йонізованої вакансії свинцю V_{Pb}^{2-} і однократно йонізованого міжвузлового атома свинцю Pb_i^+ рівняння (III) і (V) в системі кристалохімічних реакцій матимуть вигляд:

$$\frac{1}{2} X_2^V = V_{Pb}^{2-} + X_X^0 + 2h^+ \quad K'_{X_2,V} = [V_{Pb}^{2-}] \cdot p^2 \cdot P_{X_2}^{-1/2}, \quad (III')$$

$$n+2[V_{Pb}^{2-}] = p + [Pb_i^+]. \quad (V')$$

Таблиця 10.1

Реакції та константи рівноваги $K=K^0 \exp(-DH/kT)$ утворення переважаючих атомних дефектів у плівках халькогенідах свинцю

№ п/п	Реакція	Константа рівноваги	K^{0*} , (см ⁻³ , Па)		ΔH^* , еВ	
			<i>PbTe</i>	PBSE	<i>PbTe</i>	<i>PbSe</i>
I	$PbX^s = Pb^v + \frac{1}{2} X_2^v$	$K_{PbX} = P_{Pb} \cdot P_{X_2}^{1/2}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$6,42 \cdot 10^{16}$	3,51	3,70
II	$Pb^v = Pb_i^+ + e^-$	$K'_{Pb,v} = [Pb_i^+] \cdot n \cdot P_{Pb}^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{30}$	$5,34 \cdot 10^{29}$	-1,01	-1,64
III	$\frac{1}{2} X_2^v = V_{Pb}^- + X_X^0 + h$	$K'_{X_2,v} = [V_{Pb}^-] \cdot p \cdot P_{X_2}^{-1/2}$	$1,17 \cdot 10^{38}$	$9,96 \cdot 10^{40}$	0,25	0,36
IV	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$1,06 \cdot 10^{41}$	$7,42 \cdot 10^{37}$	0,58	0,35
V	$n + [V_{Pb}^-] = p + [Pb_i^+]$					

Концентрація електронів n при цьому визначається з кубічного рівняння

$$2 \cdot K_{X_2,V}(T_I) \cdot K_i^{-2}(T_I) \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot n^3 + n^2 - K_i(T_I) - \\ - K'_{Pb,V}(T_I) \cdot K_{PbX}(T_B) \cdot P_{X_2}^{-1/2} = 0. \quad (10.2)$$

Для двократно йонізованих вакансій свинцю V_{Pb}^{2-} і міжвузлового свинцю Pb_i^{2+} в системі кристалохімічних рівнянь (I-V) реакція (II) буде мати вигляд:

$$Pb^V = Pb_i^{2+} + 2e^- \quad K''_{Pb,V}(T_I) = [Pb_i^{2+}] \cdot n^2 \cdot P_{Pb}^{-1}. \quad (II')$$

Рівняння (III), як і в попередньому випадку буде (III'), а рівняння (V) буде виглядати

$$n + 2[V_{Pb}^{2-}] = p + 2[Pb_i^{2+}]. \quad (V'')$$

Концентрацію електронів можна визначити з рівняння четвертого степеня

$$2 \cdot K_{X_2,V}(T_I) \cdot K_i^{-2}(T_I) \cdot P_{X_2}^{1/2} \cdot n^4 + n^3 - K_i(T_I) \cdot n - \\ - 2 \cdot K_{Pb,V}(T_I) \cdot K_{PbX}(T_B) \cdot P_{X_2}^{-1/2} = 0. \quad (10.3)$$

Із рівнянь електронейтральності можна знайти вирази для температури підкладок (осадження) T_{II}^* , що відповідає умовам вирощування плівок в області термодинамічного n - p -переходу.

Так, для однократно ($Pb_i^+ - V_{Pb}^-$) і двократно йонізованих ($Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$) дефектів умови електронейтральності запишуться $Pb_i^+ = V_{Pb}^-$ і $Pb_i^{2+} = V_{Pb}^{2-}$, а температура термодинамічного n - p -переходу визначається як

$$T_I^* = \frac{\Delta H_{Pb,V} - \Delta H_{X_2,V}}{k} \left(\ln \frac{K_{Pb,V}^0 \cdot K_{PbX}^0}{K_{X_2,V}^0 \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (10.4)$$

$$T_I^* = \frac{\Delta H'_{Pb,V} - \Delta H'_{X_2,V}}{k} \left(\ln \frac{K_{Pb,V}^{0'} \cdot K_{PbX}^{0'}}{K_{X_2,V}^{0'} \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (10.5)$$

При утворенні дефектів типу $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$, будемо мати:

$$T_{II}^* = \frac{0.5\Delta H_i + \Delta H_{Pb,V} - \Delta H'_{X_2,V}}{k} \times \\ \times \left(\ln \frac{(K_i^0)^{1/2} \cdot K_{Pb,V}^0 \cdot K_{PbX}^0}{K_{X_2,V}^{0'} \cdot P_{X_2}} - \frac{\Delta H_{PbX}}{k \cdot T_B} \right)^{-1}. \quad (10.6)$$

Деякі результати залежності концентрації дефектів та носіїв заряду в тонких плівках селеніду і телуриду свинцю від технологічних факторів, одержані із розрахунків згідно (10.1)–(10.6) представлені на рис. 10.6–10.15. Згідно отриманих даних (рис. 10.6; 10.11) з підвищенням температури конденсації T_{II} , для всіх розглядуваних значень зарядових станів дефектів, спостерігається початкове зменшення концентрації електронів. При деякому значенні T_{II}^* відбувається інверсія типу провідності (термодинамічний n - p -перехід) і надалі росте концентрація дірок. Це відповідає тому, що з ростом T_{II} збільшується кількість вакансій свинцю і зменшується кількість міжвузлових атомів свинцю. Непогані кількісні співпадання експериментальних результатів (рис. 10.6; 10.15) з розрахунковими спостерігається тільки для двократно йонізованих вакансій свинцю (V_{Pb}^{2-}) і однократно заряджених міжвузлових атомів свинцю (Pb_i^+) (рис. 10.6, крива 1; рис. 10.6, крива 2). В припущенні реалізації цих атомних дефектів при вирощуванні плівок халькогенідів свинцю має місце хороше співпадання експериментальних і розрахункових температур підкладок T_{II}^* , при яких відбувається термодинамічний n - p -перехід. При цьому збільшення парціального тиску пари телуру P_{Te_2} призводить до зниження температури T_{II}^* (рис. 10.6; 10.12, б), а підвищення температури випаровування T_B сполуки обумовлює її ріст (рис. 10.7, 10.12, а). Це пов'язано з тим, що в першому випадку більш ефективно індукується утворення V_{Pb}^{2-} , а в другому – Pb_i^+ . Підвищення парціального тиску пари телуру при постійних температурах випаровування T_B і осадження T_{II} призводить до подібних до першого випадку змін концентрації електронів – початкового зменшення, інверсії типу провідності з n - на p -тип і подальшого росту концентрації дірок (рис. 10.7, 10.13, 10.14). Це відповідає тому, що з ростом парціального тиску халькогену збільшується кількість вакансій свинцю і зменшується кількість міжвузлових атомів свинцю (рис. 10.7, 10.14). Якщо для зарядових станів дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ температура термодинамічного n - p -переходу знаходиться в межах $580 \text{ K} < T_{II}^* < 620 \text{ K}$ при зміні $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па} < P_{Te_2} < 10^{-2} \text{ Па}$, $T_B = 820 \text{ K}$ (рис. 10.13), що достатньо добре узгоджується з експериментом, то для дефектів ($Pb_i^+ - V_{Pb}^-$ і $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$) інтервал T_{II}^* лежить в більш високій області температур (рис. 10.11).

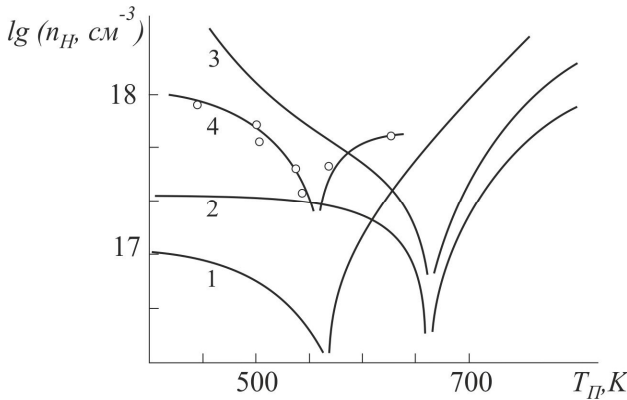


Рис. 10.6. Залежність концентрації носіїв заряду n_H в плівках $PbSe$ від температури осадження T_{II} при різному зарядовому стані дефектів: $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$ (1); $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$ (2); $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$ (3); 0 – експериментальні результати. Температура випаровування $T_B = 820$ К; парціальний тиск пари селену $P_{Se_2} = 10$ Па

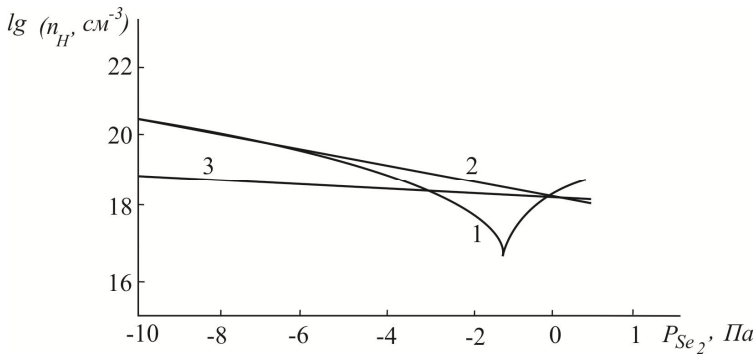
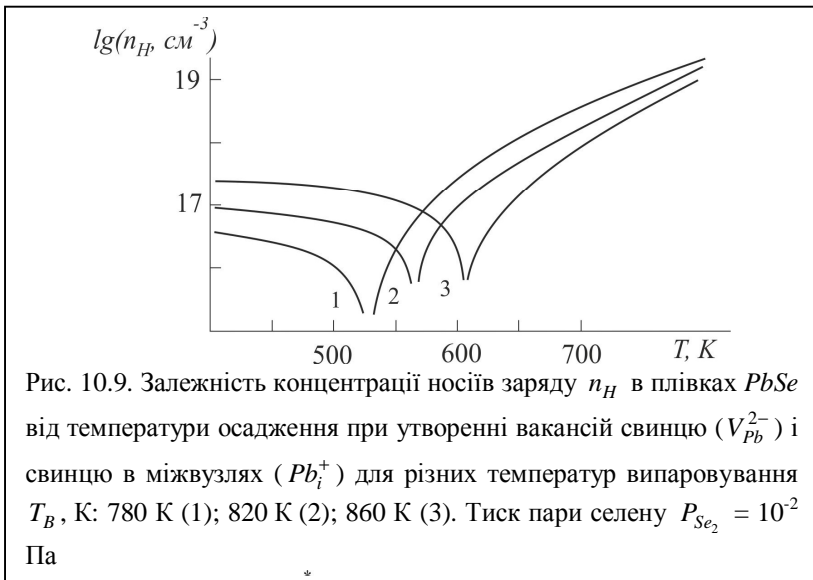
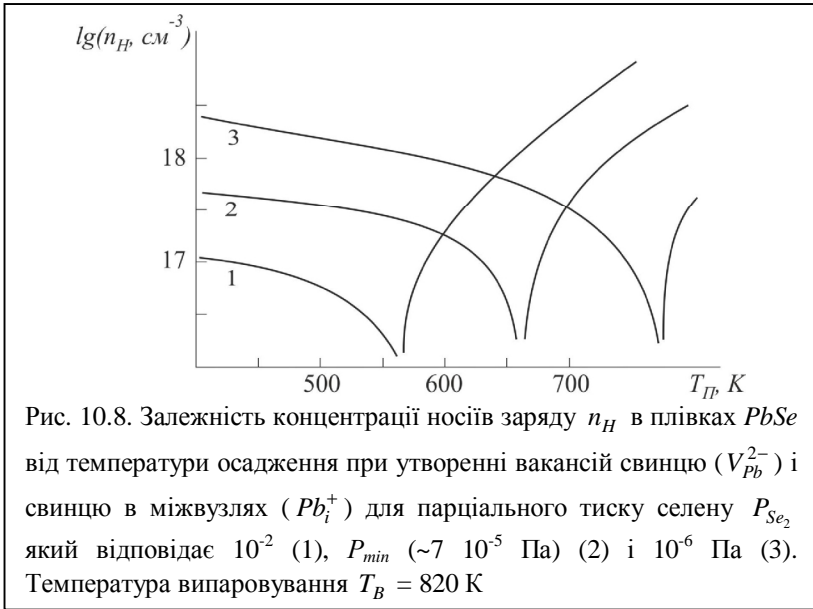


Рис. 10.7. Залежність розрахункових значень концентрації носіїв заряду n_H (1) і концентрації дефектів $[Pb_i^+]$ (2) та $[V_{Pb}^{2-}]$ (3) у плівках $PbSe$ від парціального тиску пари селену P_{Se_2} при температурах підкладки $T_{II} = 650$ К і випаровування $T_B = 820$ К



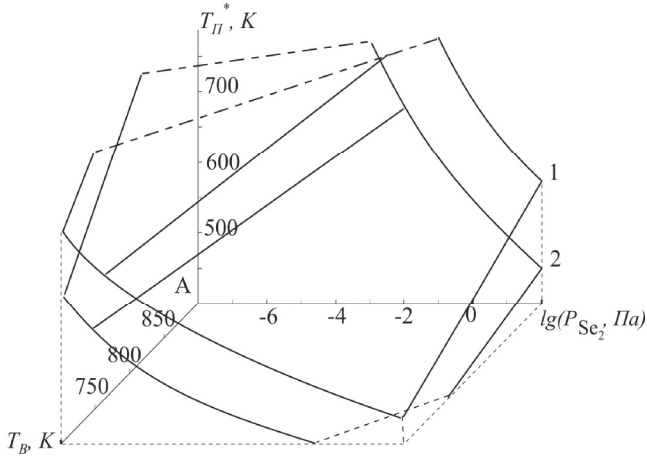


Рис. 10.10. Залежність температури термодинамічного p - n -переходу T_{II}^* в епітаксійних плівках $PbSe$ від температури випаровування T_B і парціального тиску пари селену P_{Se_2} при різному зарядовому стані

дефектів: 1 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$; $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$, 2 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$

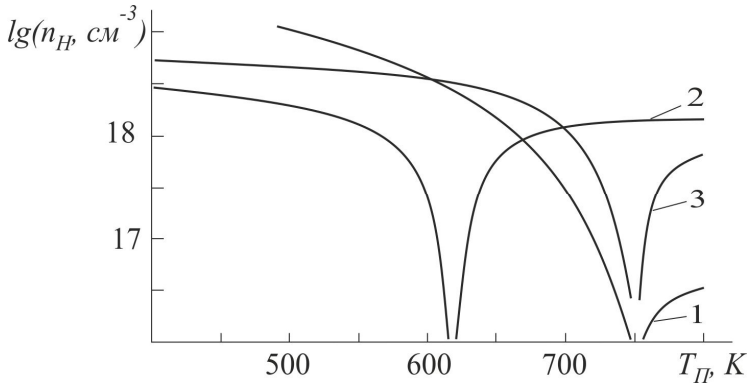
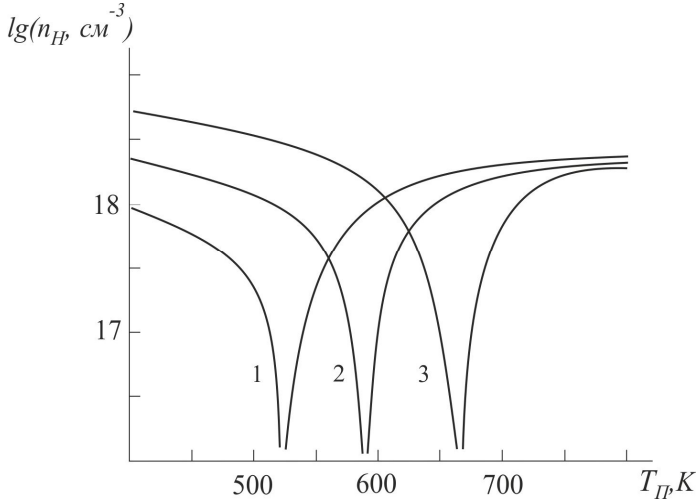
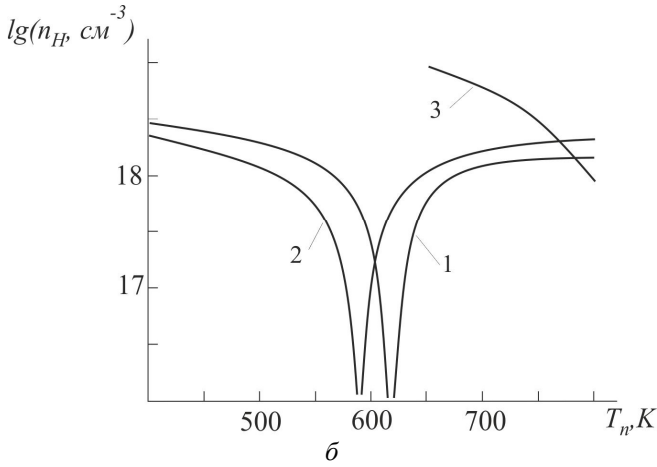


Рис. 10.11. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від температури осадження T_{II} при різному зарядовому стані дефектів: 1 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$; 2 – $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$; 3 – $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$. Температура випаровування 820 К, парціальний тиск телуру $3,3 \cdot 10^{-3}$ Па)



a



b

Рис. 10.12. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від температури осадження T_D при утворенні дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$:

a – T_B , К: 780 (1), 820 (2), 860 (3); $P_{Te_2} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ Па;

b – P_{Te_2} , Па: $3,3 \cdot 10^{-3}$ (1), 10^{-6} (2), 10^{-2} (3); $T_B = 820$ К

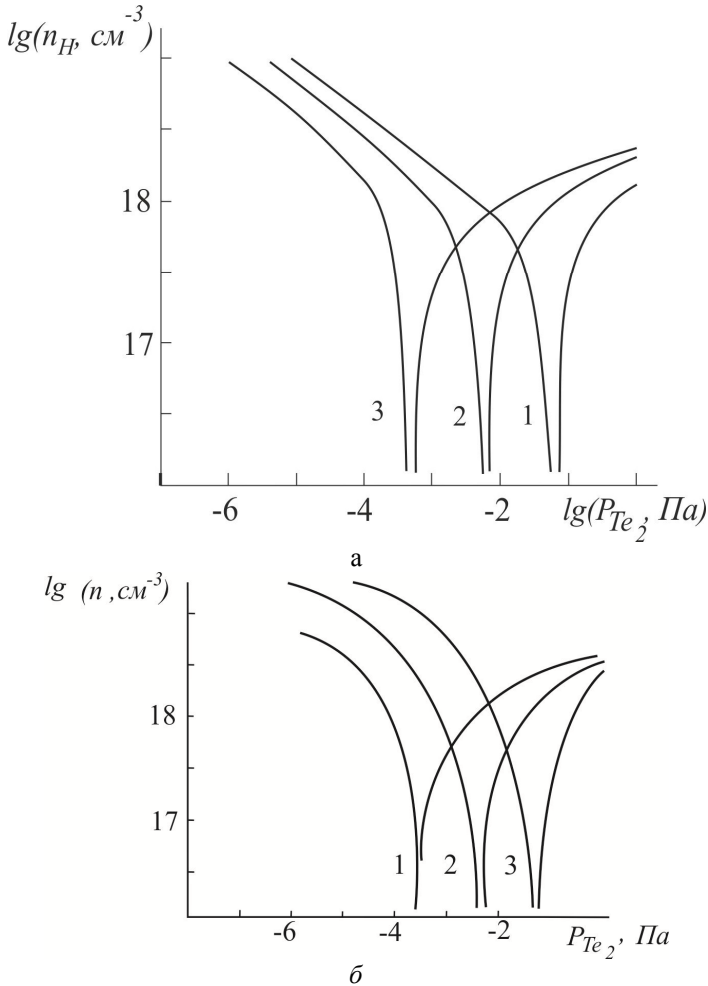


Рис. 10.13. Розрахункові залежності концентрації носіїв заряду n_H в тонких плівках $PbTe$ від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при утворенні дефектів $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$:

$a - T_{II}, \text{ K}$: 550 (1), 600 (2), 650 (3); $T_B = 820 \text{ K}$;
 $b - T_B, \text{ K}$: 780 (1), 820 (2), 840 (3); $T_{II} = 600 \text{ K}$

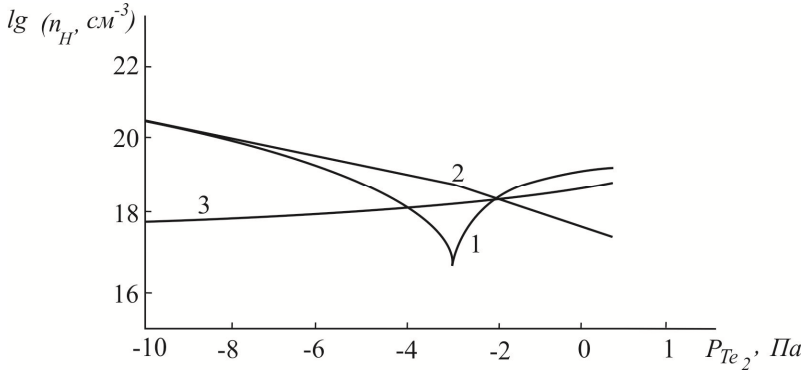


Рис. 10.14. Залежність концентрацій носіїв заряду n_H (1) і концентрації дефектів $[Pb_i^+]$ (2) та $[V_{Pb}^-]$ (3) у плівках $PbTe$ від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при температурах підкладки $T_{II} = 650$ К і випа

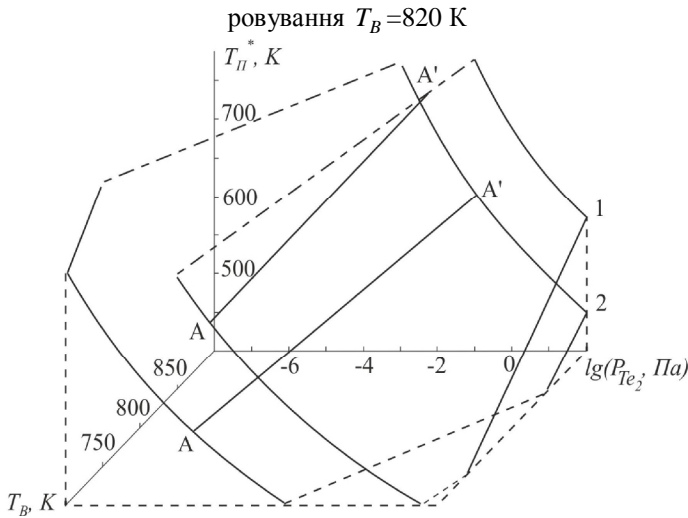


Рис. 10.15. Розрахункові залежності температури T_{II}^* термодинамічного $n-p$ -переходу в тонких плівках $PbTe$ від температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} при утворенні дефектів: 1– $Pb_i^+ - V_{Pb}^-$, 2– $Pb_i^+ - V_{Pb}^{2-}$, 3– $Pb_i^{2+} - V_{Pb}^{2-}$ (AA – лінія для P_{Te_2} , який відповідає P_{min})

10.3 Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках телуриду олова при вирощуванні з парової фази

Утворення власних атомних дефектів у плівках телуриду олова при їх вирощуванні з парової фази методом гарячої стінки можна описати системою квазіхімічні реакції наведених у таблиці 10.2.

Реакція (I) описує утворення нейтральних вакансій за Шотткі, (II) – проникнення атомів телуру з парової фази у плівку з утворенням нейтральної V_{Pb}^0 металічної вакансії, (III)-(IV) – йонізацію утворених дефектів. Реакція (V) описує збудження власної провідності. Реакція (VI) описує сублимацію твердого телуриду олова із розкладом на компоненти. (VII) – рівняння повної електронейтральності. Слід відмітити, що реакції (I)-(V) проходять на підкладці і їх константи рівноваги є функціями температури підкладки T_{II} , а реакція (VI) відбувається у випарнику і її константа рівноваги є функцією температури випаровування T_B .

Система рівнянь (I)-(VII) (табл. 10.2) дозволяє розрахувати концентрацію носіїв струму і дефектів, якщо відомі значення констант рівноваги реакцій K_a , K_b , K_i , K_S , $K_{Te_2,V}$, K_{SnTe} .

Припустимо, що при вирощуванні плівок телуриду олова утворюються однозарядні дефекти за Шотткі ($V_{Sn}^- - V_{Te}^+$). Знайдемо концентрацію дірок розв'язуючи систему рівнянь (I)-(VII). Для цього в рівняння електронейтральності (VII) підставляємо вирази для концентрації дефектів через константи рівноваги. Одержимо:

$$p + \frac{K_a K_S p}{K_i K_{Te_2,V} P_{Te_2}^{1/2}} = \frac{K_i}{p} + \frac{K_b K_{Te_2,V} P_{Te_2}^{1/2}}{p}. \quad (10.7)$$

Спростивши, остаточно будемо мати:

$$p^2 = \frac{K_b K_{Te_2,V} K_{SnTe} + K_i}{K_a K_S (K_i K_{Te_2,V} K_{SnTe})^{-1} + 1}. \quad (10.8)$$

Рівняння (I)-(VI) та (10.8) дають можливість також визначити холлівську концентрацію дірок p_X , електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^-]$ і телуру $[V_{Te}^+]$:

$$p_X = p - K_i / p; \quad [V_{Sn}^-] = K_{Te_2,V} K_{SnTe} K_b \cdot p^{-1}; \quad (10.9)$$

$$n = K_i / p; \quad [V_{Te}^+] = K_a K_S (K_{Te_2,V} K_{SnTe} K_i)^{-1} \cdot p. \quad (10.10)$$

Таблиця 10.2

Квазіхімічні реакції утворення власних атомних дефектів у плівках телуриду олова вирощених з парової фази методом гарячої стінки

№ п/п	Рівняння реакції	Константа рівноваги	K^0 , (см^{-3} , Па)	ΔH , eВ
<i>I</i>	$"0" = V_{Te}^0 + V_{Sn}^0$	$K_S = [V_{Sn}^0] \cdot [V_{Te}^0]$	$1,1 \times 10^{48}$	2,38
<i>II</i>	$\frac{1}{2} Te_2^V = V_{Sn}^0 + Te_{Te}^0$	$K_{Te_2, V} = [V_{Sn}^0] \cdot P_{Te_2}^{-1/2}$	$4,0 \times 10^{17}$	-0,38
<i>II</i>	$V_{Te}^0 = V_{Te}^+ + e^-$	$K_a = [V_{Te}^+] \cdot n / [V_{Te}^0]$	$1,21 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	0,01
<i>IIIa</i>	$V_{Te}^0 = V_{Te}^{2+} + 2e^-$	$K'_a = [V_{Te}^{2+}] \cdot n^2 / [V_{Te}^0]$	$1,46 \times 10^{32} \times T^3$	0,02
<i>IV</i>	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^- + h^+$	$K_b = [V_{Sn}^-] \cdot p / [V_{Sn}^0]$	$1,21 \times 10^{16} \times T^{3/2}$	0,01
<i>IVa</i>	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{2-} + 2h^+$	$K'_b = [V_{Sn}^{2-}] \cdot p^2 / [V_{Sn}^0]$	$1,46 \times 10^{32} \times T^3$	0,02
<i>IVб</i>	$V_{Sn}^0 = V_{Sn}^{4-} + 4h^+$	$K''_b = [V_{Sn}^{4-}] \cdot p^4 / [V_{Sn}^0]$	$2,14 \times 10^{64} \times T^6$	0,04

V	"0" = $e^- + h^+$	$K_i = n \cdot p$	$3,66 \times 10^{31} \times \text{Å}^3$	0,18
VI	$SnTe^s = Sn^s + \frac{1}{2}Te_2^v$	$K_{SnTe} = P_{Te_2}^{1/2}$	$1,75 \times 10^7$	1,53
VII	$[V_{Sn}^-] + n = [V_{Te}^+] + p$			
VIIa	$2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIIб	$[V_{Sn}^-] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = [V_{Te}^+] + 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIIв	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + p$			
VIIг	$4[V_{Sn}^{4-}] + 2[V_{Sn}^{2-}] + [V_{Sn}^-] + n = 2[V_{Te}^{2+}] + [V_{Te}^+] + p$			

* – ефективні значення.

У випадку переважання у плівках $SnTe$ двократно йонізованих дефектів за Шотткі (вакансій олова V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^{2+}) концентрацію дірок знайдемо розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIIa). При цьому одержимо рівняння четвертого степеня:

$$Ap^4 + Bp^3 - Cp - D = 0. \quad (10.11)$$

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad A &= 2K'_a K_S (K_{Te_2, V} K_i^2 K_{SnTe})^{-1}; \quad B = 1; \\ C &= K_i; \quad D = 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Вирази для вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^{2+}]$ будуть мати вигляд:

$$[V_{Sn}^{2-}] = K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-2}; \quad (10.13)$$

$$[V_{Te}^{2+}] = K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1} \cdot p^2. \quad (10.14)$$

У випадку одночасного існування у плівках $SnTe$ одно- і двократно йонізованих вакансій олова V_{Sn}^- , V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^+ , V_{Te}^{2+} концентрацію дірок знайдемо розв'язуючи рівняння електронейтральності (VIIб). При цьому також отримаємо рівняння четвертого степеня (10.11) коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} A &= 2K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1}; \quad B = 2K_a K_S (K_i K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1} + 1; \\ C &= K_b K_{Te_2, V} K_{SnTe} + K_i; \quad D = 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (10.15)$$

Холлівська концентрація дірок p_X , концентрація електронів n , вакансій олова $[V_{Sn}^-]$, $[V_{Sn}^{2-}]$ і телуру $[V_{Te}^+]$, $[V_{Te}^{2+}]$ при цьому буде також визначатися рівняннями (10.9)-(10.10), (10.13)-(10.14).

Якщо припустити, що при вирощуванні плівок телуриду олова утворюються двозарядні дефекти за Шотткі ($V_{Sn}^{2-} - V_{Te}^{2+}$) і чотиризарядні вакансії олова $[V_{Sn}^{4-}]$, то рівняння електронейтральності набере вигляду VIIв. Його розв'язок дає рівняння шостого степеня:

$$Ap^6 + Bp^5 - Cp^3 - Dp^2 + Fp = 0. \quad (10.16)$$

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad A &= 2K'_a K_S (K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe})^{-1}; \\ B &= 1; \quad C = K_i + K_{Te_2, V} K_{SnTe} K_b; \\ D &= 2K'_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}; \quad F = 4K''_b K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (10.17)$$

Вираз для вакансій олова $[V_{Sn}^{4-}]$ буде мати вигляд:

$$\left[V_{Sn}^{4-} \right] = K_a'' K_{Te_2, V} K_{SnTe} \cdot p^{-4}. \quad (10.18)$$

У випадку одночасного існування у плівках $SnTe$ одно- і двократно йонізованих вакансій олова V_{Sn}^- , V_{Sn}^{2-} і телуру V_{Te}^+ , V_{Te}^{2+} та чотиризарядних вакансії олова $\left[V_{Sn}^{4-} \right]$ концентрацію дірок знайдемо розв'язуючи рівняння електронейтральності (VII,г). При цьому отримуємо рівняння шостого степеня (10.16) коефіцієнти якого будуть мати вигляд:

$$\begin{aligned} A &= 2K_a' K_S \left(K_i^2 K_{Te_2, V} K_{SnTe} \right)^{-1}; \\ B &= 1 + K_a K_S \left(K_i K_{Te_2, V} K_{SnTe} \right)^{-1}; \\ C &= K_i + K_{Te_2, V} K_{SnTe} K_b; \\ D &= 2K_b' K_{Te_2, V} K_{SnTe}; \quad F = 4K_b'' K_{Te_2, V} K_{SnTe}. \end{aligned} \quad (10.19)$$

Деякі результати розрахунку залежностей концентрації носіїв струму і дефектів від температури підкладки T_{II} , температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} у випадку двократно йонізованих дефектів за Шотткі наведено на рис. 10.16-10.18.

З графіків видно, що з підвищенням температури підкладки T_{II} , при постійній температурі випаровування T_B концентрація дірок зменшується, що якісно узгоджується з експериментом (рис. 10.16). Проте, розрахунок концентрації дефектів показав, що у плівках $SnTe$ вакансії телуру V_{Te}^{2+} утворюються у незначних кількостях (на графіках не показано) і концентрація носіїв струму визначається в основному концентрацією вакансій олова $\left[V_{Sn}^{2-} \right]$.

Підвищення температури випаровування T_B при незмінній температурі підкладки T_{II} призводить до зростання концентрації дірок (рис. 10.17). Концентрація вакансій телуру $\left[V_{Te}^{2+} \right]$ і електронів n при цьому спадає, а концентрація вакансій олова $\left[V_{Sn}^{2-} \right]$ зростає.

Зміна парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру при постійній температурі підкладки T_{II} і температурі випаровування T_B при малих значеннях тиску телуру ($P_{Te_2} < 10^{-3}$ Па) не впливає на концентрацію носіїв струму і дефектів (рис. 10.13). Дальніше ж збільшення парціального тиску пари телуру призводить до зростання концентрації дірок p та вакансій олова $\left[V_{Sn}^{2-} \right]$ і спадання

концентрації електронів n та вакансій телуру $[V_{Te}^{2+}]$. Причому, область, де концентрації носіїв струму і дефектів не залежать від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру

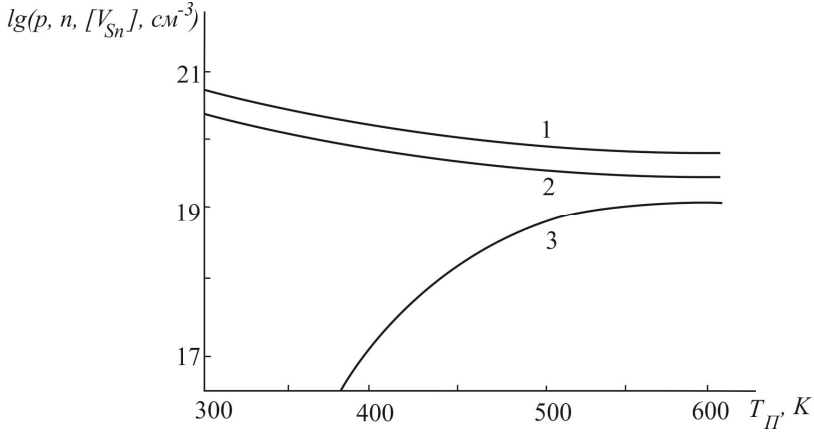


Рис. 10.16. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3), та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) від температури підкладки T_{II} при температурі випаровування $T_B = 800$ К

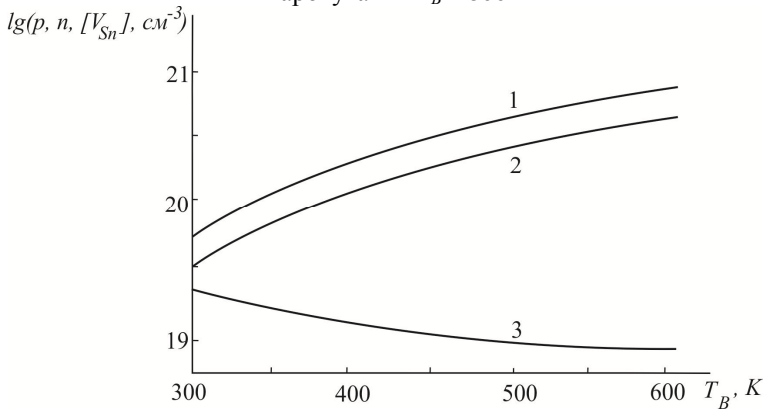


Рис. 10.17. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3), та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) від температури випаровування T_B при температурі підкладки $T_{II} = 600$ К

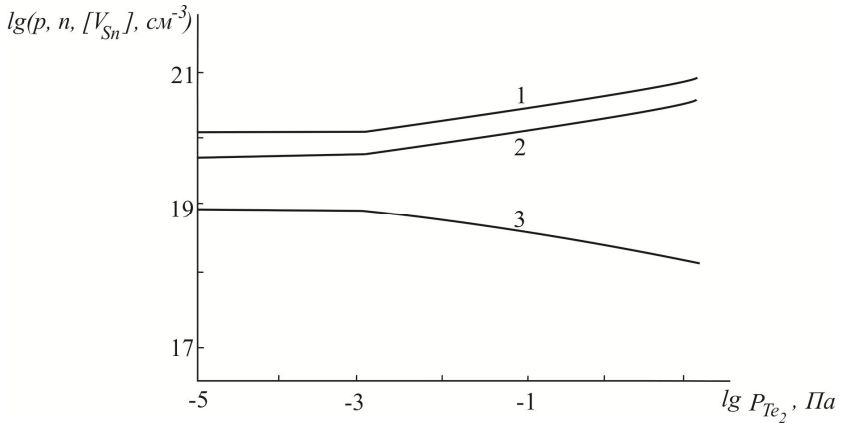


Рис. 10.18. Залежності концентрації дірок p (1), електронів n (3), та вакансій олова $[V_{Sn}^{2-}]$ (2) від парціального тиску пари телуру P_{Te_2} додаткового джерела телуру при температурі випаровування $T_B = 800 \text{ K}$ і температурі підкладки $T_{II} = 600 \text{ K}$

розширюється із збільшенням температури випаровування T_B . Це пояснюється тим, що при низьких тисках телуру P_{Te_2} додаткового джерела тиск телуру в системі визначається температурою випаровування T_B (рівняння VI, табл. 10.2)

Контрольні питання

1. Опишіть за допомогою квазіхімічних реакцій дефектоутворення у плівках халькогенідів свинцю і телуриду олова при їх вирощуванні з парової фази.

2. Як залежить холлівська концентрація носіїв заряду n_H в тонких плівках халькогенідів свинцю і телуриду олова від парціального тиску пари халькогену, від температури підкладки T_{II} , від температури випаровування T_B ?

3. Як залежить температура термодинамічного n - p -переходу T_{II}^* в тонких плівках халькогенідів свинцю від температури випаровування T_B і парціального тиску пари телуру P_{Te_2} ?

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.И., Немилев Н.Ф., Шемякин В.Е. Эксплуатация вакуумного оборудования. М., 1978.
2. Панфилов Ю.У., Рябов В.Т., Цветков Ю.Б. Оборудование производства интегральных микросхем и промышленные роботы. М., 1988.
3. Минайчев В.Е. Вакуумное оборудование для нанесения пленок. М., 1978.
4. Готра З.Ю., Лопатинський І.С., Лукіянець Б.А. та ін. Фізичні основи електронної техніки: підручник. Львів. Бескид Біт, 2004. – 880 с.
5. Фреїк Д.М., В.В. Прокопів, М.О. Галушак та ін. Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 164 с.
6. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Прокопів В.В. Телурид олова. Фізико-хімічні властивості. Івано-Франківськ: Плай, 2002. – 150 с.
7. Прокопів В. В. Матеріали електронної техніки: навчальний посібник. Івано-Франківськ: Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2009. – 288 с.

ЗМІСТ

7. УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК	3
7.1. Основні відомості	3
7.2. Вакуумні установки періодичної дії.....	4
7.3. Вакуумні установки напівбезупинної дії.....	9
7.4. Вакуумні установки безупинної дії.....	13
7.5. Мікропроцесорне керування установками нанесення тонких плівок.....	16
Контрольні питання	20
8. ЕЛЕКТРОННО-ВАКУУМНА ГІГІЄНА І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ.....	21
8.1. Електронно-вакуумна гігієна	21
8.2. Техніка безпеки	24
Контрольні питання	26
9. ФІЗИКА ТОНКИХ ПЛІВОК.....	27
9.1. Утворення і ріст плівок	27
9.2. Фізичні властивості тонких плівок.....	31
9.3. Електричний струм в тонких плівках.....	33
9.4. Внутрішнє напруження в плівках і покриттях.....	51
Контрольні питання	59
10. ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК СПОЛУК $A^{IV}B^{VI}$ ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ГАРЯЧОЇ СТІНКИ.....	60
10.1. Вплив технологічних факторів вирощування на властивості плівок	60
10.1.1. Плівки селеніду свинцю	60
10.1.2. Плівки телуриду свинцю	62
10.1.3. Плівки телуриду олова.....	63
10.2. Квазіхімія дефектів у плівках халькогенідів свинцю.....	65
10.3. Квазіхімічний опис дефектоутворення у плівках телуриду олова при вирощуванні з парової фази.....	75
Контрольні питання	82
ЗМІСТ.....	83

Навчальне видання

ПРОКОПІВ Володимир Васильович

Фізика і технологія тонких плівок

Навчальний посібник

Том II

Фізика тонких плівок

Літературний редактор	<i>Прокопів Л.М.</i>
Комп'ютерний набір	<i>Ваньчук В.Б.</i>
Дизайнер	<i>Туровська Л.В.</i>

Підписано до друку 28.07.2010 р.
Формат 60x84/16. Гарнітура «Times New Roman».
Умов. друк. арк. 6,28. Наклад 300 пр. Зам. № 68.

Видавець
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника,
вул. С. Бандери, 1, м. Івано-Франківськ, 76000.
Тел. 8(0342) 71-56-22.
E-mail: vdvcit@pu.if.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК №2718 від 12.12.2006.