

МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЛЕНОК In_2S_3 НА КРИСТАЛЛАХ InAs

© 2013 А. В. Буданов¹, Н. Н. Безрядин¹, Е. А. Татохин¹, Е. В. Руднев²

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр. Революции 19, 394036 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.

Аннотация. В работе проведен анализ механизмов, определяющих рост пленок In_2S_3 . Установлено, что наиболее существенными в процессе гетеровалентного замещения при росте пленок In_2S_3 являются: адсорбция молекул серы (эффективная энергия десорбции 5,3 эВ), инжекция атомарной серы в приповерхностный слой твердой фазы In_2S_3 и активация ее диффузии (3,3 эВ). Определены относительная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 13,5 \div 13,6$) пленок In_2S_3 и геометрические размеры переходных областей в гетеросистемах $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$, полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке. Размер переходной области (порядка 30 нм) сохраняется для пленок толщиной от 200 нм до 2500 нм.

Ключевые слова: тонкие пленки, гетеровалентное замещение, диффузионно-кинетические процессы.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] показано, что при отжиге подложек InAs в парах серы в квазизамкнутом объеме [3] на их поверхности образуются тонкие пленки In_2S_3 в результате замещения атомов мышьяка в анионной подрешетке атомарной серой. При этом снижается эффективная плотность поверхностных состояний и открепляется электронный уровень Ферми на поверхности арсенида индия. Поэтому эти гетероструктуры представляются перспективными для создания активных приборов на InAs .

Цель работы — анализ механизмов, определяющих рост пленок In_2S_3 , полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке InAs .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались подложки InAs марки ИМЭ-2а, ориентации (100) и (111). Толщина пластин составляла (400 ± 20) мкм. Отжиг подложек в парах халькогена проводился в реакционной камере, представляющей собой квазизамкнутый объем, выполненный из графита марки ОСЧ, конструкция которого подробно описана в работе [3]. Давление паров (p) серы поддерживалось в интервале $(0,3 \div 1,3)$ Па, температура (T)

подложки варьировалась в пределах $(453 \div 523)$ К, а время обработки — в интервале $(10 \div 200)$ мин.

Толщины (d) пленок In_2S_3 определялись по изображениям поперечных сколов в растровом электронном микроскопе JSM-840. Полученные значения сопоставлялись с результатами измерений электрической емкости гетероструктур $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$. Контроль толщин пленок и химического состава гетеросистем $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$ проводился на основе изучения послойного распределения химических элементов по методике, основанной на использовании количественного рентгеноспектрального микроанализа в сочетании с распылением поверхности ионным аргонным пучком. Анализ проводился на рентгеновском сканирующем микроанализаторе JXA-840 с дисперсией по длинам волн, имеющим чувствительность 0,002—0,02 вес. %, в пересчете на предельную концентрацию $\sim 10^{18}$ ат/см³ и поверхностную плотность порядка $10^{15} - 10^{14}$ ат/см² и разрешение по энергии до 5 эВ. Для прибора JXA-840 диаметр первичного пучка не превышает 0,1 мкм, чем и определяется геометрическое разрешение микронзондового метода в плоскости. Разрешение связано также с чувствительностью рентгеновского детектора и предельными плотностями токов в первичном пучке. Чем больше энергия первичного пучка, тем выше

интенсивность полезного сигнала. Однако при изучении многослойных структур с целью предотвращения эмиссии вторичных рентгеновских лучей из нижних слоев приходится ограничивать энергию первичного электронного пучка за счет уменьшения ускоряющего напряжения (10—30 кВ). Напряжение менее 10 кВ может не обеспечить энергию, достаточную для возбуждения характеристического рентгеновского излучения. Работа на микроанализаторе JXA-840 (обеспечивает ускоряющее напряжение до 40 кВ) проводилась с использованием делителя тонкой регулировки ускоряющего напряжения в диапазоне 10—15 кВ. Ионный аргоновый пучок формировался посредством коллимирующего экрана с отверстием, находящимся вместе с анодом под потенциалом земли. Так как плотность ионного тока снижается от центра пучка к периферии, то на образце происходит образование клиновидного кратера. Контроль геометрических параметров клина осуществлялся на растровом электронном микроскопе JSM 840 по поперечному сколу и профилометре ALPHA-STEP 200. Образец перемещался с заданным шагом 10 мкм. Непрерывно измерялась координата по линии кратера (клина). Одновременно с этим контролировалась координата вдоль оси, направленной перпендикулярно перемещению образца. Профилограмма описывает форму линии поверхности образца. Анализ профилограмм показал, что угол клина кратера составляет 10^{-3} радиан. По профилограмме проводилось измерение длины клина, а также вычислялось расстояние по глубине от поверхности подложки InAs в заданной точке и, соответственно, определялась величина d . Таким образом, такой анализ по клину контролируемой геометрии будет представлять разновидность метода послойной оценки концентраций компонентов подложки по глубине. Очень малые значения угла клина позволяют подробно контролировать состав гетеросистем Al – In₂S₃ – InAs. Абсолютное, стандартное отклонение при определении концентраций элементов составляло (0,07—0,08) вес. % для серы и (0,10—0,13) вес. % для индия и мышьяка во всем интервале концентраций.

В указанном интервале времени процесса и для различных давлений пара халькогена толщины пленок были пропорциональны $t^{1/2}$, где t — время процесса (см. также работу [1]). Такая зависимость характерна для процессов роста, ограниченных квазистационарной доставкой реагента в зону реакции при постоянной концентрации реагента на внешней поверхности и тонком переходном слое,

значительно меньшем толщины растущей пленки. Последнее подтверждено экспериментально (по изображениям сколов) и обосновано теоретически в работе [4]. Из экспериментальных данных измерений низкочастотной ($5 \cdot 10^2$ Гц) емкости структуры Al – In₂S₃ – InAs определена толщина слоев In₂S₃ для разного времени процесса формирования, а по наклону линейного графика (рис. 1) зависимости этой толщины от значения, полученного в растровом электронном микроскопе, рассчитана относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 13,5 \div 13,6$ слоев In₂S₃. Смещение этой прямой относительно начала координат может свидетельствовать о наличии переходных слоев толщиной d_0 порядка 30 нм для пленок толщиной от 200 нм до 2500 нм. Переходные области переменного элементного состава такой же протяженности обнаружены в этих системах методом рентгеноспектрального микроанализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Механизм реакции замещения на микроуровне сводится к термостимулированному образованию вакансии мышьяка в анионной подрешетке InAs и ее последующему заполнению атомарной серой, диффундирующей сквозь пленку к границе раздела In₂S₃ – InAs. Освобождающийся мышьяк транспортируется на внешнюю поверхность и испаряется. Структурно-химическая единица соединения In₂S₃ содержит лишь два атома индия. Поэтому избыточный индий в структуре In₂[In]S₃ (после образования валентных связей и релаксации координационного окружения атомов серы) оказывает-

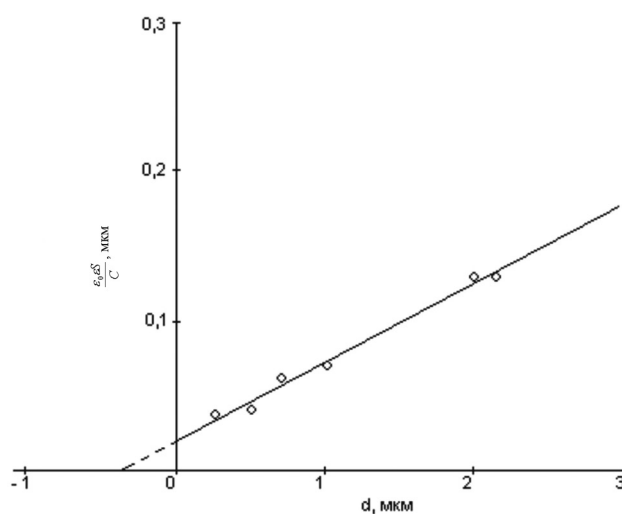


Рис. 1. Определение относительной диэлектрической проницаемости (ε) и ширины переходной области в гетеросистемах In₂S₃ – InAs при температуре подложки $T = 250$ К, $p \approx 1,3$ Па

ся в вакансии катионной подрешетки [5] и является продуктом реакции замещения. Обладая высокой диффузионной подвижностью в In_2S_3 , он выводится из зоны реакции на внешнюю поверхность растущей пленки и взаимодействует с серой. Это приводит к росту пленки в двух направлениях: 2/3 толщины пленки наращивается внутрь кристалла, что смещает границу раздела и зону реакции от исходной поверхности, 1/3 толщины пленки нарастает на внешней поверхности.

Если реакция замещения мышьяка серой протекает «мгновенно» (не лимитирует скорость образования сульфида индия), в рамках отмеченных приближений рост толщины пленки описывается уравнением:

$$\frac{d(d)}{dt} = \frac{3}{2} V_0 D (S|_{-d/3}) d^{-1}, \quad (1)$$

где V_0 — удельный объем на один атом серы в кристаллической структуре In_2S_3 , D — коэффициент диффузии атомарной серы в сульфиде индия (диффузия молекулярной серы в твердом кристалле In_2S_3 практически невозможна по геометрическим соображениям), символом $(S|_{-d/3}) = S_s$ обозначена концентрация атомарной серы в приповерхностной области растущей пленки. Решение уравнения (1) имеет вид:

$$d^2 = 3 V_0 D S_s t. \quad (2)$$

На рис. 2 представлена активационная зависимость реакции гетеровалентного замещения при формировании гетеросистем $\text{Al} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{InAs}$. Видно нетипичное для активационных процессов изменение угловых коэффициентов участков АВ и ВС (при низких температурах энергия активации выше, чем при высоких). Это можно объяснить,

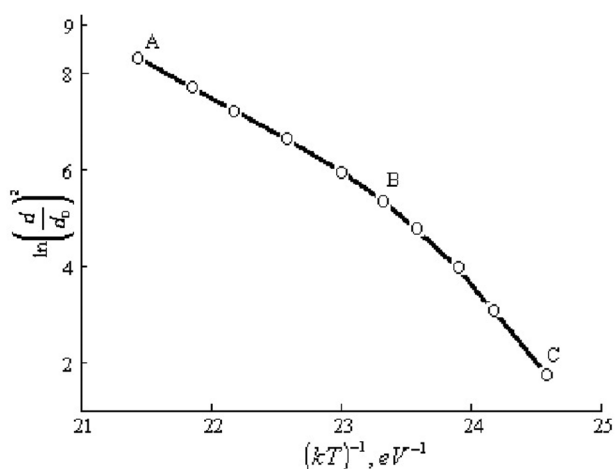


Рис. 2. Активационная зависимость толщины пленок In_2S_3 ; $t = 20$ мин, $p \approx 1,3$ Па, $d_0 = 30$ нм

учитывая процессы, протекающие в адсорбированном слое молекулярной серы.

В условиях динамического равновесия газ — адсорбированный слой потоки частиц на свободную поверхность адсорбента и из адсорбированного слоя должны быть равны. Поэтому:

$$v_0 \theta \left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = Q_0 v_D \left(\frac{Q}{Q_0}\right)^x e^{-\frac{E_D}{kT}}, \quad (3)$$

где v_0 — частота столкновений молекул с поверхностью; v_D — частотный фактор десорбции; E_D — энергия десорбции; Q_0 — поверхностная плотность атомарных площадок при монослойном атомарном покрытии; Q — поверхностная плотность атомарных площадок в молекулярно-атомном адсорбате; θ — коэффициент конденсации; k — постоянная Больцмана; x — целое число, описывающее порядок кинетики десорбции (например, для кинетики второго порядка при рассмотрении комбинации двух адсорбированных атомов, десорбирующихся в виде двухатомной молекулы, $x = 2$) [6].

В приповерхностную область твердой фазы по геометрическим соображениям может проникать только атомарная сера, поэтому в условиях квазиравновесия адсорбат — твердая фаза должно выполняться равенство потоков атомарной серы из адсорбированного слоя на энергетический уровень диффузии (E_1) и обратного потока из приповерхностной области In_2S_3 в адсорбированный слой с энергией атомарного адсорбата E_0 . Уравнение баланса потоков имеет вид:

$$\alpha_{01} Q_a (N - S_s) = \alpha_{10} (Q_0 - Q_a) S_s, \quad (4)$$

где Q_a — поверхностная плотность атомизированного адсорбата; N — объемная плотность микроскопических потенциальных ям для атомарной серы в твердой фазе In_2S_3 ; α_{01} и α_{10} — частотные факторы соответствующих переходов. По энергетическим соображениям:

$$\frac{\alpha_{10}}{\alpha_{01}} = g \cdot e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}}, \quad (5)$$

где g — отношения частот колебания атомов в энергетических состояниях E_1 и E_0 . При написании уравнения (5) учтено, что переход возможен лишь в незанятое (свободное) равновесное положение атома. Из уравнения (4) получается выражение:

$$S_s = \frac{N}{1 + \frac{\alpha_{01}}{\alpha_{10}} \cdot \frac{Q_a}{Q_0 - Q_a}}. \quad (6)$$

Энергии активации, рассчитанные по зависимости, представленной на рис. 2, составляют 1,5 эВ

и 3,3 эВ для участков АВ и ВС соответственно. Энергия атомизации E_a конденсированной серы составляет 1,4 эВ/атом [7]. Пары серы содержат различные молекулы: S_2, S_4, S_6, S_8 , обладающие разными коэффициентами конденсации, а их атомизация в адсорбате может быть неполной. Поэтому следует иметь в виду, что состав адсорбата и энергия его атомизации могут существенно отличаться от состава и энергии атомизации конденсированной серы.

Из уравнения (3) видно, что зависимость Q/Q_0 от $1/kT$ имеет характер ступенчатой функции с асимптотами $Q = Q_0$ в области низких температур и $Q = v_0\theta/v_D$ в области высоких температур (предположительно $x = 1$).

Множитель $v_D Q_0/v_0\theta \gg 1$ и слабо (не экспоненциально) зависит от температуры. Поэтому можно считать, что в области низких температур имеется сплошное монослойное покрытие поверхности адсорбента атомарными площадками с плотностью Q_0 . При этом атомизация адсорбата не ведет к изменению степени покрытия. Тогда $Q_a \cong Q_0 - Q$. Известно, что коэффициент диффузии определяется соотношением [5]:

$$D \cong D_0 e^{-\frac{E_{Dif}}{kT}}, \quad (7)$$

где E_{Dif} — энергия активации диффузии серы. Тогда зависимость, представленная на рис. 2, в области низких температур с точностью до предэкспоненциальных множителей аппроксимируется соотношением:

$$\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2 = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{01}^2 - \frac{E_{Dif} + E - E_0}{kT}, \quad (8)$$

а в области высоких температур:

$$\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2 = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{02}^2 - \frac{E_{Dif} + E - E_0 - E_a}{kT}, \quad (9)$$

где $\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{01}^2$ и $\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)_{02}^2$ — величины, характеризующие толщину пленки при бесконечно большой температуре,

Анализ соотношений (8) и (9) объясняет уменьшение экспериментально наблюдаемой энергии активации на величину E_a при переходе от участка ВС к участку АВ активационной зависимости (рис. 2).

Сопоставляя протяженность и положение переходной области на экспериментальной зависимости (рис. 3) и зависимости (3) при $x = 1$, можно оценить и эффективную энергию десорбции адсорбата

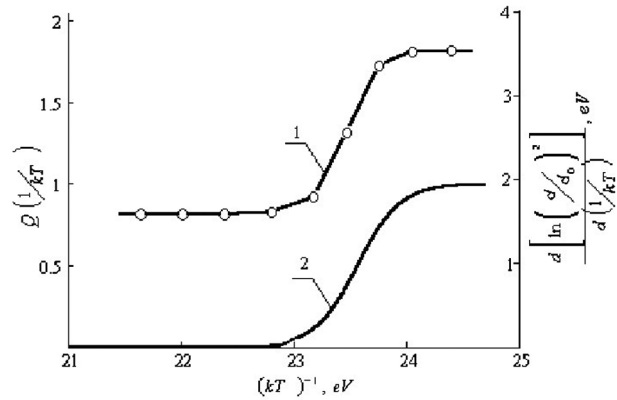


Рис. 3. Переходные области на экспериментальной за-

висимости $\frac{d \left[\ln \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \right]}{d \left(\frac{1}{kT} \right)}$ (кривая 1) и зависимости

$$Q = \left(1 + \frac{v_D Q_0}{v_0 \theta} \exp \left(-\frac{E_D}{kT} \right) \right)^{-1} \quad (кривая 2) \text{ по уравнению (3) при } x = 1, E_D = 5,3 \text{ эВ, } v_D Q_0/v_0\theta = 1,64 \cdot 10^{54}$$

$E_D \cong 5,3$ эВ, что близко к удельной (на атом серы) энергии диссоциации молекул In_2S_3 ($\cong 5,6$ эВ/атом) [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в указанных технологических режимах роста пленок In_2S_3 наиболее существенными являются: адсорбция молекул серы (эффективная энергия десорбции $E_D \cong 5,3$ эВ); инжекция атомарной серы в приповерхностный слой твердой фазы In_2S_3 и активация ее диффузии ($E_{Dif} + E - E_0 \cong 3,3$ эВ). Такие же механизмы являются наиболее существенными и для гетерогенных систем типа $A_2^{III}C_3^{VI} - A^{III}B^V$, полученных методом термостимулированного гетеровалентного замещения в анионной подрешетке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сысоев Б. И., Безрядин Н. Н., Буданов А. В и др. // Микроэлектроника. 1990. Т. 19. Вып. 6. С. 591—594.
2. Безрядин Н. Н., Татохин Е. А., Буданов А. В. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 12. С. 1447—1449.
3. Безрядин Н. Н. Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // ПТЭ. 1998. № 5. С. 150—152.
4. Антюшин В. Ф., Буданов А. В., Татохин Е. А. и др. // Изв. ВУЗов. сер. Электроника. 2002. № 5. С. 9—12.
5. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: «Высшая школа», 1973. 655 с.
6. Гринглер Р. Применение термической десорбции, инфракрасной спектроскопии и эллипсометрии для ис-

следования поверхности / Под ред. В. Б. Сандомирского и А. Г. Ждана. М.: «Мир», 1977. С. 136—163.

7. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: «Химия», Т. 1. 1973. 391 с.

8. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: «Наука», 1975. 220 с.

Буданов Александр Владимирович — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Безрядин Николай Николаевич — профессор кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Татохин Евгений Анатольевич — доцент кафедры физики, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: (920) 2186892, e-mail: teakph43@gmail.com

Руднев Евгений Владимирович — доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, тел.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Budanov Aleksandr V. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (903) 8527719, e-mail: budanova9@gmail.com

Bezryadin Nikolay Nikolaevich — professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technologies; tel.: (960) 1240579, e-mail: phys@vgta.vrn.ru

Rudnev Evgeniy V. — associate professor of department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University; tel.: (951) 8764844, e-mail: rudneff@mail.ru

Tatokhin Evgeniy A. — associate professor of department of Physics, Voronezh State University of Engineering Technology; tel.: (920) 2186892, e-mail: teakph43@gmail.com