

03;06;11;12

## Получение тонких пленок полупроводниковых соединений с применением капиллярных испарителей

© Б.Н. Грицюк, А.А. Ляхов, С.В. Мельничук, В.Н. Стребжев

Черновицкий государственный университет,  
58012 Черновцы, Украина  
e-mail для переписки: melnych@cv.ukrtel.net

(Поступило в Редакцию 22 сентября 2000 г.)

Представлены экспериментальные результаты распределения толщины пленки разлагающихся полупроводниковых соединений, полученных с использованием капиллярных испарителей. В приближении вязкого потока получено выражение, описывающее толщину пленки на поверхности подложки в зависимости от расстояния от края капилляра до площадки осаждения и угла между осью капилляра и направлением осаждения.

### Введение

Получение тонких пленок полупроводниковых соединений методом термического испарения в вакууме затруднено, поскольку компоненты испаряются с различными скоростями, которые определяются упругостями их паров и количественными соотношениями в расплаве. Состав и свойства сконденсированных пленок в этом случае не соответствуют исходным материалам.

Одним из направлений технологии получения пленок разлагающихся и диссоциирующих соединений является создание испарителей специальной конструкции, в которых за счет тех или иных особенностей их устройства создается стационарный поток пара, конденсирующийся в виде пленок стехиометрического состава.

### Методика испарения материалов с применением капиллярных испарителей

В работах [1–3] описаны конструкции специальных испарителей для получения пленок многокомпонентных сплавов и соединений. Оригинальное решение указанной задачи представлено в конструкции испарителя для нанесения многокомпонентных пленок [4], содержащего тигель в виде пакета закрытых с одного конца капиллярных трубок с диаметром, обеспечивающим подавление конвективного перемешивания расплава. Каждая трубка испарителя загружается исходным многокомпонентным материалом полупроводника, и тигель подогревается коаксиальными цилиндрическими печками. Принцип действия испарителя заключается в том, что узкие капиллярные трубки подавляют перемешивание расплава в них и через некоторое время, в течение которого испаряющийся слой обедняется легколетучей компонентой, в расплавах самоустанавливается стационарное состояние, обеспечивающее их конгруэнтное испарение.

Однако испаритель, предложенный в [4], содержит и существенные недостатки. Для того чтобы загрузить

тигель в виде запаянных с одного конца капиллярных трубок, необходимо измельчить исходный монокристалл до порошка мелкой фракции. При этом возрастает суммарная площадь загрязненной и окисленной поверхности в исходной загрузке, что существенно влияет на чистоту и свойства полупроводниковых пленок. Кроме того, ввиду неоднородности теплового поля и различия порций загрузок в трубках расплавление исходного материала и соответственно стационарное состояние расплава наступает и заканчивается неодновременно в разных капиллярах. Это затрудняет получение пленок заданного состава, близкого к стехиометрическому. Определенные трудности представляет также необходимость загружать поочередно порошком капиллярные трубки. Сама загрузка каждого капилляра весьма ограничена, что приводит к быстрому опустошению тигля и соответственно определяет небольшой ресурс работы испарителя.

В работах [5,6] предложены капиллярные испарители для получения пленок полупроводниковых соединений, которые лишены указанных недостатков и позволяют получать высококачественные пленки стехиометрического состава. Для того чтобы капиллярные трубки представляли собой единую испаряющую систему, в конструкции испарителя предусмотрено питание их расплавом из одного объема. Для этого капилляры в нижней части соединяются, как сообщающиеся сосуды с общей некапиллярной емкостью для загрузки. Наличие этой емкости значительного объема позволяет увеличить ресурс работы испарителя и уменьшить число капиллярных трубок, поскольку запас исходного материала находится не в трубках. Конкретные варианты исполнения испарителя могут быть различными в зависимости от природы испаряемого соединения и поставленных технологических задач.

Нами изготовлены и испытаны капиллярные испарители с тиглями, выполненными из кварцевого стекла (рис. 1, *a*) и графита (рис. 1, *b*). Основными элементами их конструкции являются капиллярные трубки 1 (внутренний диаметр 0.8–1 mm), сообщающиеся с емкостью для загрузки 2 (диаметр 10–12 mm). В тигле из

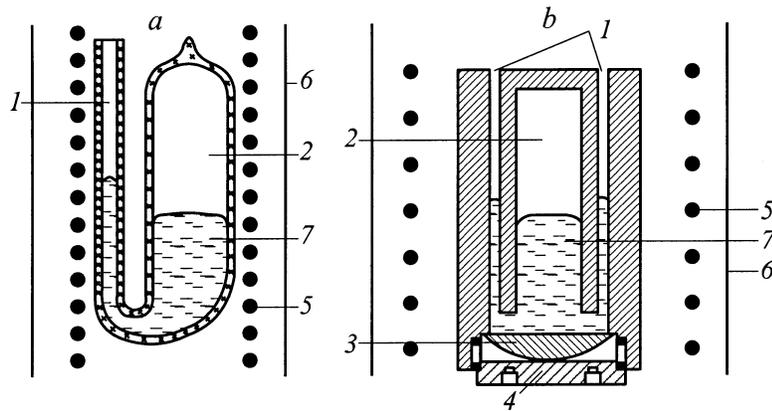


Рис. 1. Капиллярные испарители: *a* — кварцевый однокапиллярный, *b* — графитовый четырехкапиллярный.

кварцевого стекла одна капиллярная трубка, а емкость для загрузки имеет вид запаянной сверху ампулы. В графитовом тигле количество капиллярных трубок может варьироваться в зависимости от интенсивности и геометрии потока пара, а емкость для загрузки закрывается снизу прокладкой 3 и резьбовой пробкой 4. Подогрев тиглей осуществляется цилиндрическими вольфрамовыми нагревателями 5, окруженными тепловыми экранами 6 из танталовой фольги.

После плавления загрузки и поступления расплава 7 в капилляр испаряющий слой в течение некоторого времени переходного процесса обедняется летучим компонентом. Затем устанавливается стационарное состояние, при котором различие упругостей паров компонентов компенсируется их количественными соотношениями в расплаве. Истекающий пар при этом имеет удовлетворительное соотношение летучего и труднолетучего компонентов и конденсируется в виде пленки стехиометрического состава. Капиллярный испаритель со стеклянным тиглем удобно применять при подборе режимов испарения, осуществляя визуальный контроль за уровнями расплава, а также когда нежелателен контакт вещества расплава с иными материалами, кроме кварцевого стекла. Однако испаритель с тиглем из кварцевого стекла является одноразовым и его затруднительно изготовить с количеством капиллярных трубок более одной, что могло бы повысить скорость осаждения пленок.

Конструкция графитового испарителя позволяет многократно загружать тигель исходным веществом. Существенно то, что после плавления загрузки капилляры синхронно заполняются расплавом и выходят на режим испарения из стационарного состояния. Известно, что особенности конструкции испарителя существенно влияют на распределение конденсата по толщине на поверхности подложки. По степени влияния конструкции элементов на направленность и интенсивность потока пара испарители делятся на поверхностные, тигельные открытого типа, тигельные замкнутого типа дискретного действия и тигельные квазизамкнутого типа [7]. К последним можно отнести и капиллярные испарители.

Результаты расчетов распределения конденсата по толщине при испарении из точечного источника, испарителя малой площади, кольцевого и дискового испарителя, а также из реальных испарителей в виде эффузионной ячейки и конусных тиглей приведены в [8]. Однако в литературе отсутствуют данные по расчету толщины конденсата при испарении из капиллярных трубок. Ввиду важности получения равномерных по толщине пленок для оптических и других применений нами проведен анализ распределения конденсата при испарении из капиллярных испарителей.

## Расчет распределения толщины пленок

Зависимости толщины пленки от типа источника и его расположения по отношению к площадке осаждения детально проанализированы в [8]. Рассмотрен точечный источник, а также источники типа одномерной проволоки и двумерной площадки. В случае двумерной площадки считается, что испарение происходит по закону косинусов (закону Кнудсена). За единицу времени на площадку  $dS$ , положение которой определяется углом  $\Theta$ , осаждается масса  $dM$

$$dM = \frac{m \cos^2 \Theta}{\pi r^2} dS, \quad (1)$$

где  $m$  — масса материала, испаряющегося в единицу времени;  $r$  — расстояние от источника до площадки.

В нашем случае имеет место испарение из глубины капилляра, а не с открытой площадки, поэтому закон Кнудсена неприменим. До попадания в пространство вакуумной камеры пар должен пройти через капилляр.

Рассмотрим протекание через капилляр пара бинарного соединения, например CdSb. Обозначим радиус капилляра через  $a$  и длину —  $L$ . При давлении паров порядка 1 Торг отношение длины свободного пробега молекулы к диаметру капилляра в нашем случае равно 0.017, поэтому течение должно быть вязкостным [10]. Кроме того, скорость потока намного меньше скорости звука, поэтому число Маха — отношение скорости потока к скорости

звука в газе очень мало, что доказывает несжимаемость потока. При таких давлениях число Рейнольдса для потока очень мало ( $Re < 10$ ), поэтому течение ламинарное. Расстояние  $L_e$  от начала течения, на котором поток становится полностью сформированным, определяется соотношением  $L_e = 0.227a Re$  [9]. В нашем случае оно много меньше длины части капилляра, по которой движется поток. По оценкам [10], даже при таких низких давлениях скорость потока вблизи стенок неравна нулю и составляет величину порядка 6% от рассчитанной скорости. Определим поток  $Q$  как произведение скорости потока  $v$  на сечение капилляра  $S$  и на среднее давление  $P$ , при котором эта скорость определяется,

$$Q = PSv. \quad (2)$$

При указанных выше условиях справедлив закон Пуазейля

$$Q = \pi a^4 P (p_1 - p_2) / (8\eta L), \quad (3)$$

где  $p_1, p_2$  — давления пара вблизи испаряющей площадки и в конце капилляра соответственно;  $\eta$  — динамическая вязкость пара.

Давление пара при выходе из капилляра  $p_2$  значительно меньше давления  $p_1$  вблизи испаряющей поверхности, которое слабо уменьшается по длине капилляра, тогда можно принять  $P \approx p_1$ . С другой стороны, поток можно записать в виде

$$Q = kT \frac{N_A}{\mu} \frac{dm}{dt}, \quad (4)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu$  — атомная масса испаряющегося вещества,  $dm/dt$  — скорость испарения; из (2)–(4) находим давление  $P$  и скорость потока  $v$ .

Будем рассматривать движение частиц в системе отсчета, которая движется со скоростью  $v$  вместе с потоком. Выделим внутри потока небольшой слой, который ограничен двумя концентрическими сферами с близкими радиусами  $r$  и  $r + dh$ . Число атомов внутри слоя

$$dN = 4\pi \cdot r^2 \cdot n \cdot dh, \quad (5)$$

где  $n$  — концентрация частиц в слое.

В выделенном слое число частиц остается постоянным ( $dN = \text{const}$ ), поэтому

$$n = \frac{dN}{4\pi \cdot dh} \frac{1}{r^2}.$$

Достигая подложки, частицы осаждаются, поэтому для толщины осажденного слоя имеем

$$H = \frac{C}{r^2}, \quad r = Vt, \quad (6)$$

Здесь

$$C = \frac{dm}{dt} \frac{1}{\pi \rho}$$

— константа, зависящая от скорости испарения;  $t$  — время, за которое частица достигает площадки осаждения;

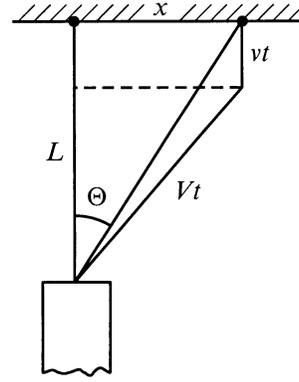


Рис. 2. Схема процесса осаждения частиц при испарении из капилляра.

$V$  — тепловая скорость движения частиц;  $\rho$  — плотность пара внутри капилляра. Как видно из рис. 2,

$$vt = L - \sqrt{(Vt)^2 - x^2}. \quad (7)$$

Решая (7) относительно  $t$ , находим

$$t = -L^2 v^2 + \sqrt{L^2 v^2 - (V^2 - v^2)(x^2 + L^2)}. \quad (8)$$

В качестве  $V$  можно взять среднюю скорость движения атомов —  $V = (3RT/\mu)^{1/2}$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная). Один из корней квадратного уравнения отбрасываем, так как  $t$  должно быть положительным. Средние тепловые скорости атомов кадмия и сурьмы отличаются на 4.37%, поэтому при расчетах их можно считать одинаковыми и равными  $V = (V_{Sb} + V_{Cd})/2$ . Учитывая, что  $x^2 + L^2 = L^2 / \cos^2 \Theta$ , из формул (6) и (8) получаем

$$H(\Theta, L) = \frac{C(V^2 - v^2)^2 \cos^4 \Theta}{V^2 L^2 \left( \cos 2\Theta v^2 - 2 \cos \Theta v \sqrt{V^2 - v^2} \sin^2 \Theta + V^2 \right)}, \quad (9)$$

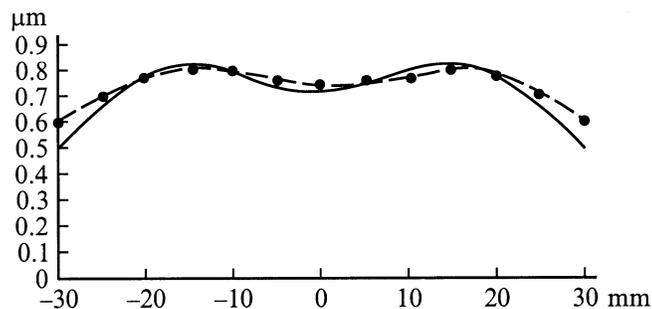
где  $L$  — расстояние от конца капилляра до подложки;  $\Theta$  — угол между осью капилляра и радиус-вектором, проведенным от центра площадки испарения (окружности открытого конца капилляра) до точки на площадке осаждения, в которой определяется толщина пленки  $H(\Theta, L)$ .

Если скорость потока  $v$  внутри капилляра равна нулю, что выражение (9) переходит в закон Кнудсена для излучающей площадки

$$H = \frac{C \cos^2 \Theta}{L^2} = \frac{C \cos^2 \Theta}{r^2}.$$

## Экспериментальные результаты

С помощью капиллярных испарителей предложенной конструкции нами были напылены пленки полупроводниковых соединений группы  $A_2B_5$  — CdSb и ZnSb. При



**Рис. 3.** Распределение толщины пленки на поверхности подложки.

испарении данных соединений из испарителей обычной конструкции (лодочки, спиральные, ленточные испарители, тигли) [7] происходит диссоциация на отдельные компоненты. В результате в начальной стадии процесса обогащены легколетучей компонентой Cd или Zn. Затем образуются многофазные смеси метастабильных соединений кадмия и сурьмы. Пленки CdSb, приближающиеся по составу к стехиометрическим, получены дискретным испарением в [11], испарением из двух источников в [12], лазерным испарением в [13]. Данные методы отличаются большой технической сложностью. Пленки CdSb и ZnSb, обладающие свойствами, близкими к исходным монокристаллам, получены нами с применением капиллярных кварцевых испарителей [5,14] и графитовых [6]. В этих соединениях показано, что в последовательно напыленных пленках в одном технологическом процессе наблюдается изменение состава и свойств от металлических к полупроводниковым за время переходного процесса в капиллярном испарителе. После установления в испарителе стационарного режима испарения свойства пленок соответствуют монокристаллам CdSb или ZnSb. Особенно отчетливо этот процесс прослеживается на сериях температурных зависимостей электропроводности для пленок в порядке их получения [14].

В настоящей работе нами экспериментально исследовано распределение пленок CdSb по толщине при напылении из графитового испарителя с четырьмя капиллярами. Напыление проводилось в установке ВУП-5 при вакууме  $1 \cdot 10^{-6}$  Торр на ситалловые подложки, находящиеся на расстоянии 12 см от открытого конца капилляра. Распределение пленок по толщине определялось измерениями на многолучевом интерферометре МИИ-11, а также исследованием профиля скола структуры подложка–пленка на электронном растровом микроскопе РЭМ-100У.

На рис. 3 приведены результаты измерения толщины пленки (штрихпунктирная кривая), которая получена с использованием четырехкапиллярного испарителя. Сплошная кривая представляет результат расчета распределения толщины конденсата при напылении из четырех капилляров, расположенных в вершинах квадрата. Как видно из рисунка, применением испарения из

четырех капилляров удается выровнять толщину пленок на значительной площади. Качество полученных пленок, а также достигнутое совпадение расчетных и экспериментальных кривых распределения толщины позволяют говорить о целесообразности применения капиллярных испарителей и предложенного подхода к расчету толщины пленочных покрытий.

## Список литературы

- [1] Буккер Ю.М., Валеев А.С., Ванин А.А. и др. А.С. № 659642. БИ. 1979. № 16. 74.
- [2] Кузнецов В.М. // Вакуумная техника. ВИНТИ, 1977. № 8. 16 с.
- [3] Ченов Б.А., Олеськив С.П., Олеськив Б.С. // Физическая электроника. Львов: Изд-во Львовского госуниверситета, 1989. Т. 38. С. 66.
- [4] Долидзе Г.Ф., Якашвили Д.В., Вигдорovich В.Н., Ухлинов Г.А. А.С. № 544711. БИ. 1977. № 4. 74 с.
- [5] Грицюк Б.Н., Стребежев В.Н. // ПТЭ. 1997. Т. 5. С. 157.
- [6] Грицюк Б.Н., Стребежев В.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Харьков: ВАНТ, 1998. 207 с.
- [7] *Технология тонких пленок. Справочник* / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 604 с.
- [8] Holland L., Steckelmacher W. // Vacuum. 1952. Vol. 11. N 4. P. 346.
- [9] Langhaar H.L. // J. Appl. Mechan., 1942. Vol. 9. P. A-55.
- [10] Дэшман. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1960. 715 с.
- [11] Бараов С.И., Главацкий И.В., Збигли К.Р., Чебан А.Г. // Термоэлектрические приборы и пленки. Л., 1976. 194 с.
- [12] Masamu Komatsu, Noriaki Matsuda, Yasube Kashiwaba, Hiroshi Saito // Mat. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 835.
- [13] Грицюк Б.Н., Ничей С.В. // ПТЭ. 1997. № 2. С. 114.
- [14] Грицюк Б.Н., Золотухина В.В., Раренко И.М., Стребежев В.Н. // Физическая электроника. Львов: Изд-во Львовского госуниверситета, 1989. Т. 39. С. 19.