

03;06;11;12

## Самоорганизация при осаждении пленок полупроводников в среде атомарного водорода

© С.Н. Ромашин,<sup>1</sup> А.В. Седов,<sup>1</sup> Э.В. Касаткин,<sup>2</sup> В.Ф. Харламов<sup>1</sup><sup>1</sup> Орловский государственный технический университет,  
302020 Орел, Россия

e-mail: kharl@ostu.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,  
Москва, Россия

e-mail: elchem@cc.nifhi.ac.ru

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2003 г.)

С помощью сканирующего туннельного микроскопа установлено, что осажденные в среде атомарного водорода на медные подложки пленки германия содержат наноструктуры с характерным размером 30–40 нм. Исследованы локальная проводимость, фотопроводимость и неравновесная хемопроводимость пленок. Наблюдалось травление германиевых и кремниевых пленок, а также фуллереновой черни атомарным водородом.

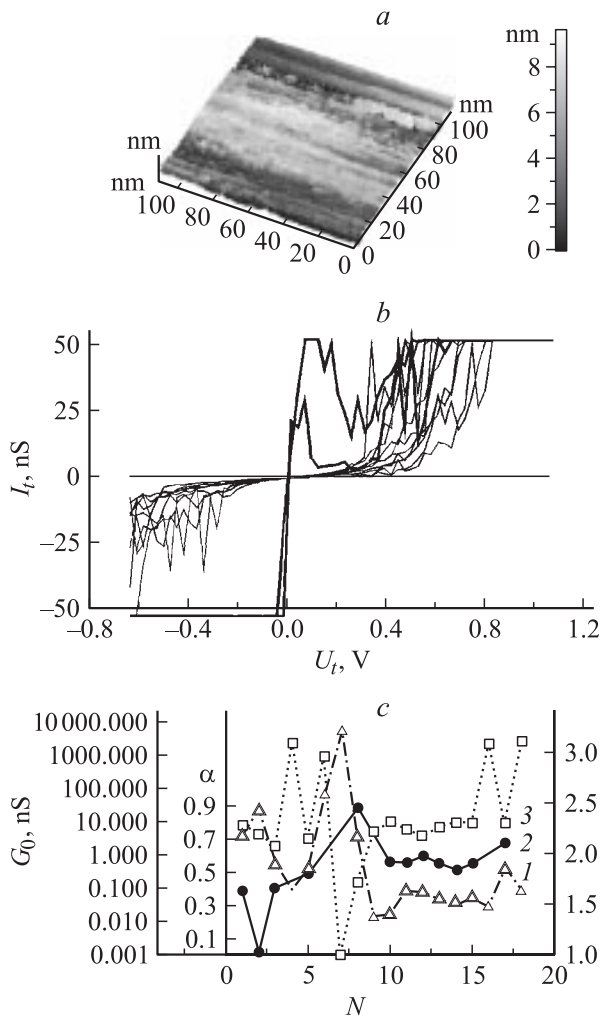
При выполнении исследований (поискового характера) предполагалось, что в процессе напыления атомов углерода, германия или кремния на подложку, помещенную в среду атомов водорода, будет происходить удаление слабо связанных с поверхностью атомов в виде летучих гидридов, что создаст предпосылки для образования устойчивых углеродных, германиевых или кремниевых наночастиц или наноструктур, не содержащих аморфных включений.

Нелегированные кристаллы германия и кремния или графит размалывали, затем порошок помещали в нагреваемую током лодочку, находящуюся внутри проточного реактора, через который непрерывно прокачивали атомно-молекулярную смесь водорода ( $P_{H_2} = 50$  Па;  $n_H = 10^{14}$  см<sup>-3</sup>). Содержание примесей в водороде равнялось  $5 \cdot 10^{-3}$ %. Атомы Н получали с помощью высокочастотного разряда в молекулярном водороде. Температура лодочки, измеренная термопарой, составляла 800 К. Возле лодочки помещали полированную медную подложку, подложку из стекла, а также датчик пьезорезонансных кварцевых весов чувствительностью  $4.4 \cdot 10^{-9}$  г. На подложку из стекла предварительно напыляли два алюминиевых контакта, зазор между которыми составлял 5 нм. Во время опытов контролировали электропроводность пленки, напыляемой на стеклянную подложку, а также массу напыляемого вещества. В режиме напыления все подложки имели температуру 295 К. Установлено, что в одних и тех же условиях скорость осаждения атомов на стеклянную подложку и серебряную поверхность пьезодатчика быстро падает в ряду распыляемых мишеней: германий, кремний, графит.

Структура поверхности германиевых пленок разной толщины, напыленных на подложки из меди, была исследована на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) в режиме  $I_0 = \text{const}$  (где  $I_0$  — устанавливаемый и стабилизируемый туннельный ток) при измерении на воздухе с различным увеличением и соответственно дискретностью перемещения по полю от 0.036 до 7.0 нм

(полем изображения от 5 нм до  $\sim 1$   $\mu$ m). Изучены также электрофизические свойства пленок. Обнаружено, что на образцах наследуется рельеф медной подложки и на ряде мест, где германиевое покрытие не сплошное, наблюдаются свойства, соответствующие окисленной медной поверхности. При высоком увеличении выявляются практически гладкие участки с минимальным нанорельефом. На рис. 1 и 2 представлены типичные результаты для двух образцов с минимальной (образец 1) и максимальной (образец 2) толщиной германиевой пленки.

СТМ изображение образца 1 (рис. 1, а) на поле  $109.90 \times 111.32$  нм имеет максимальную высоту 8.75 нм, на нем не просматривается выраженного нанорельефа (перепад высот в среднем 1 нм). В правой части СТМ изображения диагностируется наличие нанодефектов типа „царапины“. Локальная туннельная вольт-амперометрия этого образца диагностирует неоднократные нарушения формы кривых  $I_t(U_t)$  ( $I_t$  — туннельный ток;  $U_t$  — туннельное напряжение), а именно электрический пробой и временное подавление проводимости, что интерпретировано как проявление запирающих свойств поверхностного оксида меди. Такая аномальная форма кривых  $I_t(U_t)$  выявлена и для контрольного медного образца, а ее появление зависит от диапазона развертки туннельного напряжения. На других, „не аномальных“ участках поверхности кривые  $I_t(U_t)$  имеют нормальный вид, как следует из рис. 1, б, на котором даны результаты локальной вольт-амперометрии для снятого с максимальным разрешением фрагмента этого СТМ изображения. Игла СТМ перемещалась по образцу по линии из 18 мест с шагом по 0.0044 нм. Обработка этих спектров позволила выявить, что локальная, не искаженная полем туннельная проводимость  $G_0$  для четырех мест с аномальной проводимостью достигала 1–3  $\mu$ S, а для остальных составляла  $7.3 \pm 1.6$  nS. Учитывая, что изначально заданная, поддерживающая СТМ проводимость  $G_1 = 8.42$  nS, находим, что отношение  $G_0/G_1$

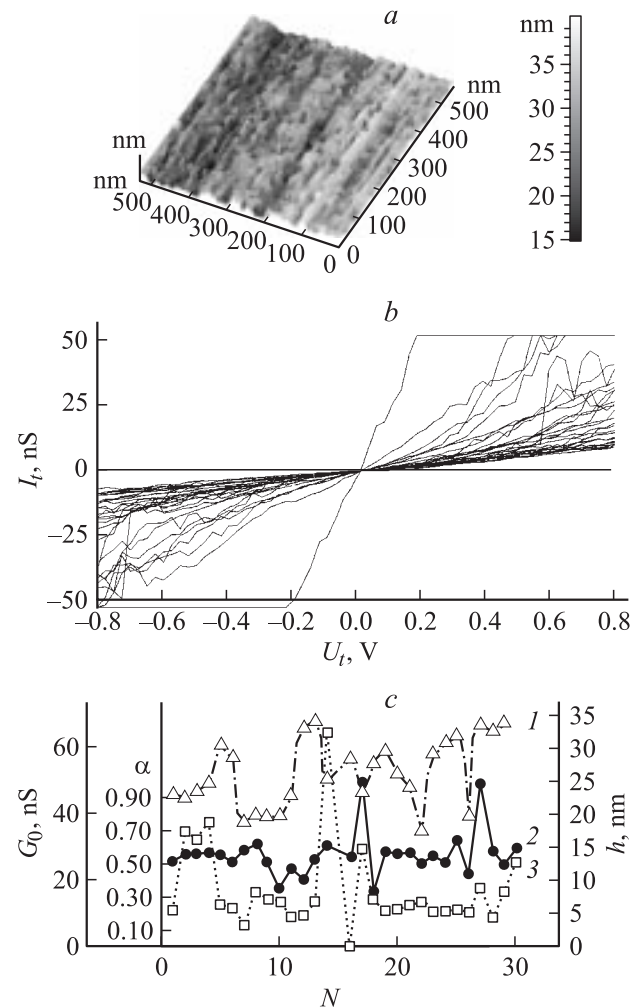


**Рис. 1.** Результаты изучения германиевой пленки, напыленной в среде атомарного водорода и имеющей минимальную толщину, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

близко к единице. На рис. 1, *c* приведены значения  $G_0$  и измеренные СТМ  $z$ -координаты соответствующих точек. Общий разброс высот этого СТМ изображения не превысил 3.5 нм. Коэффициент  $\alpha$ , отражающий асимметрию переноса электрона через туннельный промежуток, для данного опыта составил  $0.42 \pm 0.03$ , что указывает на повышенные донорные свойства поверхности, по-видимому, из-за значительного легирования германия медью в ходе получения покрытия.

СТМ изображение образца 2, характерный пример которого приведен на рис. 2, *a*, имеет максимальную высоту 40 нм на поле  $552 \times 550$  нм, на нем просматривается нерегулярный нанорельеф, отвечающий в среднем холмам высотой около 5 нм диаметром порядка 30–40 нм. Локальная туннельная вольт-амперометрия на этом образце при сканировании „по линии“ с расстоянием между точками по 5.817 нм диагностирует достаточно регулярную форму кривых  $I_t(U_t)$ , ряд из которых (одна

четверть) отличается заметно повышенным наклоном, что указывает на увеличенную туннельную проводимость таких мест. В месте, соседнем с максимально проводящим, напротив, проводимость почти отсутствует ( $G_0 = 0.001$  нС, точки 15 и 16). Обработка этих 31 спектров позволила выявить, что локальная туннельная проводимость составляла  $G_0 = 12.605 \pm 2.748$  нС при такой же, как на рис. 1, заданной проводимости  $G_1 = 8.42$  нС, т. е. в полтора раза выше, чем на образце 1 (если не учитывать anomalously проводящие места). На рис. 2, *c* приведены как  $z$ -координаты всех этих мест (кривая 1), так и значения  $G_0$  (кривая 3) и видно, какие из мест обладают повышенной локальной проводимостью. Общий разброс высот этого спектра не превысил 15 нм при вышеуказанном перепаде высот СТМ изображения. Среднее значение коэффициента  $\alpha$  для данного опыта (кривая 2) составило  $0.530 \pm 0.018$ , что указывает на повышенные акцепторные свойства поверхности (вероятно, из-за пониженной концентрации свободных зарядов в Ge).

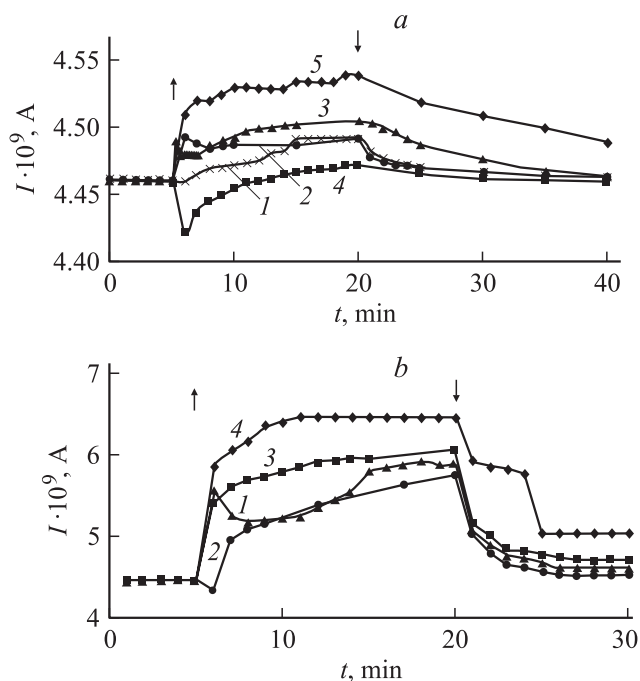


**Рис. 2.** Результаты изучения германиевой пленки, напыленной в среде атомарного водорода и имеющей максимальную толщину.

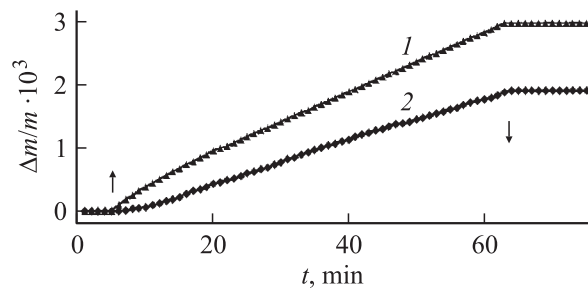
Таким образом, между образцами с различной толщиной напыленного на медную подложку германиевого покрытия по результатам измерений на сканирующем туннельном микроскопе выявлены явные отличия, указывающие на появление наноструктуры на более толстом покрытии и практически полной изоляции таким покрытием медной основы, чего еще нет в случае покрытия образца 1. Туннельная проводимость и донорно-акцепторные свойства поверхности изменяются в зависимости от толщины покрытия.

Была изучена неравновесная электропроводность полученных германиевых пленок, обусловленная образованием электронно-дырочных пар при взаимодействии атомарного водорода с поверхностью пленок. После включения и выключения источника атомов Н наблюдаются относительно медленные изменения электропроводности. Величина неравновесной электропроводности увеличивается с ростом температуры, которую меняли, нагревая стенки реактора (рис. 3). Аналогичные данные получены при изучении фотопроводимости пленки. Эти результаты свидетельствуют о прыжковом механизме проводимости пленки, обусловленной туннелированием носителей тока между ее неоднородностями.

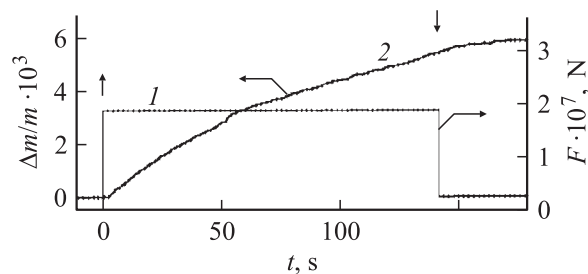
Было исследовано распыление германиевых и кремниевых пленок атомарным водородом. Для этого в помощь пьезорезонансных кварцевых весов контролировалась масса пленки, предварительно осажденной на одну или обе стороны пьезодатчика. Наблюдалось травление пленок германия и кремния атомами водорода, скорость которого возрастала с ростом температуры (рис. 4).



**Рис. 3.** Зависимость силы тока через германиевую пленку от времени после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода.  $T = 295$  (a), 315 K (b). Цифры — номера измерений экспериментальных кривых.



**Рис. 4.** Зависимость от времени уменьшения массы кремниевой пленки вследствие ее травления атомарным водородом после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода при различных температурах:  $T = 315$  (1), 295 K (2).  $\Delta m = m_0 - m$ ;  $m_0$  — начальная масса пленки;  $m$  — масса пленки в момент времени  $t$ .



**Рис. 5.** Зависимость от времени динамического эффекта реакции рекомбинации атомов водорода на поверхности фуллереновой черни (1) и уменьшения массы черни вследствие ее травления атомарным водородом (2) после включения ( $\uparrow$ ) и выключения ( $\downarrow$ ) источника атомов водорода.  $T = 295$  K.

Обнаружено энергичное травление атомарным водородом фуллереновой черни (продукта конденсации при осаждении паров графита, представляющего собой аморфный остаток, не содержащий фуллеренов). На рис. 5 приведена кинетическая кривая уменьшения массы фуллереновой черни, помещенной в среду атомарного водорода, а также одновременно измеренная зависимость от времени динамического эффекта реакции  $H + H \rightarrow H_2$ , протекающей на поверхности черни  $F(t) = GJ(t)$ , где  $J$  — скорость этой реакции;  $G$  — коэффициент, зависящий от распределения по импульсам частиц газа в плоскости поверхности.

Таким образом, установлено, что осаждаемые в среде атомарного водорода пленки германия неоднородны и содержат наноструктуры с характерным размером (30–40) nm. Обнаружено распыление пленок германия, кремния и фуллереновой черни атомарным водородом. Подбором технологических параметров, по-видимому, можно усилить процессы самоорганизации в осаждаемом в среде атомарного водорода слое германия, кремния или графита.

Авторы выражают благодарность А.В. Куликову (ИПХФ РАН), любезно предоставившему фуллереновую чернь для исследований.