

ОБ ОДНОМ ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ТОНКИХ СЛОЕВ

В.И.Петросян

В настоящее время проблема управляемого получения совершенных монокристаллических тонких полупроводниковых слоев имеет не только большое прикладное значение, но также представляет самостоятельный интерес.

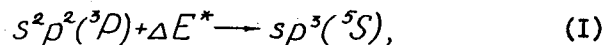
Однако до сих пор многие экспериментальные факты не получили своего объяснения, а отсутствие достаточно ясных теоретических представлений о физико-химических явлениях кристаллизации тонких слоев [1,2,3,4] ограничивает возможности экспериментаторов в направлении создания условий, благоприятствующих "монокристаллизации".

Несмотря на то, что привлечение квантовомеханических представлений о природе химических сил, действующих в полупроводниках, для определения их электронных свойств дало положительные результаты и широко используется [5,6], методы решения вопросов образования полупроводниковых структур в основном остаются феноменологическими.

В данной работе исследовалась возможность квантовохимического и кинетического подхода к проблеме кристаллизации полупроводниковых слоев. При этом вовсе не преследовалась цель построения какой-то новой теории.

Задача состояла в том, чтобы привлечь внимание к обсуждаемому вопросу и указать на некоторые соотношения, которые в конечном счете могли бы быть полезны.

Рассмотрим, например, монокристалл такого элементарного полупроводника, как германий. В кристаллическом состоянии атомы Ge находятся в четырехвалентном состоянии с тетраэдрическим расположением валентных связей [5], в основном же состоянии атомы Ge двухвалентны. Как известно [7,8,9,10], основное состояние атомов Ge характеризуется мультиплетным термом $^3P_{0,2}$ с электронной конфигурацией s^2p^2 , а тетраэдрическому состоянию, согласно [7,8,10], предшествует четырехвалентное возбужденное состояние 3S_2 , связанное с переходом одного из внешних s^2 -электронов на p -орбиту:



причем, энергия этого перехода для Ge определяется величиной [II]

$$\Delta E^* = 5,2 \text{ ev} (\sim 120,3 \text{ ккал/моль}).$$

В результате взаимодействия атомов между собой внешние s - и p -орбиты возбужденного атома комбинируют друг с другом. Это приводит к перераспределению плотности электронных облаков и концентрации их в определенных направлениях, после чего атомы вступают в химическую связь, выделяя энергию связи $\Delta E_{св}$, с избытком компенсирующую затраты на возбуждение [8, 10]. В зависимости от способа комбинации орбит различают sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацию, каждой из которых соответствует определенное пространственное расположение валентных связей (рис. I), характеризующееся соответствующими волновыми функциями [8, 10, 12, 13, 14]: в одноэлектронном приближении

а) для возбужденного sp^3 -состояния:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= s = f(r), \\ \psi_2 &= p_x = f(r) \sin \theta \cos \varphi, \\ \psi_3 &= p_y = f(r) \sin \theta \sin \varphi, \\ \psi_4 &= p_z = f(r) \cos \theta, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где r, θ, φ - сферические координаты;
б) для sp -гибрида:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x), \\ \psi_3 &= p_y, \\ \psi_4 &= p_z; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

в) для sp^2 -гибрида:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x + \frac{\sqrt{6}}{2}p_y), \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(s - \frac{\sqrt{2}}{2}p_x - \frac{\sqrt{6}}{2}p_y), \\ \psi_4 &= p_z; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

г) для sp^3 -гибрида:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

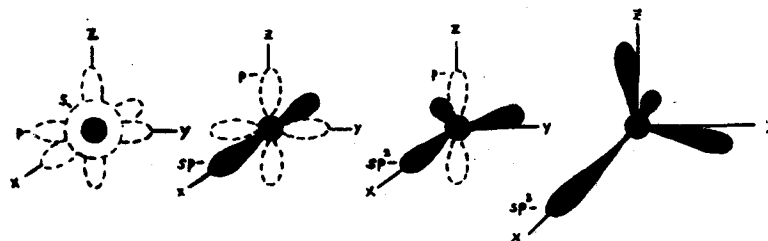
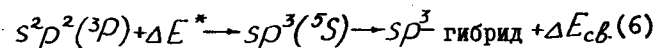


Рис. I. Пространственные ориентации электронных орбит:
а) sp^3 -состояние, б) sp -гибрид, в) sp^2 -гибрид, г) sp^3 -гибрид.

Таким образом, тетраэдрическая связь возникает в результате возбуждения атома в $sp^3(^5S)$ - состояние с последующей sp^3 -гибридизацией и высвобождением энергии связи $\Delta E_{cb} \gg \Delta E^*$.



С другой стороны, энергетический переход атома сопровождается также и энтропийным изменением, поскольку вероятность того или иного состояния связана с энтропией.

Воспользовавшись формулой Больцмана для энтропии и выражением квантостатистической вероятности для электронов [15, 16, 17]

$$S = \kappa \ln W_{cr}, \quad (7)$$

$$W_{cr} = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - n_i)! n_i!}, \quad (8)$$

где g_i - квантовый вес i -го состояния,
 n_i - число электронов в i -ом состоянии,

легко найти, что конфигурационная энтропия перехода из одного состояния в другое равна *)

$$\Delta S^* = S_2 - S_1 = \kappa \ln \frac{W_{2cr}}{W_{1cr}}. \quad (9)$$

Откуда, подставляя $W_{2cr}^{(3)}$ и W_{1cr} из таблицы I, получаем для энтропии перехода $s^2p^2 \rightarrow sp^3$ - гибрида значение

$$\Delta S^* = \kappa \ln \frac{W_{2cr}^{(3)}}{W_{1cr}} = \kappa \ln \frac{1}{15}. \quad (10)$$

Итак, объединение атомов в кристалл сопровождается процессом их внутренней энергетической ΔE^* и энтропийной ΔS^* активации.

Поэтому, если в единицу времени на единице поверхности конденсируется n атомов, которые в начальный момент находятся в некотором состоянии двумерного пара [4, 18, 19, 20, 21, 22], то согласно теории скоростей реакций [23, 24, 25] только часть из них

$$\alpha = \frac{n^*}{n} = \exp\left\{-\frac{\Delta E^*}{\kappa T_n}\right\} \exp\left\{\frac{\Delta S^*}{\kappa}\right\}, \quad (11)$$

*) Здесь изменение энтропии по координате реакции не учитывается.

где ΔE^* и ΔS^* - соответственно энергия и энтропия активации sp^3 -гибридного состояния,

T_n - абсолютная температура испарения,

κ - константа Больцмана,

будет находиться в активированном состоянии и имеет возможность вступить в "реакцию кристаллизации" *).

Т а б л и ц а I.

Значения статистической вероятности некоторых состояний

Состояние		Квантовый вес	Число электронов	Статистическая вероятность
s^2p^2	s	$g_s = 2$	$n_s = 2$	$W_{1cr} = \frac{2!6!}{0!2!4!2!} = 15$
	p	$g_p = 6$	$n_p = 2$	
sp^3	s	$g_s = 2$	$n_s = 1$	$W_{2cr}^{(0)} = \frac{2!6!}{1!1!3!3!} = 40$
	p	$g_p = 6$	$n_p = 3$	
sp -гибрид	sp	$g_{sp} = 2$	$n_{sp} = 2$	$W_{2cr}^{(1)} = \frac{2!4!}{0!2!2!2!} = 6$
	p	$g_p = 4$	$n_p = 2$	
sp^2 -гибрид	sp^2	$g_{sp^2} = 3$	$n_{sp^2} = 3$	$W_{2cr}^{(2)} = \frac{3!2!}{0!3!1!1!} = 2$
	p	$g_p = 2$	$n_p = 1$	
sp^3 -гибрид	sp^3	$g_{sp^3} = 4$	$n_{sp^3} = 4$	$W_{2cr}^{(3)} = \frac{4!}{0!4!} = 1$

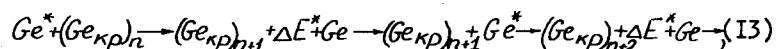
Это отношение числа реакционных актов, благоприятствующих кристаллизации, к общей массе конденсата может быть принято за меру совершенства ожидаемой кристаллической структуры. Как уже отмечалось, при объединении атомов в кристалл выделяется энер-

*) Мысль об аналогии процесса кристаллизации с химическими реакциями высказывалась еще Я.И.Френкелем в [39].

гия связи $\Delta E_{CB} \approx \Delta E^*$. Для кристаллического германия энергия, приходящаяся на одну связь Ge-Ge составляет 42 ккал/моль [26]. В результате этого может возникнуть тепловая цепь, и процесс кристаллизации примет цепной характер [23, 27]. Относительное число активированных атомов при этом значительно повысится и будет равно произведению длины цепи ν на степень активации x_0 :

$$x = \nu x_0^* \quad (I2)$$

Величину x примем за "степень совершенства" кристаллического слоя. Что касается цепи, то ее развитие может идти по следующему циклу: термически возбужденный атом, переходя в четырехвалентное состояние и встраиваясь в решетку, передает избыточную энергию столкнувшемуся с ним невозбужденному атому и возбуждает его и т.д.



то есть необходимая энергия активации переносится последним звеном цепи подобно эстафете, причем траекторию цепи, по-видимому, можно связать с формой роста кристалла, так как в отличие от газовых цепных реакций в данном случае звенья цепи закрепляются вдоль пути ее развития. Наряду с этим с некоторой вероятностью энергия будет также и рассеиваться бесполезно для реакции, что является причиной обрыва цепи. По Семенову [23, 27, 28] длина цепи определяется как величина, обратно пропорциональная вероятности обрыва цепи:

$$\nu = \frac{1}{1-\alpha} \quad (I4)$$

где вероятность развития цепи α пропорциональна отношению скорости (ω_p) вхождения активных центров в реакцию к общей ско-

* Отсюда следует также и другое определение, а именно, так как скорость цепной реакции равна произведению длины цепи на число поставляемых каждую секунду активных центров [23], то

$$x = \nu x_0 = \frac{\nu n^*}{n} = \frac{\omega_{KP}}{n} \quad ,$$

т.е. "степень совершенства" x представляет собой отношение скорости "совершенного" роста (или "монокристаллизации") ω_{KP} к общей скорости конденсации n .

рости ($\omega_{обш}$) их исчезновения -

$$\alpha = \xi \frac{\omega_p}{\omega_{обш}} \quad (I5)$$

а величина $\xi \approx 1$ есть среднее число вторичных активных центров, порождаемых одной элементарной реакцией. Если теперь учесть, что в нашем случае скорость реакции

$$\omega_p = K_1 x_0 (1 - x_0) \quad (I6)$$

а скорость гибели активных центров, минуя реакцию, складывается соответственно из скоростей рекомбинационного взаимодействия "кристаллизационных цепей" и рассеивания на примесях (в широком смысле) и на кристаллической решетке

$$\omega_{гиб} = K_1 x_0^2 + K_1 x_0 x_{np} + K_2 x_0 \quad (I7)$$

где x_{np} - относительная концентрация примесей,

K_1 - вероятность двойных столкновений сконденсированных атомов в единицу времени на единице поверхности,

K_2 - вероятность передачи избыточной энергии решетке подслоя в единицу времени,

то, согласно определению (I5), для α получаем:

$$\alpha = \frac{\xi (1 - x_0)}{(1 - x_0) + x_0 + x_{np} + K_2/K_1} \quad (I8)$$

так что длина "кристаллизационной цепи" (I4) равна:

$$\nu(x_0) = 1 + \frac{\xi (1 - x_0)}{x_0 - (\xi - 1)(1 - x_0) + x_{np} + K_2/K_1} \quad (I9)$$

Отметим, что возникающие при обрывах искажения валентно-электронной структуры атомов могут служить источником различных дефектов. Если включается дополнительный к термическому источник энергетической активации (например, возбуждение электронным ударом или разрядом в парах и т.п.) со степенью активации γ и в результате снижения энергии активации на величину теплоты адсорбции Q , общее число кристаллизационных актов повышается. Выражение "степени совершенства" при этом несколько видоизменяется, приобретая более общую форму:

$$\alpha = \nu(\alpha_0) \cdot \alpha_o,$$

где ν по-прежнему определяется равенством (19), а

$$\alpha_o = \left\{ \gamma + (1-\gamma) \exp \left[-\frac{\Delta E^* - Q}{kT_{II}} \right] \right\} \exp \frac{\Delta S^*}{k}. \quad (20)$$

При эпитаксиальном выращивании, вероятно, происходит естественная энергоэнтальпийная активация. Монокристаллическая поверхность оказывает на конденсирующиеся атомы необходимое возмущающе-каталитическое действие ($\Delta E^* \rightarrow \Delta E^* - Q \rightarrow 0, \exp \frac{\Delta S^*}{k} \rightarrow 1$) и, кроме того, ориентируя отдельные кристаллиты в едином направлении, способствует образованию однородного, гомогенного, слоя. Так как не все выступающие на поверхность атомы находятся в одинаковом валентном состоянии [6, 29], то, обозначив через η степень заполнения поверхности активными центрами, получаем для α значение, равное

$$\alpha = \nu(\alpha_0) \cdot \alpha_o,$$

где теперь

$$\alpha_o = \eta + (1-\eta) \exp \left[-\frac{\Delta E^* - Q}{kT_{II}} \right] \cdot \exp \frac{\Delta S^*}{k}. \quad (21)$$

Как и следовало ожидать, выражение (21) показывает, насколько важно иметь весьма чистую от дефектов и посторонних адсорбированных примесей наращиваемую поверхность кристалла, которые, кроме того, что сокращают длину цепи (см. (19)), экранируют ее каталитическое действие.

В этой связи причины образования переходного дефектного слоя при эпитаксиальном наращивании [30, 31, 32, 33] можно было бы объяснить тем, что в результате адсорбции примесей и искажения микроструктуры поверхности (перегибридизация и замыкание выступающих на поверхность свободных валентностей [6, 29, 34]), активная часть поверхности сокращается. В этих условиях совершенство слоя неминуемо падает, и только впоследствии дефекты, по-видимому, постепенно исчезают, и структура становится более совершенной. Валентно-электронное состояние поверхностных атомов является настолько существенным, что может в некоторых случаях определить скорость роста граней кристалла.

Действительно, если выходящие на поверхность (III) S -, P -валентности не насыщены, а на поверхности (100) полови-

на P -валентностей находится в насыщенном состоянии (Рис. 2) [6], то совершенно естественным образом скорость роста в направлении [III] должна быть выше [35], хотя последнее обстоятельство может затухиваться превалирующим воздействием других факторов.

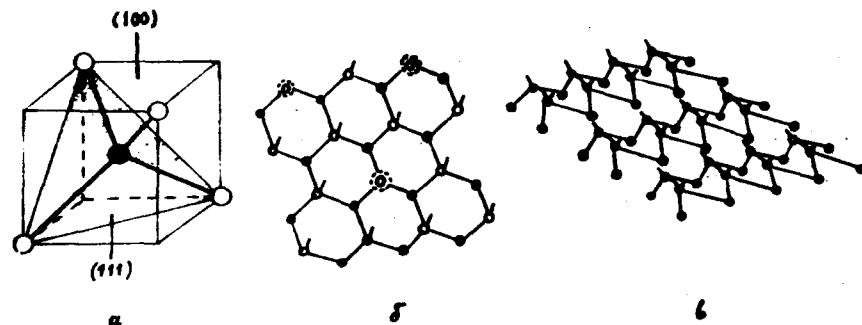


Рис. 2. Валентное состояние поверхности: о - атомы верхнего слоя, • - атомы второго слоя, (о) - приподнятые атомы в sp^2 -валентном состоянии; а) пояснение к валентному состоянию плоскостей (III) и (100), б) валентное состояние плоскости (III), в) валентное состояние плоскости (100).

Сопоставляя полученные величины ν и α_o с экспериментально наблюдаемыми параметрами, находим, что относительная концентрация атомов в возбужденном 5S -состоянии при умеренных скоростях испарения невелика. Например, для Ge при температуре испарения $T_{II} = 1500 \div 2000^\circ K$

$$\exp \left(-\frac{\Delta E^*}{kT_{II}} \right) \approx 10^{-12} \div 10^{-13},$$

хотя уже при $T = 3000^\circ K$ $\exp \left(-\frac{\Delta E^*}{kT_{II}} \right) \approx 10^{-8}$ и особенно резко возрастает $\sim \exp \left(-\frac{\Delta E^*}{kT_{II}} \right) \sim 10^{-1}$ в условиях электрического взрыва, когда $T_{II} \sim 10^5$ [36].

Учитывая также метастабильность 5S -состояния (переходы с этого уровня запрещены правилом отбора по спину $\Delta S = 0$), можно надеяться, что при испарении часть атомов сохранит состояние возбуждения сверх термически равновесного [37].

В идеальных условиях, когда преимущественным является

квадратичный обрыв

$$\alpha_{np} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1} \ll 1, \quad (22)$$

а также считая разветвление малым *)

$$\varepsilon \approx 1, \quad (23)$$

α_0 и ν можно оценить чисто эмпирически.

Действительно, если принять, что вокруг каждого возбужденного атома Ge^* на поверхности начинается рост кристалла, и площадь, занимаемая отдельным кристаллитом для некоторого поликристаллического образца $S = 10^{-8} \text{ см}^2$, то число возбужденных атомов будет равно поверхностной плотности кристаллитов $n^* = \frac{1}{S} = 10^8$, а так как поверхностная плотность атомов Ge на грани (III) составляет величину $n \approx 1,5 \cdot 10^{15}$, для α_0 получаем значение

$$\alpha_0 = \frac{n^*}{n} \approx 6,6 \cdot 10^{-8}. \quad (24)$$

Длина же цепи ν будет равна числу атомов на поверхности кристаллита:

$$\nu \approx \frac{1}{\alpha_0} = \frac{n}{n^*} = \frac{S_0}{S} = 1,5 \cdot 10^7, \quad (25)$$

где $S \approx 6,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ — поверхность, приходящаяся на один атом Ge на грани (III).

Рассматривая этот пример, нельзя, однако, забывать о его идеализации, ибо может показаться, что снижение степени активации ($\alpha_0 \rightarrow 0$) и, соответственно, увеличение длины цепи ($\nu \rightarrow \infty$) приведет к безграничному разрастанию отдельных кристаллитов.

В действительности рост длины цепи (19) ограничен процессами обрыва на примесях и решетке:

$$\nu \rightarrow \nu_{пред} = 1 + \frac{1}{\alpha_{np} + \kappa_2/\kappa_1} \quad (26)$$

*) В особом случае больших разветвлений $\varepsilon > 1$ [23, 27, 28] развитие процесса кристаллизации может приобрести взрывной характер.

Поэтому с уменьшением α_0 размеры кристаллитов будут сначала увеличиваться, но по достижении ими предельной величины начнется сравнительно быстрое нарастание "аморфной" составляющей конденсата

$$\alpha = \nu(\alpha_0) \cdot \alpha_0 = \alpha_0 \left(1 + \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_{np} + \kappa_2/\kappa_1} \right). \quad (27)$$

Этим, по-видимому, обусловлен рост удельного сопротивления при малых скоростях конденсации [38]. На рис. 3 приводится качественная зависимость "степени совершенства" от степени активации для различных предельных длин цепи.

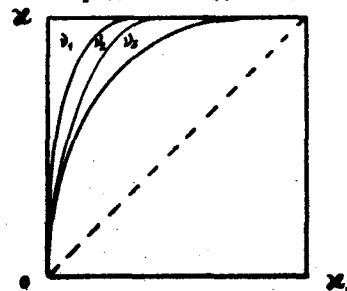


Рис. 3. Зависимость "степени совершенства" от степени активации для $\nu_{пред1} > \nu_{пред2} > \nu_{пред3}$.

Из сопоставления кривых видно, что с увеличением $\nu_{пред}$ высокая степень совершенства ($\alpha \rightarrow 1$) достигается при меньших степенях активации.

Поскольку константа κ_1 есть вероятность двойных соударений в единицу времени на единице поверхности сконденсированных атомов, то, исходя из теории столкновений [23], в двумерной модификации получаем

$$\kappa_1 = d \left(\frac{2\pi k T_k}{m^*} \right)^{1/2} \text{ сек}^{-1}, \quad (28)$$

где d — диаметр атома,
 m^* — эффективная масса атома на поверхности, определяемая характером взаимодействия с поверхностью,
 T_k — температура конденсата в $^\circ\text{K}$.

Тогда для германия κ_1 по порядку величины будет составлять

$$\kappa_1 \approx 10^{-8} \sqrt{10^{-16} \cdot 10^{24} \cdot 10^{-1} T_K} = 3 \cdot 10^{-4} \sqrt{T_K} \text{ сек}^{-1}. \quad (29)$$

Оценка константы κ_2 , имеющей смысл вероятности передачи решетке подслоя избыточной энергии ΔE^* в единицу времени, требует учета электрон-фонон-экситонного взаимодействия и является предметом самостоятельного исследования. Однако, связывая вероятность рассеивания энергии на решетке с представлениями о теплопроводности [39], можно ожидать, что зависимость константы от температуры не должна быть сильной. Подставляя значение константы κ_1 (29) в выражение длины цепи (19), находим

$$\nu \approx 1 + \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0 + \alpha_{np} + \frac{3 \cdot 10^{-4} \kappa_2}{\sqrt{T_K}}}, \quad (30)$$

то есть с ростом температуры T_K роль обрывов цепи при рассеивании энергии на подслое падает и условия кристаллизации будут определяться конкуренцией ингибирующего действия примесей и величиной активированной части конденсата.

В случае предельно больших степеней активации ($\alpha_0 \rightarrow 1$) длина цепи хотя и сокращается, "степень совершенства" продолжает расти, стремясь к максимальному значению:

$$\kappa = \nu(\alpha_0) \alpha_0 = \alpha_0 + \frac{\alpha_0(1 - \alpha_0)}{\alpha_0 + \alpha_{np} + \frac{\kappa_2}{\kappa_1}} \rightarrow 1. \quad (31)$$

По-видимому, в этом случае помимо превалирующего направления совершенного роста сказывается также, ввиду большого числа и близкого расположения, взаимно-ориентирующее, сопрягающее влияние кристаллических центров, способствующее образованию однородности структуры.

Этим можно объяснить получение высококачественных эпитаксиальных германиевых пленок при высоких ($\sim 2 \mu/\text{сек}$) скоростях конденсации [31, 32], поскольку последние достигались повышением температуры испарителя и, следовательно, степени активации. Кроме того, в работе [40] наблюдалась зависимость размера кристаллитов от скорости конденсации, причем с увеличением скорости размеры уменьшались, а увеличение температуры конденсации вновь приводило к укрупнению. Эти результаты также не противоречат предыдущим соображениям.

В самом деле, большими скоростями конденсации будут соответствовать более высокие температуры испарения и, следовательно, большие степени активации α_0 . При этом длина цепи, характеризующая размеры кристаллитов, сокращается. С повышением температуры конденсации (см. (30)) длина цепи начинает расти.

В отличие от [40], в работе [38] скорость конденсации менялась путем изменения расстояния испаритель-конденсат. Чтобы объяснить результаты [38], необходимо учесть время жизни τ возбужденного S -состояния. В этом случае степень активации атомов у поверхности конденсации, находящейся на расстоянии ℓ от испарителя, определится выражением

$$\alpha_0 \rightarrow \alpha_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\ell}{\tau}\right\} = \alpha_0 \cdot \exp\left\{-\frac{\ell}{\bar{v}\bar{t}}\right\} = \alpha_0 \exp\left\{-\frac{4\ell}{3\tau} \sqrt{\frac{m}{2\pi\kappa_1}}\right\}, \quad (32)$$

где $\bar{t}$ - среднее время пролета атомами расстояния между испарителем и конденсатом;

$\bar{v} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\pi\kappa_1 T_K}{m}}$ - средняя скорость атомов в молекулярном пучке [38];

m - масса атома.

Тогда увеличение расстояния ℓ , что соответствует меньшим скоростям конденсации, также приводит к росту длины цепи (размера кристаллитов).

Найденная на основании формулы (39) * на условиях эксперимента [38]

$$(T_K \approx 1850^\circ K, \ell_1 \approx 7,5 \text{ см}, \ell_2 \approx 75 \text{ см}, \sqrt{\nu_2} = 1,4 \sqrt{\nu_1})$$

величина времени жизни $\tau \approx 10^{-3}$ сек. не противоречит обычным оценкам для метастабильных состояний.

В этом смысле применение направленных молекулярных пучков, основное достоинство которых заключается в отсутствии взаимодействия атомов пучка между собой и окружающей средой, и потому обладающих большим средним временем жизни возбужденных состояний, является предпочтительным.

Другим мотивом, побуждающим к использованию высоких скоростей конденсации, служит стремление внести в выращиваемый слой как можно меньше посторонних примесей. Зависимость качества слоя от примесей дается выражением длины цепи посредством связи величины относительного количества примесей α_{np} со скоростью конденсации ν :

* Для простоты длина цепи принимается равной $\nu \approx 1/\alpha_0$.

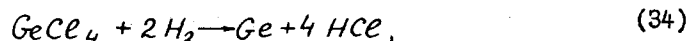
$$x_{np} = \frac{n_{np}}{n}, \quad (33)$$

где n_{np} — скорость "конденсации" примесей.

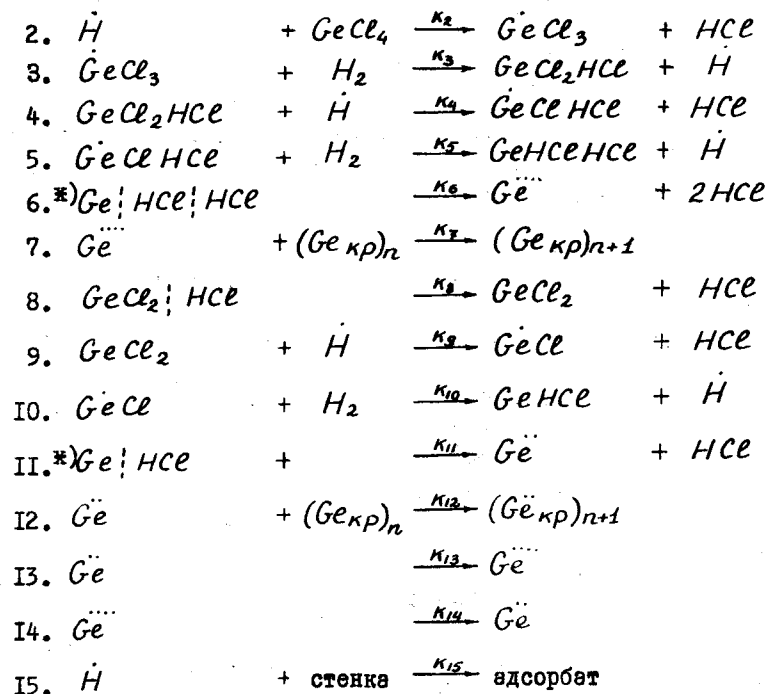
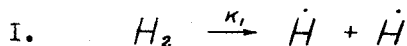
В связи с изложенными соображениями представляет интерес проведение экспериментов по разделению молекулярного пучка Ge по состояниям в сильно-неоднородном магнитном поле [41] с целью выявления распределения атомов пучка по энергетическим состояниям и исследования влияния тех или иных состояний конденсирующихся атомов, а также их относительных количеств на кинетику роста и кристаллическую структуру наращиваемых слоев.

Таким образом, рассматривая кристаллизацию, по существу, как химический процесс, необходимо сделать вывод, что на пути процесса кристаллизации встанут в достаточной степени значительные препятствия как с энергетической, так и с пространственно-энтропийной сторон. При малых степенях активации небольшое количество возникающих кристаллических очагов буквально тонет в общей массе "аморфного" конденсата, что не может не служить источником всякого рода дефектов. Поэтому, для получения пленок более совершенной структуры необходимо максимально повысить активную составляющую общего числа конденсирующихся частиц, что требует учета двух факторов — энергетического и энтропийного.

В качестве иллюстрации рассмотрим также выращивание полупроводниковых слоев химическими методами. Условиям кристаллизации в этом случае можно, по-видимому, удовлетворить, пользуясь методом выделения вещества непосредственно над поверхностью из химического соединения, в котором оно имеет электронную конфигурацию, характерную для кристалла ($GeCl_4$). Например, брутто-реакцию



лежащую в основе метода осаждения из газовой фазы, можно представить идущей по следующей гипотетической цепной схеме:



где κ_i — константы скоростей соответствующих реакций,
 $Ge\kappa_p$ — обозначение наращиваемой кристаллической поверхности.

Отсюда видно, что образование кристалла $Ge\kappa_p$ идет по двум направлениям: по реакциям 4–7 из четырехвалентной конфигурации $Ge\ddot{H}$, которая является более "подготовленной" для кристаллизации, и по реакциям 8–12 из двухвалентного состояния $Ge\ddot{H}$. Свойства пленок и будут, вероятно, определяться конкуренцией этих двух механизмов. Далее, можно сделать предположение о том, что осаждение двухвалентного Ge кроме того, что ухудшает морфологию пленки, вследствие замыкания свободных валентностей, дезактивирует поверхность, уменьшая ее активную часть $1-\kappa_{Ge}$, или, говоря иначе, отравляет поверхность [42].

*) Распад происходит, вероятно, в несколько стадий на поверхности, и промежуточный продукт в виде четырех- Ge и двухвалентного Ge германия введен чисто условно с тем, чтобы подчеркнуть различие в образовании германия по направлениям 6. и 11.

Таким образом, для скорости кристаллизации получаем

$$W_{кр} = \frac{dGe_{кр}}{dt} = \kappa_7(1 - \kappa \ddot{Ge})\ddot{Ge} + \kappa_{12}\ddot{Ge}. \quad (35)$$

Пользуясь затем методом Боденштейна квазистационарных концентраций [23,27], выразим скорость кристаллизации через концентрации исходных веществ H_2 и $GeCl_4$:

$$\frac{d\ddot{Ge}}{dt} = 0: \quad (\kappa_{12} + \kappa_{13})\ddot{Ge} = \kappa_{11}GeHCl + \kappa_{14}\ddot{Ge} \quad (36)$$

$$\frac{dGeHCl}{dt} = 0: \quad \kappa_{11}GeHCl = \kappa_{10}\ddot{Ge}Cl \cdot H_2 \quad (37)$$

$$\frac{d\ddot{Ge}Cl}{dt} = 0: \quad \kappa_{10}\ddot{Ge}Cl \cdot H_2 = \kappa_9 GeCl_2 \cdot H \quad (38)$$

$$\frac{dGeCl_2}{dt} = 0: \quad \kappa_9 GeCl_2 \cdot H = \kappa_8 GeCl_2 HCl \quad (39)$$

$$\frac{dGeCl_2 HCl}{dt} = 0: \quad (\kappa_8 + \kappa_4 H)\ddot{Ge}Cl_2 HCl = \kappa_3 \ddot{Ge}Cl \cdot H_2 \quad (40)$$

$$\frac{d\ddot{Ge}Cl_3}{dt} = 0: \quad \kappa_3 \ddot{Ge}Cl_3 \cdot H_2 = \kappa_2 GeCl_4 \cdot H \quad (41)$$

$$\frac{d\ddot{Ge}}{dt} = 0: \quad (\kappa_7 + \kappa_{14})\ddot{Ge} = \kappa_6 GeHClHCl + \kappa_{13}\ddot{Ge} \quad (42)$$

$$\frac{dGeHClHCl}{dt} = 0: \quad \kappa_6 GeHClHCl = \kappa_5 \ddot{Ge}HClHCl \cdot H_2 \quad (43)$$

$$\frac{d\ddot{Ge}HClHCl}{dt} = 0: \quad \kappa_5 \ddot{Ge}HClHCl \cdot H_2 = \kappa_4 GeCl_2 HCl \cdot H \quad (44)$$

$$\frac{dGeCl_2 HCl}{dt} = 0: \quad \kappa_4 GeCl_2 HCl \cdot H = \kappa_3 \ddot{Ge}Cl_3 \cdot H_2 \quad (45)$$

$$\frac{d\ddot{Ge}Cl_3}{dt} = 0: \quad \kappa_3 \ddot{Ge}Cl_3 \cdot H_2 = \kappa_2 GeCl_4 \cdot H \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = 0: \quad & 2\kappa_1 H_2 - \kappa_2 GeCl_4 \cdot H + \kappa_3 \ddot{Ge}Cl_3 \cdot H_2 - \\ & - \kappa_4 GeCl_2 HCl \cdot H + \kappa_5 \ddot{Ge}HClHCl \cdot H_2 - \\ & - \kappa_9 GeCl_2 \cdot H + \kappa_{10} \ddot{Ge}Cl \cdot H_2 = \kappa_{15} H \end{aligned} \quad (47)$$

Откуда, используя равенства (36)–(46), находим:

$$H = 2 \frac{\kappa_1}{\kappa_{15}} H_2. \quad (48)$$

$$\ddot{Ge} = \frac{2\kappa_1 \kappa_2}{(\kappa_7 + \kappa_{14})\kappa_{12} + \kappa_7 \kappa_{13}} \left\{ \frac{\kappa_{14}}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8 (\kappa_7 + \kappa_{14})}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right\} GeCl_4 \cdot H_2 \quad (49)$$

$$\ddot{Ge} = \frac{2\kappa_1 \kappa_2}{(\kappa_7 + \kappa_{14})\kappa_{12} + \kappa_7 \kappa_{13}} \left\{ \frac{\kappa_{12} + \kappa_{13}}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8 \kappa_{13}}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right\} GeCl_4 \cdot H_2 \quad (50)$$

Подставляя найденные значения $\ddot{Ge}$ и $\ddot{Ge}$ (49), (50) в выражение (35) скорости кристаллизации, окончательно получаем:

$$\begin{aligned} W_{кр} = & \frac{2\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_7 \kappa_{13} + \kappa_{12} (\kappa_7 + \kappa_{14})} GeCl_4 \cdot H_2 \left\{ \frac{\kappa_{12} \kappa_{14} + \kappa_7 (\kappa_{12} + \kappa_{13})}{\kappa_{15}} + \right. \\ & + \frac{\kappa_8 [\kappa_{12} \kappa_{14} + \kappa_7 (\kappa_{12} + \kappa_{13})]}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} - \frac{2\kappa_1 \kappa_2 \kappa_7}{\kappa_7 \kappa_{13} + \kappa_{12} (\kappa_7 + \kappa_{14})} \left[\frac{\kappa_{12} + \kappa_{13}}{\kappa_{15}} \right. \\ & \left. \left. + \frac{\kappa_8 \kappa_{13}}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right] \cdot \left[\frac{\kappa_{14}}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8 (\kappa_7 + \kappa_{14})}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right] \cdot GeCl_4 \cdot H_2 \right\}. \end{aligned} \quad (51)$$

Из последнего выражения видно, что с ростом концентрации $GeCl_4$ относительное количество кристаллизующего $Ge_{кр}$ из четырехвалентного Ge падает, в соответствии с чем структура нарастающего слоя ухудшается, а скорость кристаллизации имеет максимум при концентрации четыреххлористого германия

$$(GeCl_4)_{max} = \frac{[\kappa_{12} \kappa_{14} + \kappa_7 (\kappa_{12} + \kappa_{13})]^2 \left[\frac{1}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right]}{4\kappa_1 \kappa_2 \kappa_7 H_2 \left[\frac{\kappa_{12} + \kappa_{13}}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8 \kappa_{13}}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right] \left[\frac{\kappa_{14}}{\kappa_{15}} + \frac{\kappa_8 (\kappa_7 + \kappa_{14})}{\kappa_8 \kappa_{15} + 2\kappa_1 \kappa_4 H_2} \right]} \quad (52)$$

Это находится в соответствии с результатами Гизаргизова [43]. Уменьшение скорости роста с увеличением скорости потока реакционной смеси $GeCl_4 + H_2$, о котором сообщается там же, можно объяснить тем, что на развитие цепной реакции требуется определенный промежуток времени. По началу спада скорости реакции можно оценить время развития цепи. Кроме того, выражение (51) показывает, что скорость кристаллизации зависит также и от концентрации водорода.

Отсюда следует, что совершенство получаемых структур должно повыситься, если удастся подбором соответствующих условий или подходящих ингибиторов подавить развитие реакции в направлении 8–12 (например, осаждение Ge с помощью реакции $GeH_2 Cl_2 + H_2$), и если нарастающую поверхность подвергнуть возбуждению (увеличение константы κ_{13}).

В заключение выражаю признательность всем участникам объединенного семинара ИФП, ИНХ и ИМ СО АН СССР и особенно его руководителю чл.-корр. АН СССР Ржанову А.В., а также сотрудникам Кузнецову Ф.А., Коковину Г.А., Дагману Э.И., Клименко А.Г., Клименко Э.А., Находкину Н.Г., Евремову Э.В., Дятлову В.Л., Скоку Э.М., Гасанову Л.С., Митковскому С.Е. и Басихину Ю.В. за деловое обсуждение.

Поступила в редакцию
15.V.1964г.

И-т математики СО АН СССР

Л и т е р а т у р а

1. Сирота Н.Н., Состояние и проблемы теории кристаллизации, "Кристаллизация и фазовые переходы", изд. АН БССР, Минск, 1962.
2. Чистяков Ю.Д., Лайнер Б.Д. Рост кристаллов, т. IV, 1964. изд. АН СССР.
3. Шефталъ Н.Н., Элементы теории образования монокристаллов. Тезисы докладов третьего совещания по росту кристаллов, АН СССР, М., 1963.
4. Палатник Л.С., Папилов И.И., Ориентированная кристаллизация, Металлургия, М., 1964.
5. Сборник статей под ред. Жузе В.П., Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи, ИЛ, М., 1960.
6. Гейланд Г., УФН, т. LXXXII, вып. 2, 1964. стр. 325-386.
7. Кондратьев В.К., Структура атомов и молекул, Ф.М., М., 1959.
8. Козман У., Введение в квантовую химию, ИЛ, М., 1960.
9. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров, М, ФМ. 1963.
10. Давтян О.К., Квантовая химия, Высшая школа, М., 1962.

11. Andrew K.L., JOSA, 1957, v.47, N 9, 850.
12. Сыркин Я.К., Луховицкий А.А., Дяткина М.Е., "Успехи химии", 1940, т. IX, вып. 10, стр. II43-II77.
13. Давыдов А.С., Квантовая механика, ФМ, 1963.
14. Ельяшевич М.А., Спектроскопия, ФМ, М., 1962.
15. Левич В.Г., Введение в статистическую физику, ГИТТЛ, М., 1954.
16. Зоммерфельд А., Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, М., 1955.
17. Гомбаш П., Проблемы многих частиц в квантовой механике, ИЛ, М., 1953.
18. Frenkel J.I., Z.Phys., 1924, 26, 117.
19. Семенов Н.Н., ХРФХО, 1980, 62, 38.
20. Косевич В.М., Палатник Л.С., ДАН СССР, 1964, 158, № 6, стр. 1314-1317.
21. Комник Ю.Ф., ФТТ, 1964, 6, вып. 10, стр. 2897-2908.
22. Bacher W., "Vakuum-Techn", 1963, 12, N4, 114-117.
23. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г., Курс химической кинетики, Высшая школа, М., 1962.
24. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
25. Эйринг Г., Уолтер Д., Кимбалл., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
26. Давыдов В.И., Германий, Металлургия, М., 1964.
27. Семенов Н.Н., Цепные реакции, ОНТИ, Л., 1934.

28. Петросян В.И., Сборник научных трудов студентов, изд. Саратовского университета, 1960.
29. Haneman D., Phys.Rev., 1961,121,1093.
30. Куров Г.А., Семилетов С.А., Пинскер З.Г., ДАН СССР, 1956, 110, № 6, стр. 970.
31. Haidinger W., Conrvoisier J.C., Vide,1963,18,N104, 141-148.
32. Conrvoisier J.C., Haidinger W., Jochems P.J.W. and Tummers L.J., Solid State Electronics, 1963, 6, N 3, 265-270.
33. Окамото Хидео, "Оки дэнки дзихо, Оки Rev.", 1963, 30, N 1, 14-20
34. Полинг Л., Сб. "Теоретическая органическая химия", ИЛ, М, 1963.
35. Хонигман Б., Рост и форма кристаллов, ИЛ, М., 1961.
36. Сб. "Взрывающиеся проволочки", ИЛ, М, 1963.
37. Губанов А.И., Квантовоэлектронная теория аморфных проводников, АН СССР, М.-Л., 1963.
38. Davey J.E., Tiernan R.J., Pankey T. and Montgomery M.D., Solid State Electronics, 1963, 6, N3, 205-216.
39. Френкель Я.И., Введение в теорию металлов, ФМ, М, 1958.
40. Sloore Billy W., Tiller Calvin O., "J.Appl.Phys.", 1962, 33, N 12, 3458-3463.
41. Рамзей Н., Молекулярные пучки, ИЛ, М, 1960.
42. Панченков Г.М., Лебедев В.П., Химическая кинетика и катализ, изд. МГУ, 1961.
43. Гиваргизов Е.И., ФТТ, 1963, т. 5, вып. 4, стр. 1150.