

О МЕХАНИЗМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ СЛОЕВ

В.И. Петросян

На основании квантово-химического и кинетического подходов [1] обсуждалась модель кристаллизации тонких слоев алмазоподобных полупроводников и, в частности, германия.

В этой модели предполагается, что кристаллизации должен предшествовать процесс внутриатомной энергетической ΔE^* и энтропийной ΔS^* - активации, в связи с чем конденсирующиеся пары характеризуются степенью активации:

$$\alpha_0 = \frac{k^*}{k} = \exp\left\{-\frac{\Delta E^*}{kT_M} + \frac{\Delta S^*}{k}\right\}, \quad (1)$$

где k - общая скорость конденсации, т.е. число атомов, конденсирующихся в единицу времени на единице поверхности;

k^* - скорость конденсации возбужденных атомов;

T_M - температура испарения $^{\circ}\text{K}$;

k - постоянная Больцмана.

Далее, кристаллизация происходит вокруг первоначально активированных и встроившихся в решетку атомов, которые играют роль центров кристаллизации. При этом длина кристаллизационной цепи будет

$$v(\alpha_0) = 1 + \frac{\varepsilon(1-\alpha_0)}{\alpha_0(\varepsilon-1)(1-\alpha_0) + \alpha_{np} + k_2/k_1}, \quad (2)$$

где ϵ - параметр разветвления цепи;
 $\alpha_{np} = \frac{n_{np}}{n}$ - относительная концентрация примесей;
 k_1, k_2 - соответственно вероятности двойных столкновений кристаллизационных цепей между собой и со сконденсированными атомами и вероятность рассеивания избыточной энергии на кристаллической решетке в единицу времени.

В качестве характеристики структурного совершенства выращиваемой пленки была принята величина

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \nu(\alpha_0), \quad (3)$$

названная "степенью совершенства".

Однако такое описание ещё недостаточно полно, так как оно не учитывает такой важный структурный параметр, как взаимная ориентация кристаллитов.

Действительно, по определению (3) "совершенство" должно монотонно расти, в то время как по мере роста степени активации α_0 только в начальный момент структура резко улучшается за счет сокращения аморфной части конденсата. Но затем, начиная с момента соприкосновения границ кристаллитов, с ростом степени активации структура становится все более мелкодисперсной и все менее "совершенной". И только при очень высоких степенях активации кристаллиты, ввиду близкого расположения малой величины и еще достаточной вращательно-колебательной броуновской подвижности, могут в процессе роста оказывать друг на друга достаточное взаимно ориентирующее действие. Это приведет к укрупнению кристаллитов и повышению общего структурного совершенства.

Этот ориентационный эффект можно учесть, введя в качестве множителя в выражение (3) стерического фактора

$$s = \exp \left\{ \frac{S_M - S}{k} \right\} = \frac{W_{MCT}}{W_{CT}}, \quad (4)$$

где S_M - энтропия ожидаемого конечного монокристаллического состояния;

S - энтропия данного структурного состояния;

W_{MCT}, W_{CT} - статистические вероятности соответствующих состояний,

так что определение "степени совершенства" α приобретает вид:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \nu(\alpha_0) \cdot s. \quad (5)$$

Вероятность данного структурного состояния W_{CT} в среднем будет [2]:

$$W_{CT} = \frac{N!}{L! n_L!} = \frac{N!}{(n_L!)^L}, \quad (6)$$

где N - общее число атомов в слое;

n_L - среднее число атомов в кристаллите;

L - число кристаллитов в слое,

а для вероятности ожидаемого монокристаллического состояния

W_{MCT} имеем:

$$W_{MCT} = \frac{N!}{N!} = 1 \quad (7)$$

Таким образом, стерический фактор будет:

$$s = \frac{1}{W_{CT}} = \frac{(n_L!)^L}{N!}. \quad (8)$$

Если принять, что энергия ориентационной активации растущего дискообразного кристаллита, состоящего из V атомов, равна

$$E_{op} = V u_s + 2\sqrt{V} u_c, \quad (9)$$

где u_s, u_c - средние энергии связи атомов с подложкой и на границе зёрен соответственно, то из общего числа $N\alpha_0$ кристаллитов часть, равная

$$\Delta = N\alpha_0 \exp \left\{ -\frac{E_{op}}{kT_k} \right\}, \quad (10)$$

имеет возможность переориентироваться и объединиться, по мере своего роста и соприкосновения, с одним из соседних кристаллитов. Это приведет к уменьшению первоначального числа кристаллитов

$$N\alpha_0 - N\alpha_0 \left(1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}} \right) = L, \quad (11)$$

а также к увеличению их средних размеров

$$V \rightarrow \frac{V}{1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}}} = n_L. \quad (12)$$

Подставляя в равенство (8) выражения (11), (12), полученные для числа кристаллитов и числа атомов в них, находим

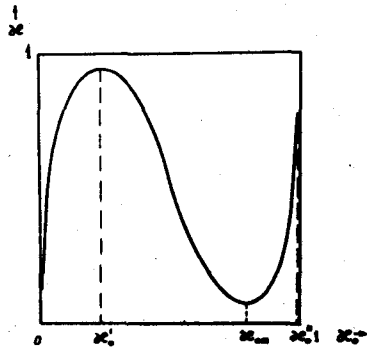
$$s = \frac{1}{N!} \left\{ \left(\frac{\nu}{1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}}} \right) ! \right\} N \alpha_0 (1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}}) \quad (13)$$

Следовательно, выражение "степени совершенства" кристаллической структуры (3) примет вид:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \nu(\alpha_0) \left\{ \left(\frac{\nu}{1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}}} \right) ! \right\} N \alpha_0 (1 - e^{-\frac{E_{op}}{kT_k}}) \quad (14)$$

и "степень совершенства" можно определить как относительное число нормально (без искажения валентной структуры, кроме поверхности) встроившихся в кристаллическую решетку атомов.

Анализ полученного выражения показывает, что зависимость "степени совершенства" выращиваемого слоя от степени активации имеет характер кривой, изображенной на рисунке.



Отсюда следует, что кристаллически совершенный слой может быть получен в двух крайних случаях: либо при малых степенях активации α_0' — в результате разрастания небольшого числа кристаллитов; либо при высоких степенях активации α_0'' — в результате слияния взаимодействующих в процессе роста большого числа активных центров. В промежуточной области дисперсность слоя с ростом степени активации сначала увеличивается,

а затем, перейдя максимум α_{opt} , вновь уменьшается.

Изложенный механизм может играть определенную роль на начальной стадии роста. Дальнейшее наращивание кристаллического слоя, по-видимому, будет происходить "автоэпитаксиально".

1. В.И. Петросян. Об одном возможном механизме кристаллизации тонких слоев.— Вычислительные системы. Из-во "Наука", Сибирское отделение, Новосибирск, 1965 г., вып. 15, стр. 47.
2. П. Гомбан. Проблемы многих частиц в квантовой механике. ИД., М., 1953 г.

Институт физики
полупроводников
СО АН СССР.

Поступила в редакцию
1. IX. 1967 г.