

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛУРОВОДНИКА CuS МЕТОДАМ ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ВАКУУМЕ

¹Фарман Годжаев

qosayevfrman06@gmail.com

ORCID: 0009-0006 -6763- 8916

²Биллур Гаджиева

ORCID: 0009-0007-3990-6298

^{1,2}Нахчыванский Государственный Университет

Yazışılan müəllif: billurehaciyeva76@gmail.com, +994 50 435 65 11

РЕЗЮМЕ

В статье исследуется получение тонких пленок полупроводника CuS методом термического испарения в вакууме. Показано, что вакуумная установка для получения пленок было собрана на основе с специальной вакуумной установки “Тесла”. В работе анализируется принципиальная схема вакуумной напылительной установки. Приводятся структуры и принцип работы установки “Тесла”. Дано, некоторые параметры кристаллической решетки CuS. В статье, также приводятся важные формулы для определения скорости испарения, толщина пленки и максимального содержания примесей в пленке. Структура полученных пленок исследовалась рентгенографическим методом. Установлено, что параметры решетки в массивных и пленочных образцах совпадают.

Ключевые слова: тонкая пленка, термического испарения, примесь, вакуум, кристаллическая решетка

В настоящее время существуют некоторые методы получения тонких пленок, которые можно разделить на две группы. К первой относятся методы: химическое осаждение из раствора, электроосаждение, утонение расплавов и кристаллизация из газовой фазы. Ко второй: химическое травление, ионная бомбардировка и срезание тонкой стружки на ультрамикротоме.

В микроэлектронике, а также в исследовательских работах, для получения тонких пленок широко используется метод кристаллизации из газовой фазы, в частности метод термического испарения в вакууме. Этот метод обладает рядом важных преимуществ по сравнению с другими методами, относящимися к первой группе. Основное достоинство этого метода является его универсальность и простота. С помощью этого метода, благодаря созданию высокого вакуума, можно получить пленки кристаллические более совершенные и

большой чистоты, однородные пленки заданной толщиной, а также имеется возможность изменять количество примесей и условия кристаллизации в широких пределах.

Соединение CuS имеет индиго-синий или сине-черный цвет. Плотность его 4,6 г/см³, твердость 1,2 кг/мм². Это соединение не устойчиво, выше 500°C диссоциирует на Cu₂S и S [1].

Кристаллическая структура CuS была изучена во многих работах [2]. CuS кристаллизуется в гексагональную решетку, имеет сложную структуру и сходно со структурой графита. Федоровская группа P6₃/mmc, пространственная группа D6_h⁴. В элементарной ячейке находятся 6 молекул CuS.

Параметры кристаллической решетки CuS согласно [3] равны: a=3,80Å, c=16,40Å; c/a=4,32. С большой точностью определен объем элементарной ячейки (203,48·10⁻²⁴см³), формульный вес (95,606 грамм) и молярный объем (20,427±0,020см³).

С целью определения знака и концентрации носителей тока в CuS исследовался эффект Холла [2] при комнатной температуре. Показано, что постоянная Холла R_x < 10⁻³см³/к. Используя эти данные и формулу R_x=(ne)⁻¹, была вычислена концентрация электронов, которая равна n=6,5·10²¹см⁻³.

Учитывая все вышесказанные преимущества, пленки полупроводника CuS нами были получены методом термического испарения в вакууме. Вакуумная установка для получения пленок была собрана на основе специальной вакуумной установки "Тесла".

Принципиальная схема вакуумной напылительной установки показана на рис.1.

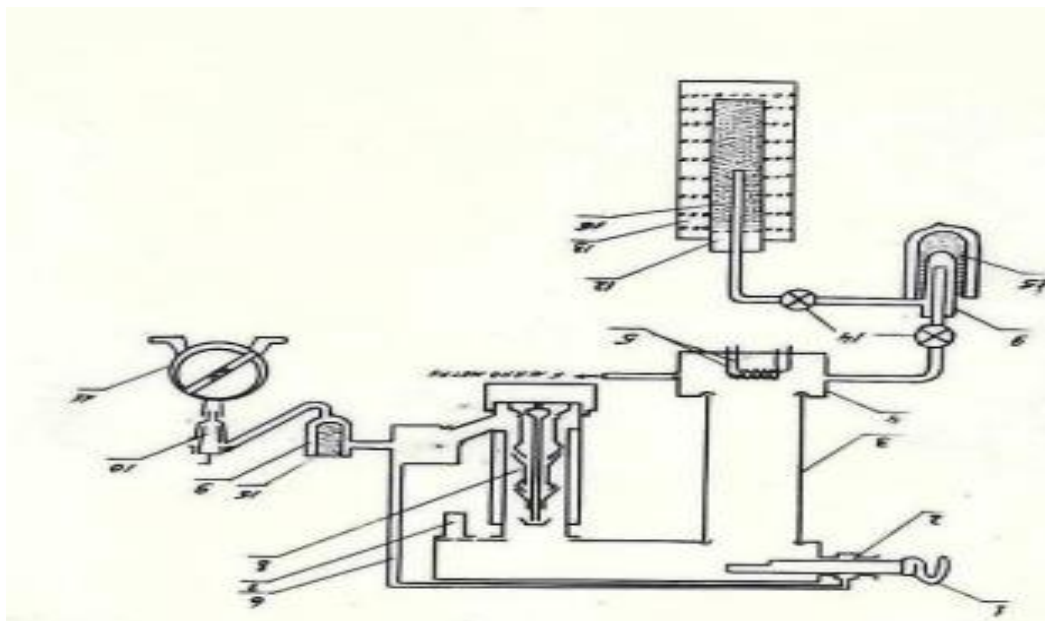


Рис.1. Принципиальная схема вакуумной напылительной установки.

Установка состоит из трёх частей- вакуумной камеры, вакуумной системы и пульта управления.

Вакуумная камера состоит из цилиндрического стеклянного колпака (3), который своими концами соединен с нижней (4) и верхней головкой (6) установки и манометром (7) для измерения давления.

Внутри вакуумной камеры расположены испарители (5) для нагрева напыляемых веществ и держатель (1) (с вакуумным уплотнением) для подложки. Вакуумное уплотнение стеклянного колпака осуществляется путём прижима нижней головки к колпаку.

Вакуумная система представляет собой последовательно соединенные ротационные (11) и диффузионные (8) вакуум насосы, а также азотной (9) и угольной (12) ловушек.

Ротационный вакуум насос, марки ВН-461М создает разрежение $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.

Диффузионный вакуум насос - трёхступенчатый, фракционный, масляной с водяным охлаждением марки TVD-251. Скорость отсасывания 200 л/сек. при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст.

С использованием этих насосов окончательный вакуум в системе получается $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. Для дальнейшего улучшения вакуума в установке используется угольная и азотная ловушки. Принцип действия угольной ловушки основан на эффекте адсорбции газов, развитой поверхностью адсорбента, т.е. угля (16).

Во время работы ротационного насоса угольная ловушка помещается в специально созданную для этой цели, печь (13), где она нагревается до температуры 150°C. Этим достигается увеличение эффективности действия ловушки к моменту включения диффузионного насоса.

Кроме того, эффект адсорбции значительно увеличивается путём понижения температуры адсорбента до ~ 78 К. Для этого угольная ловушка охлаждается жидким азотом (15).

Для предохранения угольной ловушки, а также всей системы от попадания в неё паров масла, в систему включена две азотные ловушки, с помощью вентилей (10) и (14), которая соединяется с ротационной и угольной ловушкой, соответственно.

Таким образом, предельное разрежение в системе получается $1 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст.

На пульте управления, в установке, расположены контрольно-измерительные приборы, с помощью которых производится подбор режима испарителя.

Измерение вакуума до 10^{-3} мм.рт.ст. производится термопарным мановакуумметром марки ВИТ-2А с помощью лампы ЛТ-2.

Для измерения более низких давлений, в установке имеется вакуумметр Пеннинга, предназначенный для измерения вакуума в пределах от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст.

Процесс получения пленок путём термического испарения в вакууме состоит из испарения вещества и оседания на подложке. Для этого во внутренней части нижней головки

смонтированы два конусообразные, нитевидные испарители, изготовленные из молибденовой или вольфрамовой проволоки диаметром 0,2-0,5мм.

Отличительной особенностью нитевидного испарителя от ленточного (например от танталовой лодки) является возможность испарения в телесном угле до 4π при малых значениях тока.

Следует отметить, что для создания доброкачественного испарения необходимо выполнение следующих условий:

- 1) Металл или полупроводник не должен сцепляться с нитью;
- 2) Он должен иметь достаточное для испарения давление паров при температуре меньше температуры плавления нити;
- 3) Он не должен образовывать сплава с нитью

Известно, что наиболее важными параметрами, определяющими структурные характеристики пленок, являются температура и структура подложки, скорость испарения, отсутствие примесей в пленке, толщина пленки и угол падения паров.

Скорость испарения, т.е. количество вещества, испаряемого в 1 сек. с 1см^2 поверхности испарителя, нами была определена формулой [4]:

$$\vartheta_{\text{н}} = 0,0585 P \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \quad (1)$$

где $\vartheta_{\text{н}}$ - скорость испарения, $\text{г/см}^2\cdot\text{сек}$: P- давление насыщенного пара, мм.рт.ст. : M- молекулярный вес вещества подлежащего испарению, г: T-температура испарения вещества, К.

Во время получения пленок CuS скорость испарения была $2,5 \cdot 10^{-7} \text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$

В большинстве случаев при напылении пленок имеются возможности для взаимодействия молекул остаточных газов с пленкой в процессе её получения. Для приближённого определения максимального содержания примеси в пленке, обусловленного остаточным газом, использовалась формула (5):

$$K = 5,82 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M}{P_M}\right) \cdot (M'T)^{-1/2} \cdot \frac{P}{v_u} \quad (2)$$

Где P_M - плотность испаряемого вещества в массивном виде: M' - молекулярный вес остаточного газа: T - температура остаточного газа

Вычисление показала, что максимальная содержания примесей в пленке CuS составляет меньше, чем 5%.

В настоящее время существуют разнообразные методы определения толщин пленок. Наиболее широко распространенными являются метод Векшинского, метод определения массы пленки либо микрохимическим анализом, либо на микровесах, либо при помощи кварцевого генератора, разнообразные оптические и электрические методы.

Толщина пленки нами определялась методом полного испарения известной новески вещества из точечного испарителя. Для этого необходимо знать геометрию траекторий испаренных атомов. При этом предполагается выполнения обеих законов ламберта.

Тогда, для стационарного точечного испарителя плотность молекулярного пучка одинакова по всем направлениям. В этом случае взаимодействие атомов и влияние поля тяготения пренебрегается.

Толщина пленки напыленной на плоской подложке, расположенной перпендикулярно к поверхности источника, орределялась выражением [6]:

$$L = \frac{Q}{4\pi\rho n} \cdot \frac{\cos\varphi}{h^2} \quad (3)$$

Где Q – масса испаряемого вещество: ρ_n -плотность вещества пленки: h -расстояние по вертикали между испарителем и плоскостью подложки: φ -угол между нормалью к поверхности подложки и направлением молекулярного пучка.

Угол напыления φ можно плавно изменять в пределах 0-90°, путём опрокидывания подложки в обе стороны во время напыления. Для этого в верхней головке установки имеется устройство, состоящее из вставной тячи с вырезом, в котором крепится подложка.

Учитывая всё вышесказанные, нами производилось напыление пленок полупроводника CuS различной толщины из синтезированного соединения с точной стехиометрией.

В пленке CuS, полученной из массивного образца испарением на стеклянную подложку в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм.рт.ст., имелся избыток металла. Отжиг этих пленок при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в парах серы способствовал лишь незначительной компенсации недостатка серы в составе пленки.

Утобы исключить недостаток одного из компонент, нами применялся метод получения тонких полупроводниковых пленок испарением вещество (CuS) с попутным обогащением серой. Затем, полученные пленки подвергались отжигу в вакууме, в парах серы, при температуре 150°C в теченке 5 часов.

Структура полученных пленок исследовалась рентгенографическим методам. Установлено, что параметры решётки в массивных и пленочных образцах совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижииков Д.М.и др. Гидроэлектрометаллургия сульфидных сплавов и штейнов, Москва.1962
2. Годжаев Ф.Р. Диссертация кандидатская, Баку.1974
3. Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их анологов, под, ред. Г.Б.Бокия, Москва.1964
4. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок, Москва.1967

5. Физика тонких плёнок. Сб. Статей под.ред. Г.Хасса,Т·1-4, 1966-1969
6. Векшинский С.А. Новый метод металлографического исследования сплавов, Москва.1988

XÜLASƏ

VAKKUDA TEXNİKİ BUXARLANMA İLƏ CUS METODU İLƏ HAZIRLANMASI

Fərman Qocayev; Billurə Hacıyeva

Məqalədə nazik yarımkeçirici CuS təbəqəsinin vakuumda texniki buxarlandırma metodu ilə alınması tədqiq olunur. Göstərilir ki, CuS təbəqəsini almaq üçün lazım olan vakuum qurğusu məşhur “Tesla” qurğusu əsasında yığılmışdır. Məqalədə buxarlandırıcı vakuum qurğusunun prinsipial sxemi geniş analiz edilir. İşdə “Tesla” qurğusunun quruluşu və iş prinsipi də ətraflı şərh edilir. CuS kristal qəfəsinin bəzi parametrləri və onları təyin etmək üçün lazım olan ən vacib düsturlar verilir. Qeyd edilir ki, təbəqənin quruluşu rentgenoqrafik metodla tədqiq edilir. Müəyyən edilmişdir ki, massiv və nazik təbəqələrdə qəfəs parametrlərinin qiymətləri demək olarki üst üstə düşür.

Açar sözlər: nazik təbəqə, termiki buxarlandırma, aşqar, vakuum, kristal qəfəs