ТОНКОПЛІВКОВА ЕЛЕКТРОНІКА

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

ТОНКОПЛІВКОВА ЕЛЕКТРОНІКА

Навчальний посібник

Укладачі: М.М. Солован, А.І. Мостовий

Чернівці
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича
2021

УДК 621.38:539.216(076.5)
Т572

Друкується за ухвалою вченої ради Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича (протокол № 5 від 26 квітня 2021 р.)

Рецензенти: Сидор О.А., кандидат технічних наук, науковий співробітник Чернівецького відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;
Федів В.І., доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри біологічної фізики та медичної інформатики Буковинського державного медичного університету.

Т572 Тонкоплівкова електроніка / укл.: М.М. Солован, А.І. Мостовий, Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2021. 128 с.

У посібнику наведені теоретичні основи технологій для отримання тонких плівок різного складу та призначення. Описуються конструктивні особливості устаткування для вакуумних систем та пристроїв для напилення тонких плівок. Наведено умови росту тонких плівок та процес зародкоутворення плівок. Також описано принципи роботи тонкоплівкових приладів різного призначення.

Для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 621.38:539.216(076.5)

© Чернівецький національний університет, 2021

Зміст

Вступ 6
1. Термічне випаровування 7
1.1. Вступ. Поняття про тонкі плівки 7
1.2. Схема установки термовакуумного випаровування та суть методу 8
1.3. Способи підігрівання випаровуваного матеріалу 12
2. Електронно-променеве випаровування 16
2.1. Формування електронного променя 16
2.2. Конструкція електронно-променевого випаровувача 19
2.3. Керування положенням електронного променя 20
3. Магнетронне розпилення та молекулярно-променева епітаксія **21**
3.1. Суть методу катодного розпилення 21
3.2. Вплив зовнішнього магнітного поля 24
3.3. Методика напилення тонких плівок TiO_2 25
3.4. Напилення тонких плівок методом молекулярно-променевої епітаксії 26
4. Спрей-піроліз (пульверизація з подальшим піролізом) та спін-коутинг 29
4.1. Фізичні аспекти протікання піролітичних реакцій 29
4.2. Конструкція системи для спрей-піроліза та види пульверизаторів 29
4.3. Кінетика росту плівок 33
4.4. Хімічні аспекти протікання піролітичних реакцій 34
4.5. Швидкість росту плівок. Вплив підкладки. Склад плівок 36
4.6. Технологія нанесення тонких плівок методом центрифугування (спін-коутинг) 41
5. Теорія утворення зародків, ріст і структура плівок 44
5.1. Процес конденсації 44
5.2. Процес зародкоутворення 45

5.3. Етапи формування та росту тонких плівок 47
5.4. Механізми росту плівок 51
6. Структура плівок 54
6.1. Розміри кристалітів і шорохуватість поверхні 54
6.2. Кристалографічна структура плівок 56
6.3. Поверхневий псевдоморфізм 57
7. Структурні недосконалості у тонких плівках 58
7.1. Розвиток дефектів підкладки 58
7.2. Скупчення точкових дефектів та пластична деформація 59
7.4. Дефекти упаковки та двійникові межі 59
7.5. Дислокації 61
8. Явища переносу у тонких металевих плівках 64
8.1. Механізми провідності тонких плівок 64
8.2. Термоелектронна емісія (емісія Шотткі) 64
8.3. Активоване тунелювання та тунелювання через дозволені стани 65
8.4. Електропровідність тонких металевих плівок 68
9. Гальваномагнітні розмірні ефекти в тонких плівках 77
9.1. Особливості гальваномагнітних ефектів у тонких плівках 77
9.2. Поперечний магнітоопір 78
9.3. Ефект Холла в тонких плівках 79
10. Явища переносу в напівпровідникових і діелектричних плівках 82
10.1. Явища переносу в напівпровідникових плівках 82
10.4. Механізм провідності при змінному струмі 85
11. Діелектрична проникність та електричний пробій 88
11.1. Власна та невласна діелектрична проникність 88
11.2. Електричний пробій 89
12. Технологія плівкових та гібридних мікросхем 92
12.1. Конструкція плівкових та гібридних ІМС 92

12.2. Підкладки плівкових інтегральних мікросхем 93
12.3. Переваги і недоліки підкладок різного типу 94
13. Плівкові резистори, конденсатори та індуктивні елементи 98
13.1. Плівкові резистори 98
13.2. Плівкові конденсатори 99
13.3. Плівковий індуктивний елемент 100
13.4. Плівкові провідники, контактні площадки та міжшарова ізоляція 101
14. Плівкові датчики 103
14.1. Загальна інформація про плівкові датчики. Основні параметри датчиків 103
14.2. Плівкові датчики магнітного поля (датчики Холла) 105
14.3. Газові сенсори 109
14.4. Плівкові датчики температури 110
15. Тонкоплівкові сонячні елементи 116
15.1. Поняття про сонячні елементи та їх переваги 116
15.2. Технологія виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів 118
15.3. Принцип дії сонячного елемента 125
Список рекомендованої літератури 128

Вступ

Тонкі плівки – це шари речовини товщиною від частки нанометра до декількох мікрометрів, які володіють рядом особливостей атомно-кристалічної структури і фізичних властивостей. У зв'язку з цим тонкі плівки мають велике значення для науково-технічного прогресу і з успіхом застосовуються в широкому колі технічних рішень. Існує ряд технологічних методів, які застосовують для напилення тонких плівок: катодне розпилення, електронно-променеве випаровування, термічне випаровування, спрей-піроліз, осадження з газової фази та інші. Кожен метод має свої особливості, які визначають можливість його застосування для напилення тонких плівок на основі різних матеріалів.

Тонкі плівки напівпровідникових матеріалів, які зробили величезний вплив на розвиток сучасної мікро- і оптоелектроніки, привернули увагу вчених наприкінці першої половини минулого століття у зв'язку з виготовленням фоточутливих шарів сульфіду свинцю (галеніт) (Німеччина, Англія, США). Слід зазначити, що тонкоплівкове напівпровідникове матеріалознавство тісно пов'язане із розробкою способів його отримання, різновидів яких на сьогоднішній день налічується декілька десятків. Саме вони, разом із функціональними властивостями матеріалу, і визначають комплекс фізико-хімічних характеристик, необхідних для конкретних практичних застосувань. Тонка плівка – фізичний термін, який означає шар матеріалу, товщиною від кількох нанометрів до кількох мікрон. Структура плівок може змінюватися від аморфної до монокристалічної, але в більшості випадків плівки займають проміжний стан, тобто вони полікристалічні, складаються з багатьох дрібних хаотично орієнтованих кристалів, які називають кристалітами або зернами.

1. Термічне випаровування

1.1. Вступ. Поняття про тонкі плівки

Залежно від призначення плівок їх задані функціональні параметри можуть бути різними, однак є ряд загальних характеристик і вимог, які властиві всім плівковим матеріалам. До них відносяться:

- рівномірність за товщиною;
- адгезія і когезійна міцність (хороше зчеплення з підкладкою і стійкість до руйнування на границях кристалічних блоків);
- заданий хімічний і фазовий склад;
- розмір зерен або блоків, стан їхніх границь;
- орієнтація кристалітів.

Тонкі плівки широко використовуються в мікроелектроніці як активні і пасивні елементи мікросхем, елементи магнітної пам'яті. Плівки також знайшли застосування у відбиваючих і поглинаючих покриттях, детекторах радіації, комірках сонячних батарей та інших елементах і системах. Наприклад, виготовлення навіть таких звичайних радіотехнічних елементів, як опори, конденсатори і в меншій мірі індуктивності, у плівковому виконанні має хороші перспективи, особливо, якщо мова йде про створення схеми з великої кількості подібних елементів, напилених на плоску непровідну підкладку. Сумісне виготовлення зразу багатьох елементів разом з їх електричними зв'язками усуває стадії збирання і монтажу схеми, підвищуючи цим самим надійність та знижуючи собівартість виробів. Крім того, такі плівкові схеми особливо ефективні при мікромініатюризації, оскільки об'єднання багатьох елементів в один блок і висока «густина упаковки» елементів значно зменшує об'єм і вагу виробу.

Тонкі плівки – це шари речовини товщиною від частки нанометра до декількох мікрометрів, які володіють рядом особливостей атомно-кристалічної структури і фізичних властивостей. У зв'язку з цим тонкі плівки мають велике значення для науково-технічного прогресу і з успіхом

застосовуються в широкому колі технічних рішень. Існує ряд технологічних методів, які застосовують для напилення тонких плівок: катодне розпилення, електронно-променеве випаровування, термічне випаровування, спрей-піроліз, осадження з газової фази та інші. Кожен метод має свої особливості, які визначають можливість його застосування для напилення тонких плівок на основі різних матеріалів.

До основних методів осадження тонких плівок відносять:
термічне випаровування у вакуумі:

- з непрямим підігрівом ниткою розжарення;
- з непрямим індукційним підігрівом;
- електронно-променевим методом;

катодне розпилення:

- іонно-плазмове розпилення;
- реактивне розпилення;

осадження із газової фази:

- за допомогою газотранспортних реакцій;
- відновлення в атмосфері водню;
- термохімічне розкладання;
- електрохімічне осадження;
- хімічне відновлення (осадження).

Розглянемо найбільш розповсюджений метод напилення тонких плівок.

1.2. Схема установки термовакуумного випаровування та суть методу

До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаровуванням відноситься висока чистота осаджуваного матеріалу (процес відбувається при високому і надвисокому вакуумі), універсальність і простота реалізації. Обмеженнями методу є нерегульована швидкість осадження, низька непостійна і нерегульована енергія осаджених частинок.

Суть методу термовакуумного напилення можна пояснити за допомогою спрощеної схеми установки (рис.1.1).

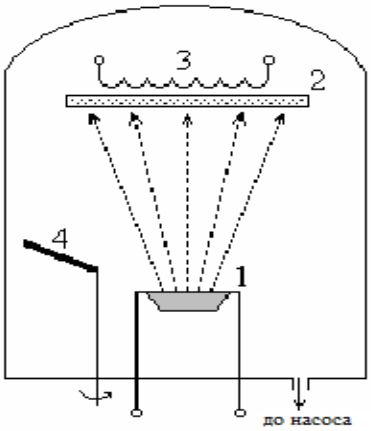


Рис.1.1. Схема установки термовакуумного випаровування

Речовину, що підлягає напиленню, поміщають у пристрій нагрівання (випарник) 1, де вона при досить високій температурі інтенсивно випаровується. У вакуумі, який створюється всередині камери спеціальними насосами, молекули випаруваної речовини вільно і швидко поширюються в навколишній простір, досягаючи, зокрема, поверхні підкладки 2. Якщо температура підкладки не перевищує критичного значення, відбувається конденсація речовини на підкладці, тобто ріст плівки. На початковому етапі випаровування, щоб уникнути забруднення плівки за рахунок домішок, адсорбованих поверхнею випаровуваної речовини, а також для виведення випарника на робочу температуру, використовується заслінка 4, яка тимчасово перекриває потік речовини на підкладку. У залежності від функціонального призначення плівки в процесі осадження контролюється час напилення, товщина, електричний опір або який-небудь інший параметр. Після досягнення за даного значення параметра заслінка знову перекриває потік речовини та процес росту плівки припиняється. Нагрівання підкладки за допомогою нагрівача 3 перед напиленням сприяє десорбції адсорбованих на її поверхні атомів, а в процесі осадження створює умови для поліпшення структури зростаючої плівки.

Безперервно працююча система відкачування підтримує вакуум порядку 10^{-4} Па.

Розігрівання випаровуваної речовини до температур, при яких вона інтенсивно випаровується, здійснюють електронним або лазерним променем, НВЧ-випромінюванням, за допомогою резистивних підігрівачів (шляхом безпосереднього пропускання електричного струму через зразок із потрібною речовиною або теплопередачею від нагрітої спіралі). У цілому метод відрізняється великою різноманітністю як за способами розігрівання випаровуваної речовини, так і за конструкціями випарників, які будуть розглянуті нижче.

Якщо потрібно отримати плівку з багатокомпонентної речовини, то використовують кілька випарників. Оскільки швидкість випаровування у різних компонентів різна, то забезпечити відтворюваність хімічного складу одержуваних багатокомпонентних плівок досить складно. Тому метод термовакуумного напилення використовують в основному для чистих металів.

Весь процес термовакуумного напилення можна поділити на три стадії:

- випаровування атомів речовини;
- перенесення їх до підкладки;
- конденсація.

Випаровування речовини з поверхні має місце при будь-якій температурі, відмінній від абсолютного нуля. Якщо допустити, що процес випаровування молекул (атомів) речовини протікає в камері, стінки якої досить сильно нагріті і не конденсують пар (відбивають молекули), то процес випаровування стає рівноважним, тобто кількість молекул, що залишає поверхню речовини, дорівнює кількості молекул, які повертаються в речовину. Тиск пари, що відповідає рівноважному стану системи, називається тиском насиченої пари або його пружністю.

Практика показує, що процес осадження плівок на підкладку відбувається з прийнятною для виробництва швидкістю, якщо тиск насиченої пари приблизно дорівнює 1,3 Па. Температура речовини, при якій p_i = 1,3 Па (p_i – тиск

насиченої пари при температурі випаровування), називають умовною температурою $T_{ум.}$ Для деяких речовин умовна температура вища за температуру плавлення $T_{пл,}$ а для деяких – нижча. Якщо $T_{ум}<T_{пл}$, то ця речовина може інтенсивно випаровувати із твердої фази (сублімація). В іншому випадку випаровування здійснюють із рідкої фази. Залежність тиску насиченої пари від температури для всіх речовин, що використовуються для напилювання тонких плівок, подані в різних довідниках у формі докладних таблиць або графіків.

Друга стадія процесу напилення тонких плівок – перенесення молекул речовини від випарника до підкладки. Якщо забезпечити прямолінійний і спрямований рух молекул до підкладки, то можна отримати високий коефіцієнт використання матеріалу, що особливо важливо при осадженні дорогих матеріалів. За інших рівних умов це підвищує також і швидкість росту плівки на підкладці.

У міру випаровування речовини інтенсивність потоку і діаграма спрямованості для більшості типів випарників поступово змінюються. За цих умов послідовна обробка нерухомих підкладок призводить до розкиду у значеннях параметрів плівки в межах партії, обробленої за один вакуумний цикл. Для підвищення відтворюваності підкладки встановлюються на обертовий диск-карусель. При обертанні каруселі підкладки по черзі і багаторазово проходять над випарником, за рахунок чого нівелюються умови осадження для кожної підкладки і усувається вплив тимчасової нестабільності випарника.

Третьою стадією процесу напилення тонких плівок є стадія конденсації атомів і молекул речовини на поверхні підкладки. Цю стадію умовно можна поділити на два етапи: початковий етап – від моменту адсорбції перших атомів (молекул) на підкладку до моменту утворення суцільного покриття; другий етап, на якому відбувається гомогенне зростання плівки до заданої товщини.

1.3. Способи підігрівання випаровуваного матеріалу

Існують наступні способи підігрівання випаровуваного матеріалу.

Підігрівання ниткою розжарення (резистивне підігрівання) – випаровуваний матеріал поміщують у випарник, який нагрівається струмом доти, доки тиск пари матеріалу перевищить тиск у вакуумній системі. Випарники виготовляють із тугоплавких металів з низькою леткістю (вольфрам або молібден). На початку випаровування бажано застосовувати заслінку між джерелом і підкладкою, на яку осаджується початковий шар плівки, яка містить леткі елементи. Даний спосіб використовують для напилення багатьох простих речовин, а також для деяких сполук, які не фракціонують за високих температур. Перевагою такого способу є простота. Недоліки: неможливо розпилювати деякі сполуки.

Нагрівання і випаровування речовини здійснюють за допомогою випарників. Резистивні випарники в залежності від їх конструкції поділяють на дротові, стрічкові і тигельні.

Дротові випарники характеризуються простотою конструкції і технології виготовлення. Матеріалом для випарників, як правило, є тугоплавкі метали: вольфрам, молібден, тантал тощо. Форма випарників може бути різною. Деякі найбільш поширені варіанти конструкцій дротових випарників наведено на рис.1.2.

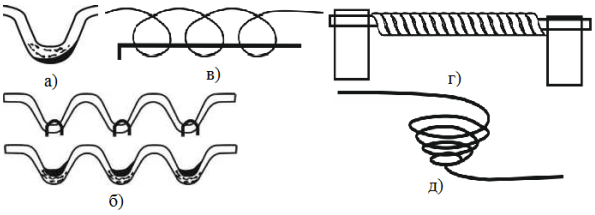


Рис. 1.2. Дротові випарники: *а* – нитка у вигляді шпильки; *б* – синусоїдальна нитка; *в* – багатожильна спіраль; г – стрижневий вольфрамовий нагрівач; *б* – конічна спіраль

Діаметр дроту від 0,5 до 1,5 мм має бути рівномірним по перерізу, інакше можливі локальне перегрівання і наступне руйнування.

Дротові випарники мають наступні недоліки:

-неможливо випаровувати порошки;

-випаровувані за допомогою дротових випарників атоми речовини розпилюються за всіма напрямками і можливі її втрати (коефіцієнт корисного використання випаровуваної речовини низький).

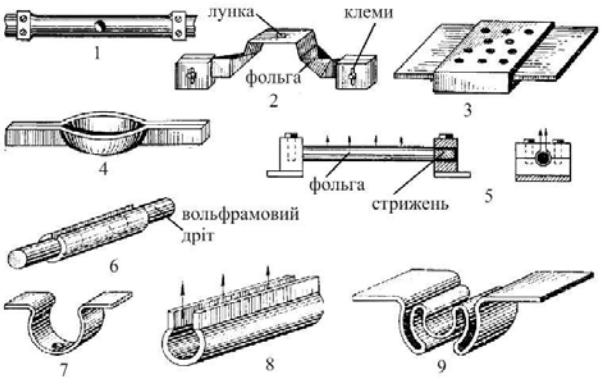


Рис.1.3. Стрічкові випарники: 1, 2 і 3 – поверхневі випарники; 4 – човниковий випарник; 5-9 – циліндричні випарники

Стрічкові випарники виготовляють із тонких пластин, стрічок тугоплавких металів і мають на поверхні спеціальні заглиблення, в які поміщують випаровувану речовину (рис.1.3). Вони мають просту конструкцію і випаровують атоми металу в тілесному куті 2π. Водночас вони менш економічні порівняно із дротовими випарниками.

Тигельним випарником є ванна, в яку поміщають метал. Тигель може бути виготовлений із матеріалу, який не проводить електричний струм. У цьому разі для досягнення необхідної температури випаровування використовують окремий нагрівальний елемент. Як матеріал тигля застосовують BeO (T_m ~ 2570 °C), Ta_2O_5 (T_m ~ 1887 °C) графіт, $A1_2O_3$, W, Mo, Ta,

ThO_2 ($T_{пл}$ ~ 3390 °С) та інші тугоплавкі матеріали. За допомогою тигельних випарників можливе нанесення товстих шарів без застосування спеціальних систем подання матеріалу, який випаровується в зону випаровування. У даний час розроблено велику кількість конструкцій випарників подібного типу. Основний недолік їх у тому, що газові потоки змушені проходити крізь об'єм розплавленого металу, оскільки температура найбільш висока поблизу стінок тигля. У результаті при високих температурах випаровування (швидкості випаровування) в газових потоках міститься крапельна фаза. При осадженні крапель металу на поверхні підкладки різко знижуються фізико-механічні властивості плівок.

Певні труднощі має процес отримання плівок зі сплавів та складних сполук. Шари зі сплавів можна наносити двома основними способами:

-нагрівання і випаровування сплаву. При цьому необхідно враховувати, що спочатку випаровується компонент сплаву, який має більш високий рівноважний тиск пари. У підсумку на поверхні утворюється плівка з неоднорідним за товщиною хімічним складом. Для вирівнювання хімічного складу такі плівки обов'язково піддають термообробці (дифузійному відпалу);

-нанесення плівок випаровуванням компонентів з окремих випарників. Таким методом, наприклад, отримують латунні плівки, випаровуючи окремо мідь і цинк. Основний недолік даного методу полягає в необхідності застосовувати спеціальні заходи для отримання однорідних за площею підкладки плівок (переміщувати підкладки або випарники, використовувати екрани тощо).

Технологія отримання плівок резистивним випаровуванням характеризується наступними основними перевагами:

-можливість нанесення плівок із металів, діелектриків, напівпровідників;

-технологія реалізується за допомогою відносно простих пристроїв;

-можливість осадження покриттів із високою швидкістю та її регулювання в широких межах;

Водночас дана технологія має такі недоліки:
-висока інерційність процесу випаровування;
-труднощі керування потоком атомів;
-низька іонізація атомів у потоці і, як наслідок, низька адгезія і суцільність осаджуваних плівок;
-труднощі, а в ряді випадків – неможливість отримання плівок із тугоплавких металів.

Індукційне підігрівання. Сполуки, які фракціонують при високих температурах, необхідно випаровувати дуже швидко. Для цього використовують випарник із незначною тепловою інерцією. Нагрівання викликається вихровими струмами I_B, які виникають у провідному матеріалі, розміщеному в середовищі, в якому збуджується вихрове магнітне поле. При використанні керамічного тигля вихрові струми виникають безпосередньо в металі, який випаровується. Непровідні матеріали випаровуються тільки з металевих тиглів.

Переваги даного методу: мала інерційність при випаровуванні металів; можливість напилення сполук. Недоліки: неможливість безпосереднього розігрівання діелектричних матеріалів; низький коефіцієнт корисної дії; висока вартість і громіздкість обладнання.

Контрольні завдання

1. Пояснити принцип термічного випаровування.
2. Описати процес підготовки вакуумної камери до роботи.
3. Охарактеризувати матеріали, придатні для виготовлення тиглів для термічного випаровування.
4. Пояснити недоліки та обмеження методу термічного випаровування.

2. Електронно-променеве випаровування

2.1. Формування електронного променя

Крім методів резистивного та індукційного нагрівання, використовується також метод електронного бомбардування. Для цього пучок електронів прискорюється в електричному полі до енергії 5 - 30 кВ і фокусується на поверхні матеріалу для нанесення плівки. При зіткненні електронів більша частина їх кінетичної енергії перетворюється в джоулеве тепло і температура поверхні сягає майже 3000 - 3500 К. При такому методі нагрівання випарник, в якому міститься матеріал плівки, майже не нагрівається.

У пристроях для електронного бомбардування використовуються електронні гармати з вольфрамовим катодом і з незалежним анодом або з анодом, що випаровується. У першому випадку в аноді є отвір, через який електронні промені потрапляють на матеріал плівки. У другому випадку анодом є безпосередньо матеріал, з якого одержується плівка.

Електронний промінь – це напрямлений промінь із вільних електронів, які рухаються в просторі між двома електродами. Електронний промінь можна створити у вакуумі шляхом подання постійної напруги між електродом розжарення під негативним потенціалом (катод) і ненагрітим електродом (анодом) (рис. 2.1).

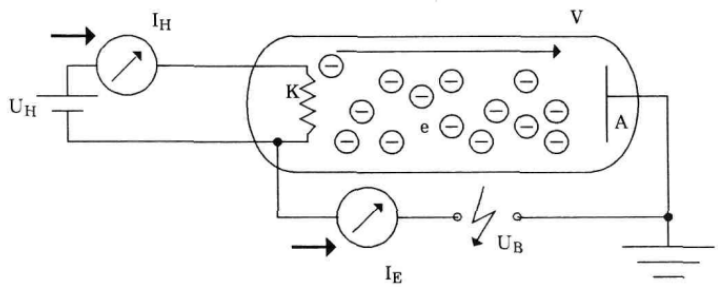


Рис. 2.1. Створення електронного променя: U_H – напруга нагрівання (~10 В); I_H – струм нагрівання (~ 30 А); U_B – прискорююча напруга (~ 10 кВ); I_E – емісійний струм, А – анод; К – катод; V – вакуумна камера

Електронний промінь за питомою енергетичною потужністю, легкістю управління, ефективністю і локальністю нагрівання перевершує всі відомі джерела, поступаючись лише лазерному випромінюванню. Однак, на відміну від лазерного, електронний промінь може мати довільну форму. Його переваги також у тому, що він не вносить домішок в оброблюваний матеріал, може працювати в агресивному або інертному середовищах.

У виробництві широко використовуються електронно-променеві випарники, що дають можливість отримання тонких плівок металів, сплавів і діелектриків. Ефективне фокусування електронного пучка дозволяє отримувати більшу концентрацію потужності (до $5 \cdot 10^8$ Вт/см^2) і високу температуру, забезпечуючи можливість випаровування з великою швидкістю навіть тугоплавких матеріалів. Швидке переміщення нагрітої зони в результаті відхилення потоку електронів, регулювання і контроль потужності нагрівання і швидкості осадження створюють передумови для автоматичного управління процесом. У методі ефективно реалізується автотигельне випаровування матеріалу, тому він забезпечує високу чистоту і однорідність осадження.
Швидкість електронів, а отже, і потужність електронного променя зростає при зростанні прискорюючої напруги. Збільшення струму нагрівання катода I_H, який підвищує температуру і таким чином збільшує кількість вільних електронів, збільшує емісійний струм. У більшості випадків потужність електронного променя керується зміною величини струму нагрівання.

Електричне поле

Відомо, що негативно заряджені електрони відштовхуються від об’єктів, які знаходяться під негативним потенціалом. Цей ефект використовується для фокусування електронного променя (рис. 2.2).

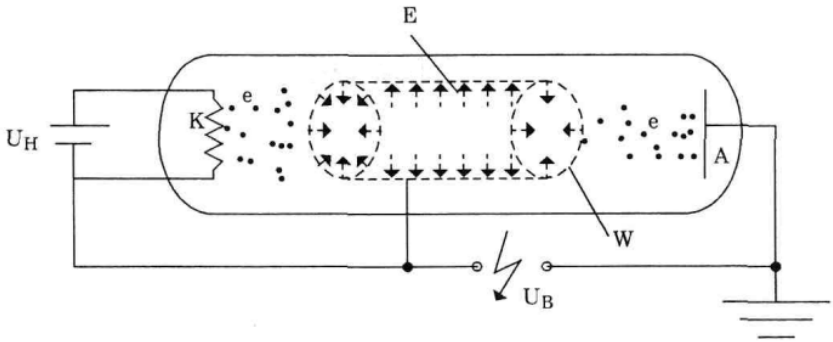


Рис. 2.2. Фокусування електронного променя за допомогою електричного поля. W – електричний блок фокусування електронного променя

Магнітне поле

Магнітне поле також може бути застосоване для керування магнітним полем. Електрони відхиляються за часовою стрілкою відносно до напрямку магнітного потоку (від північного полюса до південного) (рис. 2.3).

Чим вища прискорююча напруга, тим більший радіус кривизни електронного променя, чим більша напруженість магнітного поля, тим менший радіус кривизни.

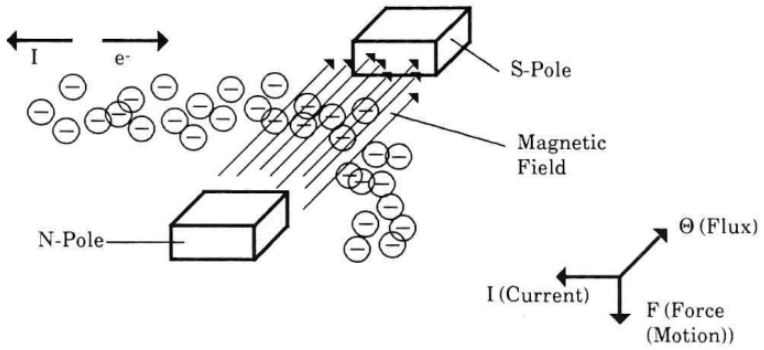


Рис. 2.3. Відхилення електронного променя при проходженні через магнітне поле

2.2. Конструкція електронно-променевого випаровувача

Основне завдання електронно-променевого випаровувача полягає у створенні, фокусуванні й направленні електронного променя у потрібну точку для розплавлення і випаровування матеріалу і його подальшого осадження на підготовлені підкладки у вигляді тонкої плівки. До основних компонентів більшості електронно-променевих випаровувачів можна віднести наступні: вольфрамовий катод з електричними контактами, електричний блок для фокусування електронного променя, анод і магнітний блок для керування та фокусування електронного променя (рис. 2.4).

Електронно-променеве випаровування також передбачає наявність матеріалу для випаровування, який, як правило, розміщується у мідному тиглі з водяним охолодженням. Водяне охолодження є обов'язковим для запобігання розплавлення матеріалу тигля під дією електронного променя.

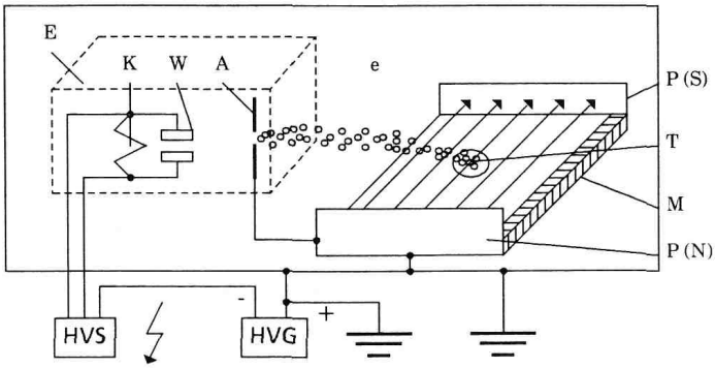


Рис. 2.4. Електронно-променевий випаровувач: K – катод; W – електричний блок для фокусування; A – анод; M – постійний магніт; P – полюси магніту; T – тигель; HVS – нагрівач катода; HVG – високовольтне джерело живлення; E – генератор електронного променя

2.3. Керування положенням електронного променя

Точка, в якій електронний промінь бомбардує матеріал для випаровування, називається точкою зіткнення. Для забезпечення можливості керування положенням точки зіткнення відносно тигля використовують два електромагніти, орієнтовані перпендикулярно один до одного, а також постійний магніт. Постійний магніт забезпечує захист електронно-променевого випаровувача та вакуумної камери від теплової дії електронного променя у випадку пошкодження електромагнітів.

Для керування магнітним полем електромагнітів використовують окремий керуючий електричний модуль. Останній стабілізує струм через котушки електромагнітів для забезпечення постійного положення точки зіткнення, незважаючи на зміну зовнішніх умов, наприклад, температури електронно-променевого випаровувача.

Контрольні завдання

1. Описати принцип електронно-променевого випаровування.
2. Охарактеризувати метод електронно-променевого випаровування.
3. Пояснити способи керування положенням електронного променя.
4. Описати конструкцію електронно-променевого випаровувача.
5. Перерахувати і пояснити основні переваги методу електронно-променевого випаровування.

3. Магнетронне розпилення та молекулярно-променева епітаксія

3.1. Суть методу катодного розпилення

Під магнетронним (катодним) розпиленням розуміють видалення атомів із негативно зарядженого тіла (катода) шляхом його бомбардування позитивно зарядженими іонами плазми (рис.3.1).

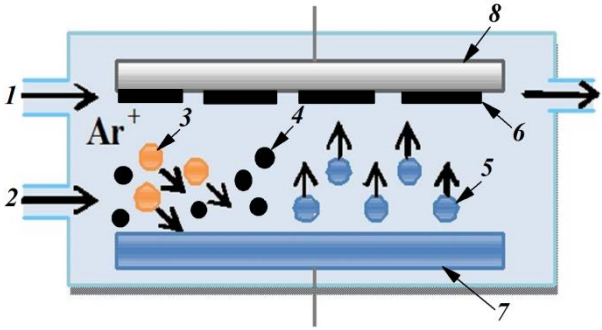


Рис.3.1. Схематичне зображення процесу магнетронного розпилення: 1 – напуск аргону; 2 – напуск кисню; 3 – іони аргону; 4 – вторинні електрони; 5 – розпилені частинки; 6 – підкладки; 7 – мішень; 8 – утримувач підкладки

Плазма – це іонізований газ в електричному полі. Плазма в процесі катодного розпилення характеризується світінням, колір і інтенсивність якого змінюються в залежності від типу газу, його тиску і прикладеної напруги.

Позитивно заряджені іони аргону (рис.3.1) рухаються в напрямку мішені і бомбардують її, що призводить до вибивання атомів мішені. Після цього вибиті атоми розлітаються за всіма напрямками, внаслідок чого починається процес осадження плівки матеріалу мішені по всій поверхні вакуумної камери.

Іонізація газу у вакуумній камері (або утворення плазми) спричинене електронами, які прискорюються електричним полем у напрямку від негативно зарядженого катода до позитивно зарядженої стінки вакуумної камери. На своєму шляху ці

електрони іонізують нейтральні атоми газу аргону, який заповнює вакуумну камеру. У свою чергу, позитивно заряджені іони аргону прискорюються електричним полем у напрямку до негативно зарядженого катода.

Серед обов'язкових умов для забезпечення катодного розпилення можна виділити наступні:

1. Вакуумна камера, відкачана перед початком процесу катодного розпилення до тиску залишкових газів менше 10^{-5} мбар.
2. Інертний газ, який використовують для забезпечення необхідного тиску у вакуумній камері для процесу розпилення.
3. Катод із мішенню на основі матеріалу для розпилення, електрично ізольовані від стінок вакуумної камери.
4. Блок живлення, який спроможний подавати напругу від декількох сотень до одного кіловольта при струмі в декілька ампер.
5. Підкладки, на які планується нанести тонку плівку з матеріалу мішені.

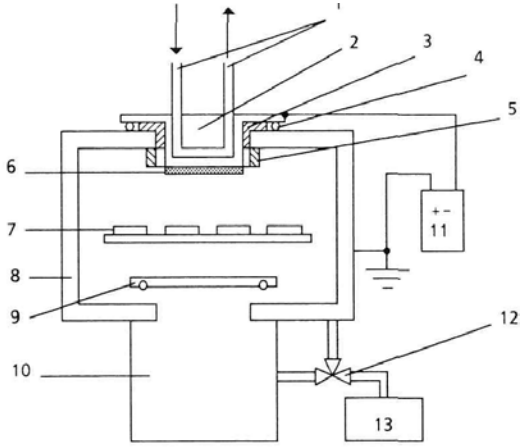


Рис. 3.2. Вакуумна система: 1 – охолодження; 2 – катод; 3 – ізолятор; 4 – вакуумна прокладка; 5 – екрани; 6 – мішень; 7 – підкладки; 8 – вакуумна камера; 9 – клапан високого вакууму; 10 – дифузійний або турбовакуумний насос; 11 – блок живлення; 12 – клапан; 13 – форвакуумний насос

На рис. 3.2 схематично зображена вакуумна система для проведення процесу катодного розпилення.

Вакуум

Варто зазначити, що примусовий тиск, менший за атмосферний, придатний для процесу катодного розпилення. Робочий тиск, при якому відбувається катодне розпилення за нормальних умов, знаходиться в межах від 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-2}$ мбар. При меншому тиску неможливо створити стабільну плазму. При більшому тиску відбувається інтенсивна взаємодія вибитих атомів мішені з іонами плазми, що унеможливлює ефективний процес напилення.

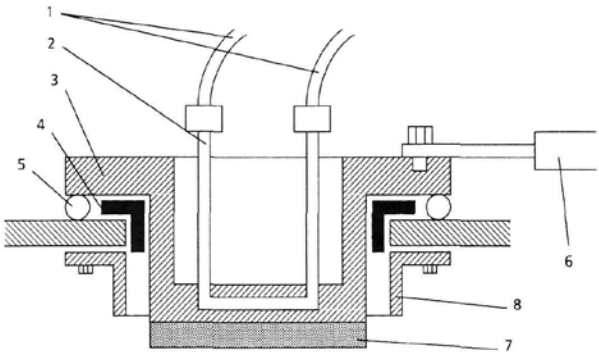


Рис. 3.3. Схематичне зображення катода: 1 – пластмасові трубки; 2 – вода для охолодження; 3 – катод; 4 – ізолятор; 5 – прокладка; 6 – подання напруги; 7 – мішень; 8 – екрани

Блок живлення постійної напруги

Основна вимога для джерела живлення постійної напруги полягає в забезпеченні подання достатньої напруги для протікання струму через плазму в газовій камері. Струм через плазму визначається її електричним опором. Останній залежить від типорозміру катода і тиску робочого газу. Варто зазначити, що при використанні високовольтного джерела живлення постійної напруги можна здійснювати процес катодного розпилення лише зі струмопровідних мішеней.

Високочастотний блок живлення

Високочастотний блок живлення можна застосовувати при катодному розпиленні мішеней, виготовлених як зі

струмопровідних матеріалів, так і з діелектриків. Більшість високочастотних блоків живлення працюють на дозволеній промисловій частоті 13,56 МГц.

Катод

При катодному розпиленні частина кінетичної енергії іонів аргону витрачається на видалення атомів мішені, а інша – на її нагрівання. Тому необхідно забезпечити ефективне водяне охолодження мішені для того, щоб остання не розплавилася протягом технологічного процесу (рис. 3.3).

3.2. Вплив зовнішнього магнітного поля

Магнетрон – це катод, в якому використовується зовнішнє магнітне поле для викривлення траєкторії руху електронів (рис. 3.4.)

Під дією зовнішнього магнітного поля суттєво підвищується ефективність іонізації робочого газу у вакуумній камері внаслідок збільшення концентрації електронів поблизу поверхні мішені.

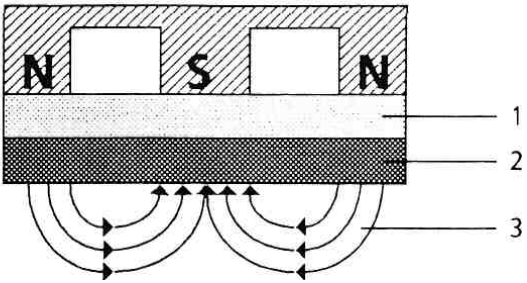


Рис. 3.4. Зображення магнітних силових ліній біля поверхні катода:
1 – катод; 2 – мішень; 3 – силові лінії магнітного поля

Як зазначалося раніше, видалення атомів матеріалу мішені відбувається внаслідок бомбардування позитивно зарядженими іонами газу. Якщо використовувати як робочий газ для катодного розпилення кисень, то відбуватиметься інтенсивний процес окиснення вибитих атомів. Тобто внаслідок чистого металу на підкладки буде осідати оксид металу. Тому необхідно використовувати інертні гази, як правило, аргон внаслідок його

великої атомної маси. При використанні як робочого газу Ar відбувається напилення плівки чистого матеріалу мішені. Однак існує необхідність отримувати тонкі плівки хімічних сполук, наприклад, оксидів чи нітридів. У такому випадку до аргону додають у потрібній кількості відповідного реактивного газу. Для створення однорідної робочої суміші реактивний газ подається за допомогою спеціальних трубок якомога ближче до поверхні мішені.

Завдяки високій кінетичній енергії вибитих атомів мішені, плівки, напилені методом катодного розпилення, володіють структурною досконалістю, гарною адгезією до підкладок та малою пористістю, що забезпечує їх широке використання в технології напівпровідникового приладобудування.

3.3. Методика напилення тонких плівок TiO_2

Тонкі плівки TiO_2 наносяться на необхідні підкладки в універсальній вакуумній установці Leybold - Heraeus L560 за допомогою реактивного магнетронного розпилення мішені чистого титану в атмосфері суміші аргону і кисню при постійній напрузі.

Титанова мішень – шайба діаметром 100 мм і товщиною 5 мм – розміщується на столику магнетрона з водяним охолодженням. Підкладки розміщуються над магнетроном із наступним обертанням столика для забезпечення однорідності плівок за товщиною. Перед початком процесу напилення вакуумна камера відкачувалась до залишкового тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Формування газової суміші аргону і кисню в необхідній пропорції відбувається з двох незалежних джерел протягом процесу напилення.

Для видалення неконтрольованого забруднення поверхні мішені і підкладки використовували короткочасне протравлювання бомбардуючими іонами аргону.

Протягом процесу напилення парціальні тиски у вакуумній камері встановлюють 0,7 Па – для аргону і 0,02 Па – для кисню. Потужність магнетрона – 300 Вт. Процес напилення – 10 хв при температурі підкладки 100 °С.

3.4. Напилення тонких плівок методом молекулярно-променевої епітаксії

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ) фактично є доведеною до досконалості технологією вакуумного напилення тонких плівок. Відмінність від класичної технології вакуумного напилення пов'язана зі значно вищим рівнем контролю технологічного процесу.

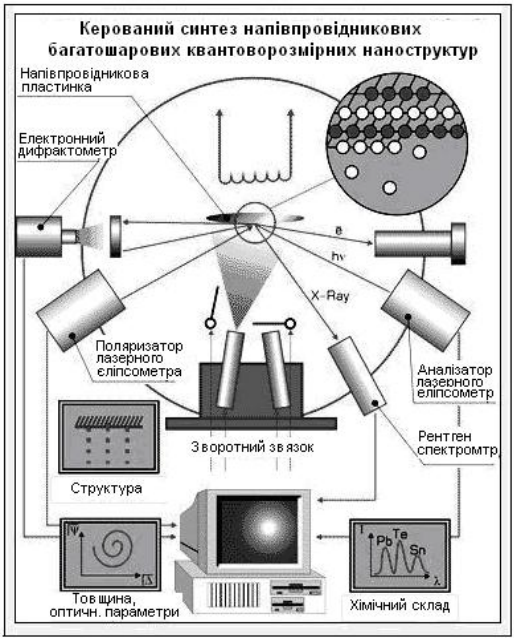


Рис. 3.5. Схема установки МПЕ

Використання чистих джерел випаровуваних матеріалів, надвисокий вакуум, точний контроль температури підкладки, різні методи діагностики плівки, що росте, у поєднанні з комп'ютерною системою керування параметрами процесу – все це привело до створення якісно нової технології, яка здатна розв'язувати задачі, які до того вважалися невиконуваними.

Загальна схема установки МПЕ наведена на рис. 3.5. У методі МПЕ тонкі монокристалічні шари формуються на тонкій монокристалічній підкладці завдяки реакції між мономолекулярними чи атомними пучками і поверхнею підкладки. Висока температура підкладки сприяє міграції атомів по поверхні, завдяки чому вони займають строго визначені місця. Цим визначається орієнтований ріст кристала плівки, що формується, на монокристалічній підкладці.

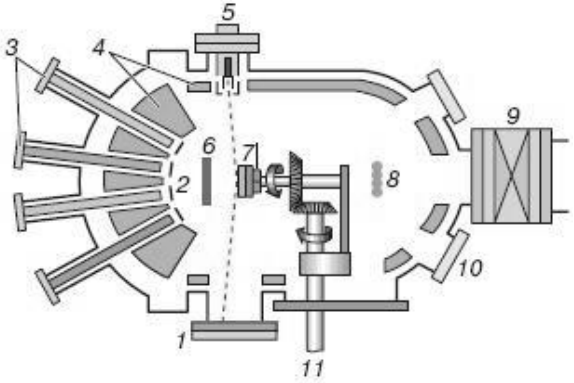


Рис. 3.6. Схематичне зображення ростової камери установки МПЕ: 1 – флюоресцентний екран дифрактометра; 2 – заслонки ефузних випаровувачів; 3– ефузні випаровувачі з речовиною; 4– екрани з азотним охолодженням; 5 – електронна гармата дифрактометра; 6 – основна заслонка; 7 – тримач підкладки, який може обертатися; 8 – іонізаційний індикатор; 9 – шлюзовий клапан із вакумним шлюзом для заміни зразків; 10 – оглядове вікно; 11 – вісь двигуна для обертання підкладки та живлення нагрівача підкладки. Пунктиром позначено хід електронного променя дифрактометра.

Процес МПЕ – це процес випаровування і конденсації у надвисокому вакуумі ($P<10^{-9}$ мм.рт.ст). Проводять його у спеціальній камері (рис. 3.6). Наявність вакуумного шлюзу дає змогу змінювати підкладки, зберігаючи високий вакуум. Для зменшення тиску залишкових газів уся вільна площа камери загороджується екранами, які охолоджуються рідким азотом. Ефузні (ефузія – повільне витікання газу через малий отвір)

випаровувальні комірки виконуються з тугоплавкого матеріалу, наприклад нітриду бору.

Після того, як камера МПЕ відкачана, екран охолоджений рідким азотом, а випаровувачі виведені на необхідну температуру, нагрівають підкладку. Процес росту шарів починається при відкритті основної заслонки і заслонок відповідних випаровувачів. Надвисокий вакуум і мала швидкість поступання атомів на поверхню, що росте (приблизно $10^{14} – 10^{15}$ атомів за секунду), приводять до епітаксійного росту плівок завдяки практично моношаровому заповненню поверхні, що росте, забезпечуючи винятково точне керування профілями хімічного складу та легування. У процесі МПЕ можливий безпосередній контроль як складу газової фази (мас-спектрометрія), так і параметрів шарів: кристалічної структури (методами дифракції швидких чи повільних електронів), хімічного складу (оже-спектроскопія), товщини (еліпсометрія), датчики яких можуть бути поміщені у високовакуумну камеру установки. Використання масок у процесі росту і «рисування» молекулярними пучками дає змогу створювати на поверхні підкладки тривимірні, монолітно інтегровані структури. Володіючи незаперечними перевагами, метод МПЕ має дуже суттєвий недолік – високу вартість, що робить неможливим його широке використання.

Контрольні завдання

1. Пояснити принцип магнетронного розпилення.
2. Охарактеризувати можливості застосування методу магнетронного розпилення.
3. Пояснити роль зовнішнього магнітного поля при магнетронному розпиленні.
4. Пояснити різницю між режимами магнетронного розпилення при постійному та змінному струмах.
5. Описати процес реактивного магнетронного розпилення.
6. Описати процес молекулярно-променевої епітаксії.

4. Спрей-піроліз (пульверизація з подальшим піролізом) та спін-коутинг

4.1. Фізичні аспекти протікання піролітичних реакцій

Метод пульверизації з подальшим піролізом пов'язаний із розпилюванням на нагріту підкладку розчину (найчастіше – водного), що містить розчинні солі компонентів з'єднання, що напилюється. Краплі розпорошеного розчину, досягнувши поверхні гарячої підкладки, піддаються піролітичному розкладанню (ендотермічний процес), а продукт реакції утворює на поверхні окремі кристаліти або групи кристалітів. Летючі побічні продукти реакції і надлишок розчинника виділяються у вигляді пари. До підкладки підводиться теплова енергія, необхідна для термічного розкладання розчину, хімічної взаємодії компонентів речовини і подальших процесів агломерації і рекристалізації груп кристалітів, що завершуються утворенням суцільної плівки.

4.2. Конструкція системи для спрей-піроліза та види пульверизаторів

Розглянемо блок-схему звичайної установки для піроліза розпорошеного розчину (рис. 4.1).

Розпилювання хімічного розчину на найдрібніші краплі здійснюється за допомогою пульверизатора при використанні очищеного газу-носія, який безпосередньо бере участь (як це відбувається у разі осадження плівок SnO_2), але може і не брати участі (наприклад при отриманні плівок CdS) в реакції піроліза. Газ-носій і розчин, що розпилюється, які подаються в пульверизатор, мають постійний, заздалегідь розрахований тиск і швидкості потоків. Температуру підкладки підтримують на певному рівні за допомогою пристрою із зворотним зв'язком, який регулює підведення основного і додаткового потоків

теплової енергії. Для отримання однорідного покриття великої площі розпилюючу головку і підкладку переміщують одна відносно одної з використанням механічних або електромеханічних привідних пристроїв.

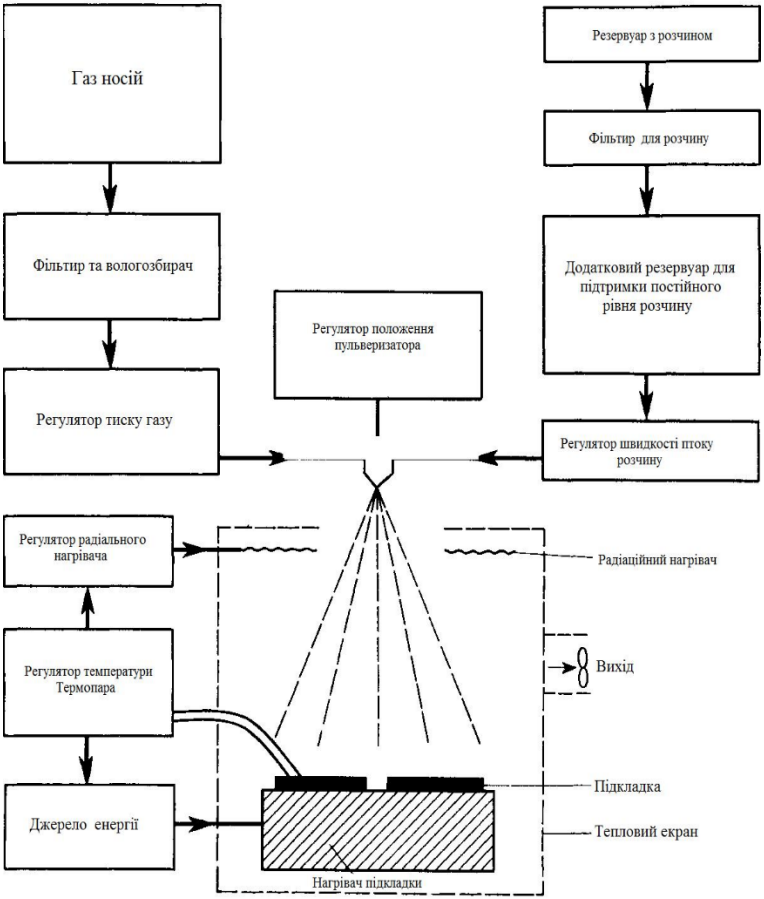


Рис. 4.1. Блок-схема типової установки для пульверизації з наступним піролізом

Форма розпорошеного струменя, розподіл крапель за розміром і швидкість розпилювання значною мірою залежать від конфігурації пульверизатора, в який поступають газ і рідина.

Розроблені різноманітні пульверизатори для розпилювання розчинів на нерухому або рухому підкладку (рис. 4.2).

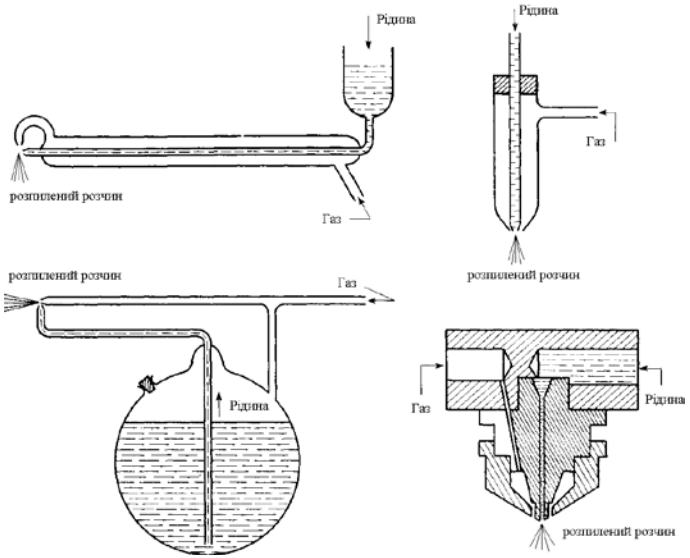


Рис. 4.2. Поперечні перерізи типових пульверизаторів.

На сьогоднішній день тривають активні пошуки нових генераторів аерозолю, що зумовлено необхідністю створення аерозольних частинок мінімальних розмірів для забезпечення однорідності структури поверхні тонких плівок. До генераторів аерозолю нового типу можна віднести барботери та ультразвукові п’єзоперетворювачі.

Генератор аерозолю на основі барботера (рис. 4.3) володіє рядом переваг порівняно з простими пульверизаторами, зокрема, створює аерозольні частинки дрібних розмірів, що поліпшує структурну якість плівок, а отже, і відтворюваність їхніх параметрів.

Ультразвуковий генератор аерозолю вважається найперспективнішим на даний час. Цей метод використовується у провідних лабораторіях світу. До складу генератора входять джерело живлення і розпилювач. Джерело живлення призначене для генерації напруги ультразвукової частоти, розпилювач забезпечує утворення аерозольної хмари з розчину, що

призначений для розпилення. Принцип дії ультразвукового генератора аерозолю заснований на здатності пучка ультразвукових хвиль, направлених знизу на поверхню рідини, відривати від неї частинки, які утворюють аерозольну хмару.

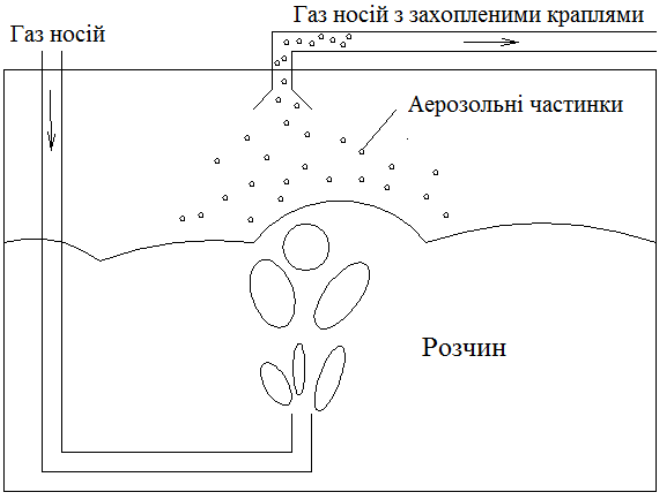


Рис. 4.3. Схема барботерного генератора аерозолю

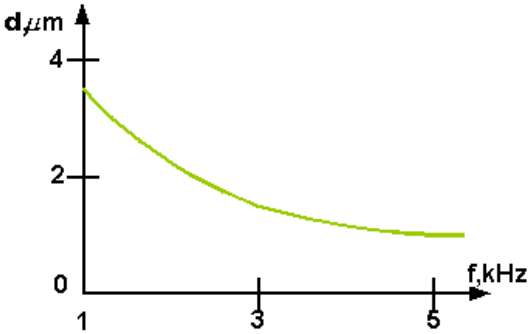


Рис. 4.4. Залежність розміру аерозолю від частоти ультразвукового сигналу

Генератор забезпечує отримання аерозольних водних розчинів із розмірами частинок 0,5...10 мкм. Він може працювати

у двох режимах - максимальній і мінімальній продуктивності, а також бути цілком автономним і працювати тривалий час без нагляду оператора.

Розглянемо графік залежності розмірів аерозольних частинок від частоти ультрозвукових коливань (рис. 4.4). З графіка видно, що зміною частоти генератора ультразвуку можна суттєво впливати на властивості отриманих тонких плівок, зокрема, змінювати їх мікроструктуру.

4.3. Кінетика росту плівок

У випадку, коли розпорошені краплі однорідні за розміром і володіють приблизно однаковим імпульсом, при осадженні CdS утворюються плівки з гладкою поверхнею і високими оптичними характеристиками. За наявності електричного поля потік розпиленого розчину стає більш напрямленим, крім того, вважають, що підвищення під дією поля швидкості крапель і інтенсивності процесу з'єднання частинок на поверхні підкладки істотно впливає на характер мікроструктури плівок.

Згідно з даними останніх досліджень, при зіткненні з поверхнею підкладки краплі рідини набувають форми диска. Геометричні параметри диска залежать від величини імпульсу і об'єму краплі, температури підкладки і співвідношення між кінетичною енергією частинок рідини на поверхні і енергією, що витрачається на теплові процеси. Процес осадження має наступні стадії:

1) розплющення краплі на підкладці;
2) піролітичну хімічну реакцію між реагентами, що утворилися в результаті розкладання;
3) випаровування розчинника;
4) повторення цього процесу під час поступання на підкладку нових крапель.

Плівка, що утворюється, як правило складається з дисків, що примикають один до одного. Кінетика зростання і особливості мікроструктури плівок, що отримуються при пульверизації з подальшим піролізом, залежать від рухливості частинок рідини на поверхні підкладки, а також від кінетики

процесів об'єднання і зростання кластерів, що складаються з груп кристалітів, що мають форму диска.

Цей метод вирощування плівок має наступні важливі особливості:

1) Оскільки рідина, що розпилюється під тиском, неперервним потоком омиває безладно зростаючі диски, утворені в напиленій плівці, існування мікро- і макроскопічних поглиблень і порожнин виключено. Завдяки цьому формуються суцільні плівки, які навіть при дуже малій товщині (100 нм) не містять мікроскопічних отворів, якщо тільки температура підкладки підтримується на високому рівні, достатньому для завершення піролітичних реакцій.

2) Отримувані плівки можуть мати різну мікроструктуру залежно від чинників процесу, серед яких найбільш істотними є: конструкція розпиляючої головки, характер і швидкість руху газу-носія і рідини, розміри і форма крапель, природа матеріалу підкладки і її температура, кінетичні і термодинамічні особливості реакції піролізу, а також характер розподілу температури по поверхні підкладки в процесі осадження.

4.4. Хімічні аспекти протікання піролітичних реакцій

До хімічних реактивів, використовуваних для піролізу розпорошеного розчину, пред'являють наступні вимоги:

1) У результаті термічного розкладання реактивів, що містяться в розчині, повинні утворитися частинки або комплекси, які, беручи участь у хімічній реакції, що стимулюється нагріванням, утворюють необхідний матеріал тонкої плівки.

2) Решта компонентів реактивів, зокрема розчинника, повинна випаровуватися при температурі осадження. Для отримання певного тонкоплівкового матеріалу можна застосовувати різні поєднання реактивів, що задовольняють данні вимоги. Проте при цьому для отримання порівнянних за якістю (за структурними характеристиками) плівок повинні вибиратися різні параметри процесу осадження.

Сульфіди і селеніди

Для осадження плівок CdS найчастіше використовують розбавлений (від 0,001 М до 0,1 М) водний розчин солі кадмію і солі сірчаноорганічної сполуки. Зазвичай вживані $CdCl_2$ і тіомочевина дозволяють отримувати плівки CdS відповідно до реакції:

$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdS + 2NH_4Cl + CO_2. \quad (4.1)$$

Хімічні реакції аналогічного типу протікають і при використанні інших солей кадмію, таких як $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $Cd(CH_3COO)$. Тіомочевину можна замінити N, N-диметилтіомочевиною $N_2(CH_3)_2H_2CS$, алілтіомочевиною $H_2NCSNHCH_2CH{:}CH_2$. Слід зазначити, що продукти ряду проміжних хімічних реакцій є досить складними з'єднаннями. Для більшості напівпровідникових матеріалів реакції піролізу вивчені недостатньо і вимагають детальнішого дослідження, оскільки вони впливають на якість і ступінь чистоти отриманих плівок.

При отриманні плівок селенідів замість тіомочевини застосовують селеномочевину або інше відповідне з'єднання селену, наприклад N, М-диметилселеномочевину. Відповідна реакція записується у вигляді

$$CdCl_2 + (NH_2)_2CS + 2H_2O \rightarrow CdSe + 2NH_4Cl + CO_2. \quad (4.2)$$

За допомогою піролітичних реакцій подібного типу формуються також плівки сульфідів і селенідів ряду інших металів, таких як Zn, Cu, In, Ag, Ga, Sb, Pb і Sn. Плівки телуридів отримати цим методом не вдається, оскільки солі телурорганічних з'єднань вкрай нестійкі і їх важко синтезувати. Проте стійкість цих з'єднань можна підвищити шляхом введення певних легуючих домішок, присутність яких у плівках буде необхідна для створення сонячних елементів.

Оксиди

При напиленні плівок оксидів металів на нагріту підкладку, що знаходиться на повітрі, розпилюють водні розчини солей відповідних металів. Широко застосовують хлориди: $SnCl_4$ – для осадження SnO_2, $InCl_3$ – для In_2O_3, $A1Cl_3$ – для $A1_2O_3$, $FeCl_3$ – для Fe_2O_3, $CoCl_3$ – для Co_2O_3, $ZnCl_2$ – для ZnO. Окрім цього, можна вирощувати плівки нітратів, карбонатів, ацетатів і бромідів. Зазвичай водні розчини хлоридів використовуються з

концентрацією від 0,07 М до 0,1 М, що забезпечують отримання плівок SnO_x з високими оптичними характеристиками, проте застосовуються також розчини, концентрація яких досягає 2,85 М. Оптимальна концентрація розчину залежить від того, якими оптичними і електричними властивостями повинна володіти плівка, від швидкості осадження і характеру хімічної реакції. Типова реакція, у результаті якої утворюється плівка SnO_2, протікає таким чином:

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow SnO_2 + 4HC1. \quad (4.3)$$

Крім того, для отримання оксидних плівок застосовують металоорганічні сполуки. Ці з'єднання мають вищу вартість, проте вони дозволяють проводити осадження при низькій температурі, що послаблює взаємодію пари і речовин, що входять до складу підкладки і плівки. До металорганічних з'єднань, зокрема, відносяться дибутилоловодіацетат $(C_4H_9)_2Sn(CH_3COO)_2$, що використовується для осадження SnO_2, і ацетилацетонат індію $In(C_5H_2O_2)$, що дозволяє отримувати In_2O_3.

4.5. Швидкість росту плівок. Вплив підкладки. Склад плівок

Хімічні властивості, поверхневий рельєф і температура підкладки, хімічні властивості і концентрація розчину, що розпилюється, компоненти, що його утворюють, а також умови процесу пульверизації – всі ці параметри значно впливають на швидкість росту плівки. При осадженні плівок SnO_2 (ТО) і In_2O_3, легованих Sn (ІТО), їх товщина зростає зі збільшенням тривалості пульверизації, тобто зі збільшенням кількості розпиленого розчину згідно із законом, близькому до лінійного. Швидкість росту оксидних плівок може досягати 100 нм/хв, а плівок сульфідів - 50 нм/хв. На рис. 4.5 показана залежність швидкості осадження плівок CdS від температури підкладки за різних умов процесу розпилювання.

Рис. 4.5. Залежність швидкості росту плівки від швидкості розпилювання розчину при різних температурах підкладки: $T_{п1}$=380 °С, $T_{п2}$=320 °С, $T_{п3}$=280 °С

Вплив підкладки

Процес піролізу розпиленого розчину змінює поверхневі властивості підкладки. Якщо участь матеріалу підкладки в піролітичних реакціях небажана, застосовують підкладки з інертних матеріалів, таких як скло, кварц, кераміка або підкладки з відповідним покриттям з оксидів, нітридів або карбідів.

Якщо на поверхні кремнієвої підкладки є оксидні шари певного складу, то їх можна частково видалити за рахунок травлення, що відбувається в процесі осадження плівки.

Металеві підкладки визнані непридатними для отримання плівок із використанням даного методу осадження. Рухомі іони лужних і рідкоземельних металів, що містяться в хімічно інертних підкладках, зокрема Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Sr^{2+} і Mg^{2+}, можуть впроваджуватися в плівку, причому їх концентрація збільшуватиметься з підвищенням температури підкладки.

При зниженій температурі підкладки зазвичай осідають тьмяні плівки з поверхнею, дифузно розсіюючою випромінювання.

При високих температурах формуються тонші, але суцільніші і механічно міцніші плівки з дзеркальною поверхнею. При підвищеній температурі може відбуватися повторне

випаровування аніонів, внаслідок чого утворюються плівки з надмірним змістом металу.

Склад плівок

Склад плівки залежить від особливостей кінетики процесу розпилювання розчину і термодинамічних характеристик процесу піролізу. За певних умов осадження можна отримувати плівки сульфідів і селенідів стехіометричного складу і оксидні плівки, що мають склад, близький до стехіометричного. Склад плівок сульфідів слабко залежить від відношення концентрацій, що містяться в розчині, що розпилюється, іонів сірки і металу при зміні його в діапазоні від 1 : 1 до 1 : 5, проте величина цього відношення суттєво впливає на мікроструктуру плівок.

Якщо внаслідок недостатньо високої температури процес піролізу не завершується, то деякі побічні продукти реакцій і проміжні з'єднання можуть впроваджуватися у плівку як домішки. При використанні солей хлору в плівках, що утворюються, часто виявляють атоми залишкового хлору. Існування цієї закономірності приводить до того, що внаслідок охолоджування поверхні зростаючої плівки концентрація хлора на поверхні зростає.

Вміст хлору в плівках визначається також відношенням концентрацій солей хлору і сірки в розчині, що розпилюється. Склад оксидних плівок залежить від дещо складніших процесів. Наявність у плівках SnO_x кисневих вакансій (Vo^{2+}) пов'язана з перетворенням Sn^{4+} в Sn^{2+} відповідно до реакцій:

$$O \leftrightarrow 0{,}5\ O_2 + 2e^- + Vo^{2+}; \qquad (4.4)$$

$$Sn^{4+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^{2+} \qquad (4.5)$$

Ступінь відхилення складу плівки від стехіометричного визначається кількістю кисневих вакансій, яка дорівнює числу іонів Sn^{4+}, відновлених до Sn^{2+}. Процес відновлення регулюється шляхом зміни вмісту води і спирту в розчині, що розпилюється.

Джерелом кисню служить вода, тоді як спирт є відновником. Концентрація кисню у плівці залежить також від швидкості охолоджування утвореної плівки, у процесі якого відбувається адсорбція кисню.

Отримання з'єднань, що містять легуючі домішки

Для отримання легованих плівок сульфідів і селенідів кадмію, цинку і свинцю, а також їх сплавів рядом дослідників успішно застосовувався сумісний піроліз декількох речовин. Для здійснення цього процесу підбирають певні солі, а потім їх загальний розчин розпилюють за допомогою одного пульверизатора або ж для розпилювання розчину кожної солі використовують окремий пульверизатор. Для легування плівок CdS індієм і галієм застосовували різні гази-носії. Були отримали різноманітні три-, чотири- і п'ятикомпонентні з'єднання олова (дуже тверді матеріали) і халькопірити.

Варто зазначити, що між складом плівки і складом розчину, що розпилюється, прямого зв'язку не існує. Для будь-якого з'єднання цю залежність необхідно визначити емпіричним шляхом. При отриманні плівок $Cd_xZn_{1-x}S$ для кожного конкретного складу підбиралася відповідна температура підкладки, завдяки чому при всіх можливих відносних концентраціях кадмію і цинку плівки мали такий же склад, як і розчин, що розпилюється.

При відхиленні температури підкладки від оптимальної утворюються плівки, збагачені цинком або кадмієм. При осадженні плівок інших з'єднань, наприклад оксиду олова SnO_x, легованого фтором, коли один із компонентів має низький тиск пари або утворює летючу газоподібну речовину, плівка може дуже сильно відрізнятися за складом від розчину, що розпилюється. Зазвичай при відношенні концентрацій атомів фтору й олова в початковому розчині, що дорівнює 0,38, концентрація фтору в плівках SnO_x не перевищує декількох відсотків. Водночас у плівках SnO_x, легованих Sb, і In_2O_3, легованих Sn, відношення концентрацій атомів Sb і Sn, Sn і In збігаються з їх значеннями в розчині.

У табл. 1 подані склади розчинів, що, як правило, використовуються для напилення тонких оксидних плівок методом пульверизації з наступним піролізом. Для легування плівок оксиду олова як домішки застосовують метали: Sb, In, Cd, Bi, Mo, B, P, Ti і W, а також металоїди: F і суміш F з Sb. Плівки оксиду індію легують Sn, Ti, Sb, F, а також Cl і сумішшю Sn з F. Деякі дослідники за допомогою сумісного піролізу напилювали

плівки, що складалися з гетерогенної суміші оксиду і сульфіду. При розпилюванні суміші розчинів $CdCl_3$, $AlCl_3$ і тіомочевини ними були отримані плівки CdS, в яких $A1_2O_3$ формувався на межах зерен у вигляді фази, що виділилася.

Таблиця 1

Типові склади розчинів для розпилення

Оксиди	Солі для напівпровідникової речовини	Солі для легуючої домішки	Розчинник	Інградієнти
SnO_2:Sb	$SnCl_4 + 5H_2O$	$SbCl_3$ + HCl	Ізопропиловий спирт	-
SnO_x:F	$SnCl_4 + 5H_2O$	NH_4F	Ізопропиловий спирт	-
In_xO_y:Sn	$InCl_3$	$SnCl_4$ + $5H_2O$	H_2O, C_2H_5OH	HCl
$CdSnO_3$	$CdCl_2$+$5H_2O$, $SnCl_4 + 5H_2O$	-	H_2O	$InCl_3$
ZnO_x	$ZnCl_2$	-	H_2O	H_2O_2

Окрім сумісного піролізу можна здійснювати піроліз розчинів різного складу, що послідовно розпилюються, і отримувати при цьому багатошарові плівки, що складаються з різних матеріалів, або плівки зі складом, що плавно змінюється за товщиною.

Властивості плівок, що отримуються методом пульверизації з подальшим піролізом

Розгляд властивостей плівок, що формуються за допомогою пульверизації з подальшим піролізом, і їх порівняння з властивостями плівок, що вирощуються іншими методами, будуть наведені в даному розділі. Тут же ми можемо коротко відзначити, що метод пульверизації з подальшим піролізом забезпечує отримання плівок, що, як правило, володіють сильною адгезією, високою механічною міцністю, не містять наскрізних отворів, стабільних при витримці у звичайних умовах при підвищеній температурі (навіть досягаючи температури процесу осадження).

Плівки мають шороховату поверхню, причому форма і розміри нерівностей визначаються умовами розпилювання

розчину і температурою підкладки. У залежності від рухливості частинок рідини і хімічно активних компонентів, мікроструктура напилених плівок може змінюватися від аморфної до мікрополікристалічної. Типовий розмір зерен у плівках сульфідів і селенідів коливається в межах від 0,2 до 0,5 мкм, а у плівках оксидів - від 0,1 до 0,2 мкм.

Відпал, що проводиться після осадження плівок, зазвичай змінює їх електричні властивості, пов'язані з наявністю кисню, але не впливає на мікроструктуру. У результаті рекристалізації, що відбувається в процесі відпалу при температурі, що перевищує температуру осадження плівок, або під впливом хімічно активного середовища, розмір зерен збільшується і в деяких випадках утворюється структура з переважною орієнтацією зерен.

4.6. Технологія нанесення тонких плівок методом центрифугування (спін-коутинг)

Спін-коутинг – метод нанесення частинок або тонких плівок на плоскі підкладки за рахунок центрифугування і розтікання розчину прекурсору по поверхні зразка. Спінер дозволяє змінювати параметри (швидкість обертання, прискорення і т. д.) з великою точністю, завдяки чому можливо отримувати тонкі плівки заданої товщини і складу.

Як відомо, більшість дослідників і фахівців в області нанесення покриттів виділяють 4 основні етапи даного процесу. Ключовими з них є етап 3 (контроль потоку) і етап 4 (контроль випаровування). Саме ці етапи мають найбільший вплив на кінцеву товщину плівки.

Етап 1

На першому етапі проводиться нанесення рідини на пластину або підкладку. Нанесення може бути зроблено за допомогою сопла, яке розливає або розпилює розчин на підкладку. На цьому етапі, як правило, кількість розпиленої рідини перевищує кількість, необхідну для формування заданої товщини плівки. Необхідно зазначити, що перед нанесенням бажано пропускати розчин через мікронний фільтр, щоб

видалити дрібнодисперсні частинки, здатні зіпсувати кінцеву плівку. Так само необхідно стежити за тим, щоб розпилена рідина була нанесена на всю поверхню пластини або підкладки, інакше це може привести до неповного охоплення.

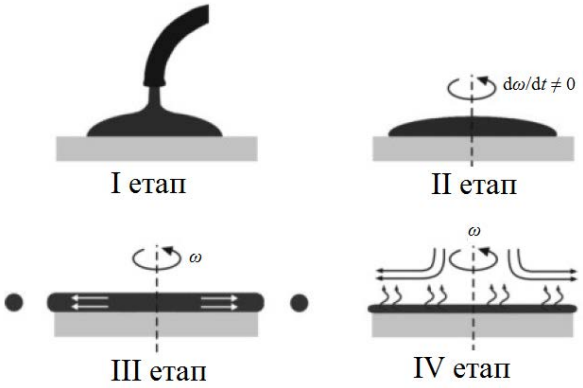


Рис. 4.6. Етапи нанесення тонких плівок методом спін-коутингу

Етап 2

На другому етапі відбувається поступове збільшення швидкості обертання підкладки до необхідного значення.

Цей етап характеризується, перш за все, видаленням рідини з поверхні пластини або підкладки за допомогою обертального руху. У ході даного процесу на короткий час можуть з'являтися спіральні вихрі на поверхні пластини. Це пов'язано з інерцією у верхній частині шару рідини за умови, що пластина обертається швидше і швидше. Зрештою, шар рідини стає досить тонким і однаковим за товщиною в усьому своєму об'ємі. У кінцевому рахунку, досягається необхідна швидкість обертання, при якій рідина, нанесена тонким шаром, врівноважується в'язким опором зсуву.

Етап 3

На третьому етапі підкладка обертається з постійною швидкістю і завдяки силі внутрішнього тертя шар рідини потоншується.

Цей етап характеризується, перш за все, потоншенням шару рідини, яке відбувається, як правило, однорідно, хоча у випадку з розчинами, що містять летючі розчинники, часто можна спостерігати інтерференцію в міру їх видалення центрифугуванням. Часто спостерігаються крайові ефекти, пов'язані з тим, що рідина рівномірно розтікалась, а на краю формуються краплі, які в подальшому відриваються від рідини. Таким чином, у залежності від поверхневого натягу, в'язкості, швидкості обертання і т.д. можуть утворюватися невеликі покриття різної товщини на кінцях пластини. Математичне моделювання потоку дозволяє зробити висновок про те, що рідина характеризується ньютонівською в'язкістю (тобто лінійною), і якщо спочатку рідина рівномірно розподілена по поверхні пластини, то профіль товщини шару рідини в будь-який зазначений час також буде рівномірним. В ідеальних умовах це призводить до утворення однорідних плівок.

Етап 4

На четвертому етапі підкладка обертається з постійною швидкістю і відбувається випаровування розчинника. Товщина шару рідини доходить до такого стану, коли починають впливати ефекти в'язкості. На цьому етапі основний процес – випарювання летючих розчинників. Відбувається ефективне застигання плівок тому, що підвищується його в'язкість із подальшим перетворенням у «гель».

Контрольні завдання

1. Описати фізичні аспекти протікання піролітичних реакцій.
2. Пояснити принцип напилення тонких плівок методом спрей-піролізу.
3. Охарактеризувати систему для забезпечення напилення тонких плівок методом спрей-піролізу.
4. Охарактеризувати найпоширеніші види пульверизаторів.
5. Описати хімічні аспекти протікання піролітичних реакцій.
6. Пояснити шляхи легування тонких плівок при використанні методу спрей-піролізу.

5. Теорія утворення зародків, ріст і структура плівок

5.1. Процес конденсації

У теоріях зародкоутворення першим етапом вважається зіткнення атомів або молекул у паровій фазі з підкладкою. У результаті зіткнення частинки в паровій фазі можуть адсорбуватися і міцно закріпитися на підкладці, можуть через кінцевий проміжок часу після адсорбції знову випаруватися, а можуть і миттєво пружно відбитися від підкладки.

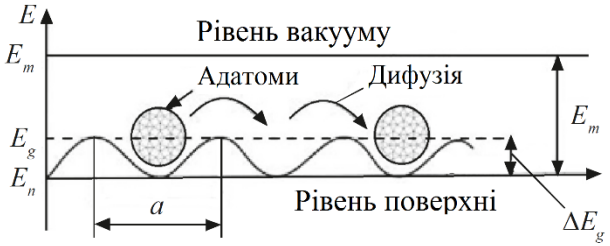


Рис. 5.1. Рельєф поверхні (суцільна лінія) і можливі положення адатомів: E_n – енергії атомів на поверхні; $\Delta E_g = E_g - E_n$ – енергія активації дифузії адатома на поверхні; E_m – енергія адсорбції; a – відстань між атомами на поверхні

Таким чином, атом, який знаходився в паровій фазі, потрапляє у фізично адсорбований стан (його називають адатомом), але ще не встигає отримати термічну рівновагу з поверхнею. Завдяки термічній активації поверхнею і наявністю власної кінетичної енергії адатом здатний переміщатися по поверхні (рис 5.1). Такий адатом має деякий скінчений час життя на поверхні, протягом якого він взаємодіє з іншими адатомами, формуюючи стійкі утворення (кластери), або встигає перейти в хімічно адсорбований стан (стає складовою поверхні), виділивши тепло конденсації. Якщо адатом хімічно не адсорбується і не бере участі в утворенні стійких кластерів, то він знову випаровується (десорбується).

Імовірність того, що атом, який вдаряється об поверхню, буде захоплений нею, називають коефіцієнтом конденсації або коефіцієнтом співудару:

$$\alpha_T = (E_v - E_r)/(E_v - E) = (T_v - T_r) / (T_v - T), \qquad (5.1)$$

E_v – кінетична енергія атома в паровій фазі, що падає на підкладку; E_r – енергія десорбованого атома в паровій фазі до встановлення рівноваги з підкладкою; E – енергія десорбованого атома після установлення рівноваги з підкладкою; T_v, T_r, T – відповідні температури.

Мак–Фі і Леннард–Джонс показали, що час, необхідний для того, щоб падаючий атом втратив свою надлишкову кінетичну енергію і закріпився на підкладці, близько $2/\nu$, де ν – частота коливань решітки в підкладці. Таким чином, атом, зіткнувшись із підкладкою, за кілька коливань решітки втрачає майже всю свою надлишкову енергію. Тому будемо надалі вважати, що встановлення рівноваги відбувається миттєво.

Отже, конденсація починається з об’єднання декількох адсорбованих атомів у невеликі скупчення, які називають зародковими центрами або зародками, а процес їх утворення – зародкоутворенням.

5.2. Процес зародкоутворення

Адсорбовані атоми можуть мігрувати по поверхні, стикаючись з іншими атомами, можуть об'єднуватися в малі утворення (кластери). Вони порівняно з окремими атомами повинні бути більш стійкі до повторного випаровуванню. У більшості теорій постулюється, що як тільки зародок досягне певної критичної величини, у середньому, він уже не розпадається на окремі атоми, а росте.

Найменші зародки, які можна помітити в електронний мікроскоп, мають розміри ≈ 20 Å. Зародки ростуть у трьох напрямках, але ріст уздовж поверхні підкладки, як правило, значно швидший, ніж по нормалі. Це зумовлено домінуючою роллю в процесі росту поверхнево дифундуючих адсорбованих атомів порівняно з роллю атомів, що потрапляють на зародок безпосередньо з парової фази.

Існують дві основні теорії зародкоутворення в тонких плівках, засновані на капілярній та атомній моделях, які відрізняються в підході до обчислення енергії утворення зародків. Існує і третя модель, що заслуговує на увагу, в якій підкреслюється можливість випаровування кластерів із підкладки.

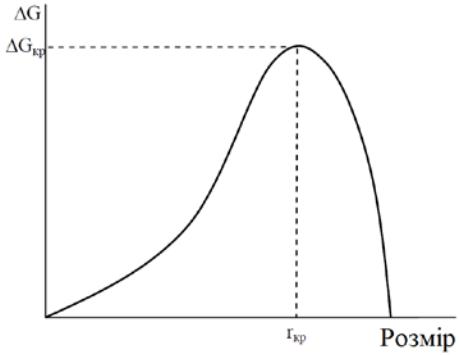


Рис. 5.2. Залежність вільної енергії утворення зародків від його розмірів

Капілярна модель передбачає, що зміна вільної енергії при утворенні зародка має максимум, тобто зародок у міру зростання і проходження через критичний розмір має мінімум стійкості відносно дисоціації в парову фазу. Максимум вільної енергії виходить в результаті конкуренції двох параметрів: дуже великого відношення поверхні до об'єму в малих зародках, через якого їх стійкість зменшується, і наявності енергії конденсації (енергії зв'язків між атомами), що збільшує стійкість зародків зі збільшенням їх розміру (рис. 5.2). Таким чином, зародки, що перевищили критичний розмір, швидко підвищують свою стійкість із кожним приєднаним атомом, і процес їх руйнування і випаровування стає малоймовірним. На процес повторного випаровування, очевидно, суттєво впливає температура підкладки, якщо немає інших енергетичних впливів на поверхню. В експерименті відповідну температуру, при якій починає спостерігатися конденсат, називають критичною T_0. При $T < T_0$ середній час життя адсорбованого атома настільки великий, що всі атоми потрапляють на підкладку, захоплюються стійкими

зародками, і конденсація з самого початку є повною, тобто коефіцієнт конденсації $\alpha_s = 1$. Тому залежність маси конденсату від часу з моменту початку процесу нанесення плівки буде лінійною (рис. 5.3). При $T > T_0$ в початковий період часу конденсація є неповною, тобто $\alpha_s < 1$, і в міру накопичення на поверхні зародків із розміром більше критичного посилюється захоплення атомів і приєднання їх до зростаючих зародків, і конденсація стає повною, і розглянуті залежності виходять на лінійну ділянку (рис. 5.3).

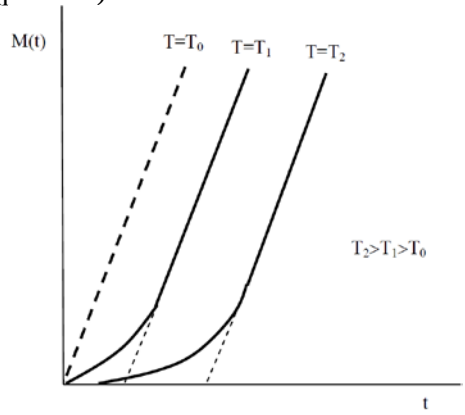


Рис. 5.3. Залежність маси сконденсованої речовини від часу при різних температурах підкладки.

При підвищенні температури підкладки ступінь пересичення зменшується, середній час життя адсорбованого атома зменшується, а коефіцієнт поверхневої дифузії адатомів збільшується.

5.3. Етапи формування та росту тонких плівок

Теорія зародкоутворення і електронно-мікроскопічні спостереження дозволяють виділити послідовність наступних етапів утворення зародків і зростання плівки аж до утворення безперервної плівки (рис5.4):

1. Поява адсорбованих атомів.
2. Утворення субкритичних кластерів різного розміру.

3. Утворення зародків критичного розміру (етап зародкоутворення).

4. Ріст цих зародків до надкритичних розмірів з результуючим збідненням адатомами зон захоплення навколо зародків. Утворення критичних зародків на площах, не збіднених адатомами.

5. Зародки об'єднуються один з одним і відбувається ріст з утворенням нового острівця, що займає меншу площу, ніж сума площ об'єднаних зародків. Це призводить до збільшення вільної поверхні підкладки.

6. Атоми адсорбуються на цих звільнених ділянках і настає процес «вторинного» утворення зародків.

7. Великі острівці розростаються, залишаючи канали або порожнини у плівці.

8. Канали і порожнини заповнюються в результаті вторинного зародкоутворення і в кінці утворюється суцільна плівка.

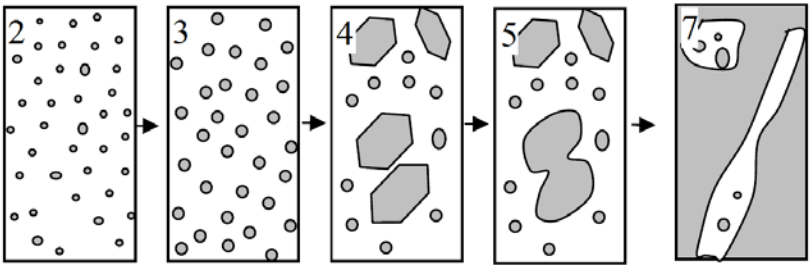


Рис. 5.4. Етапи формування плівки

Можна виділити 4 стадії процесу росту плівки:

- утворення зародків і острівкової структури (1 - 4 етапи);
- об'єднання або коалесценція острівців (5 і 6 етапи);
- утворення каналів (7 етап);
- формування безперервної плівки (8 етап).

Коалесценція триває менше 0,1 с для малих зародків і характеризується зменшенням повної площі проекції зародків на підкладку і збільшенням їх по висоті (рис. 5.5). Зародки з чітко вираженими кристалографічними формами в процесі зрощення

округлюються. Одержаний острівець знову приймає кристалографічну форму, якщо він досить довгий час не взаємодіє з сусідніми острівцями. На стадії зародкоутворення кристалики, в основному, мають форму трикутника, після коалесценції набувають форму шестикутника, але часто з дефектами.

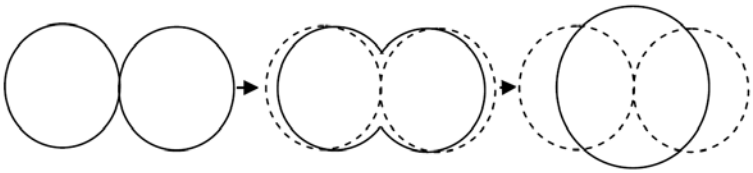


Рис. 5.5. Схема зміни форми острівців у процесі їх коалесценції

Процес коалесценції призводить до збільшення вільної поверхні підкладки і до утворення вторинних зародків між острівцями. Цей ефект стає помітним, коли первинні острівці виростають до розмірів ≈ 1000 Å, і триває до поки не утворюється плівка без проколів.

Основним механізмом перенесення маси при коалесценції є поверхнева дифузія, другорядним – об'ємна. Утворення шийок при коалесценції відбувається за короткий час ≈ 0,06 с.

Рушійною силою коалесценції є зменшення поверхневої енергії. Після того, як при коалесценції відбулося основне зменшення поверхневої енергії, додаткове її зменшення відбувається за рахунок утворення граничних площин із кращою кристалографічною орієнтацією. Острівець, що утворюється в ході злиття, продовжує змінювати свою форму протягом досить тривалого часу.

По мірі росту острівців ступінь округлення після об’єднання острівців зменшується. Значні зміни форми обмежуються областями в безпосередній близькості від місця з'єднання. Тому острівці витягуються і утворюють сітчасту структуру, в якій конденсований матеріал розділений довгими вузькими каналами неправильної форми, шириною 50 - 200 Å. Заростання каналів відбувається за механізмом утворення вторинних зародків. При їх рості та дотику до стінок каналу

утворюються містки, які швидко розростаються. У результаті утворюється плівка з безліччю дрібних дірок, заростання яких відбувається за аналогічним механізмом через утворення вторинних зародків та їх приєднання до плівки, очищення дірки і знову утворення вторинних зародків і т.д. до повного заповнення дірок.

На стадії росту плівки, яка характеризується утворенням каналів і дірок, вторинні зародки і острівці об'єднуються з масивними областями досить швидко, менш ніж за 0,1 с.

Загальний механізм росту полікристалічних шарів схожий на механізм росту епітаксійних плівок, за винятком того, що утворені острівці в цьому випадку мають довільну відносну орієнтацію, яка підпорядковується випадковим законам розподілу. Під час об'єнання острівців відбувається рекристалізація, тому розмір зерен зростає.

Епітаксія – це орієнтований або монокристалічний ріст плівок. Епітаксія широко використовується в технології мікроелектроніки і має два основні різновиди:

- автоепітаксія – орієнтований або монокристалічний ріст матеріалу на підкладці з того ж матеріалу;
- гетероепітаксія – орієнтований або монокристалічний ріст матеріалу на підкладку з іншого матеріалу;
- реотаксія – схоже вирощування на рідкій поверхні іншого матеріалу.

Епітаксійне вирощування – досить складний і багатофакторний процес. Основні умови, які випливають з теоретичних і експериментальних досліджень, такі:

- висока температура підкладки - малі температури підкладки зменшують відношення швидкості епітаксіайного зародження до швидкості неорієнтованого росту; збільшення температури активує процес осадження атомів у позиціях, пов'язаних із кристалічною решіткою підкладки, призводить до збільшення поверхневої та об'ємної дифузії, що сприяють згладжування невідповідності, які виникають при рості сусідніх зародків; величина температури епітаксії залежить від багатьох параметрів, критичних для механізму формування плівки;

- низьке перенасичення - при низьких перенасиченях тільки окремі місця можуть діяти як центри зародження, тоді як при високих пересиченях ймовірно більш безладне, випадкове зародження.

5.4. Механізми росту плівок

Як вже зазначалося раніше, формування тонких плівок на поверхні підкладок найчастіше відбувається у дві стадії:

- стадія утворення зародків, на якій виникають критичні зародки, здатні до подальшого росту;

- стадія росту плівки, на якій критичні зародки розростаються і зливаються один з одним з утворенням суцільної плівки.

Однак зародковий механізм не є єдиним. На шорсткій або дефектній поверхні підкладок можуть відбуватися специфічні механізми росту, які не потребують початкової фази утворення зародків.

Коротко розглянемо специфічні особливості трьох механізмів росту плівок, відомих як

- пошаровий механізм росту Франка–ван дер Мерве;
- острівковий механізм росту Фольмера–Вебера;
- спіральний механізм росту Странського–Крастанова (рис 5.6).

Механізм Франка–ван дер Мерве. Характеризується зародженням на поверхні підкладки псевдоморфного шару плівки, тобто нерівноважної кристалічної структури, в якій відбувається перехід параметрів кристалічної решітки підкладки та її кристалографічної орієнтації до параметрів кристалічної решітки плівки і до її орієнтації. Цей шар пружно деформований, при подальшому пошаровому рості плівки відбувається повна релаксація пружних напружень. Зумовлюється повним змочуванням і сильною адгезією (зчепленням) між плівкою і підкладкою. У цьому випадку $\Delta\alpha < 0$ або $2\alpha < \alpha_s$, тоді починається пошаровий ріст плівки, оскільки взаємодія між підкладкою і шаром атомів значно більша, ніж між найближчими атомами в шарі.

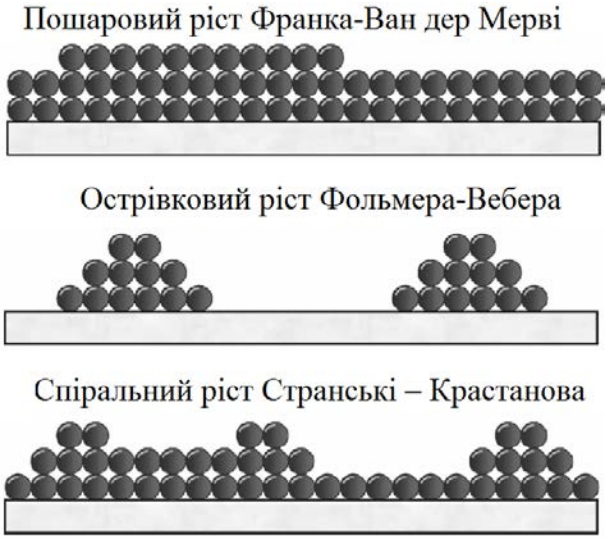


Рис. 5.6. Механізми росту плівок

При цьому механізмі росту кожний наступний шар плівки починає формуватися тільки після повного завершення росту попереднього шару. Цей механізм росту називають також ростом Франка–ван дер Мерве (Frank–van der Merve). Пошаровий ріст має місце, коли взаємодія між підкладкою і шаром атомів значно більша, ніж між найближчими атомами в шарі. При цьому крайовий кут змочування дорівнює нулю, острівець «розтікається» тонким шаром по поверхні підкладки, що і відповідає пошаровому механізму росту, а з погляду отримання плівок – ідеальної епітаксії.

Реалізується цей механізм при дуже малих перенасиченнях у системі і лише незначних розузгодженнях параметрів плівки і підкладки.

Механізм Фольмера–Вебера. Характеризується слабкою взаємодією між плівкою і підкладкою, що призводить до формування острівкових плівок. Це зумовлюється слабким змочуванням і слабкою адгезією між плівкою і підкладкою. При цьому менш виражений зв'язок кристалографічної орієнтації острівців із кристалографічною орієнтацією підкладки, тобто спостерігається розорієнтація острівців. У такому випадку $\Delta\alpha > 0$

або $2\alpha > \alpha_s$ і переважає взаємодія між найближчими атомами над взаємодією цих атомів із підкладкою.

Даний механізм є повною протилежністю пошаровому росту. Умова його реалізації – переважання взаємодії між найближчими атомами над взаємодією цих атомів з підкладкою, тобто граничний кут змочування $\Delta\alpha > 0$. При острівковому механізмі росту речовина з самого початку осідає на поверхні у вигляді багатошарових конгломератів атомів.

Механізм Странського–Крастанова. Характеризується спочатку двовимірним пошаровим ростом плівки з подальшим утворенням і ростом тривимірних острівців із цього проміжного шару. Такий механізм росту плівки є проміжним між першими двома механізмами і зумовлюється багатьма факторами, зокрема, невідповідністю між параметрами решіток підкладки і вирощуваної плівки. Відповідно, для перших шарів $\Delta\alpha < 0$, а для росту тривимірних острівців $\Delta\alpha > 0$. Цей механізм реалізується при рості квантових точок.

Контрольні запитання та завдання

1. Дати визначення термінів „зародковий центр”, „коефіцієнт конденсації”, „адатом”.
2. Охарактеризувати поведінку атомів після зіткнення з підкладкою.
3. За яких умов наступає стаціонарний стан під час росту плівок?
4. Які поверхневі процеси відбуваються під час росту плівки?
5. Розкрити суть капілярної моделі зародкоутворення.
6. Яка основна відмінність між капілярною та атомною моделями?
7. Назвати основні режими росту тонких плівок.
8. За яких умов здійснюється пошаровий ріст тонких плівок?
9. Охарактеризувати острівковий режим росту плівок.
10. Охарактеризувати проміжний режим росту плівок.
11. Пояснити характерну послідовність стадій росту плівок.
12. Описати механізми росту плівок.

6. Структура плівок

6.1. Розміри кристалітів і шорохуватість поверхні

У полікристалічних плівках кристаліти тим більші, чим вища поверхнева рухливість адатомів і їх кластерів у процесі осадження. Отже, розміри кристалітів тим більші, чим вища температура підкладки, більша швидкість осадження, інертніша підкладка, гладенька підкладка. Залежність розмірів кристалітів від деяких параметрів схематично зображена на рис.6.1. При цьому необхідно враховувати наступні фактори:

1) ефективна температура підкладки не повинна бути більшою деякого значення, яке залежить від температури плавлення матеріалу, що конденсується;

2) забруднення і залишкові гази здатні вплинути на величину кристалітів;

3) при дуже високих швидкостях осадження адатоми сильно взаємодіють один з одним, утворюючи хімічні сполуки, і не встигають покрити помітний дифузійний шлях, утворюючи при цьому дрібнозернисту плівку;

4) чим вища рухливість, тим помітніша залежність величини кристалітів від товщини плівки.

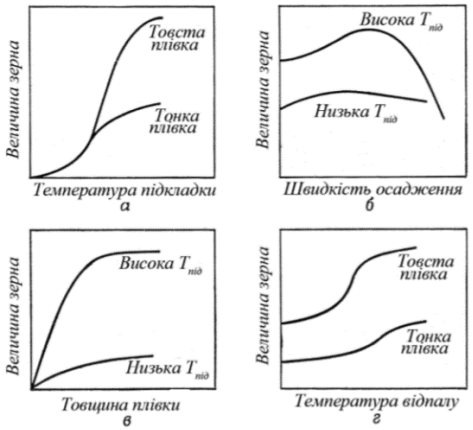


Рис. 6.1. Залежність розмірів кристалітів від деяких параметрів

Відпал при температурах, які більші температури осадження, збільшує кристаліти. Розміри кристалітів у чистих плівках легкоплавких матеріалів, які осаджуються при кімнатній температурі, досягають 100 Å і більше, у той час як у тугоплавких матеріалів вони значно менші. По мірі зменшення температури осадження кристаліти у плівках стають меншими. Аномально великі кристаліти в плівках, осаджених при падінні пучка під кутом майже 5000 Å, в той час як при нормальному падінні – 50 Å. Епітаксійні плівки часто називають «монокристалічними». Це не зовсім правильно, оскільки такі плівки зазвичай складаються з великих кристалітів, розміри яких залежать від природи плівки і підкладки, а також від параметрів осадження. Однак такі кристаліти орієнтовані приблизно однаково кристалографічно, у зв'язку з чим плівка фактично складається із блоків кристалітів з дуже малим кутом розорієнтації.

Поверхнева енергія плівки мінімальна в ідеально гладкої поверхні. Водночас реальні плівки мають досить розвинену поверхню. Характер вирощеної поверхні визначається процесами зародкоутворення і ростом плівки, а також рухливістю адатомів. Якщо плівку осаджувати при низьких температурах, коли атомарна рухливість мала, то поверхнева шороховатість, або середнє відхилення Δd від середньої товщини плівки d, має статистичний характер і підкоряється розподілу Пуассона:

$$\Delta d = \sqrt{d}\,. \qquad (6.1)$$

При збільшенні рухливості адатомів, яке може здійснюватися за рахунок підігріву підкладки, конденсація починає протікати переважно на поверхні заглиблень, завдяки чому поверхня почне згладжуватися. Якщо ж конденсат виявляє тенденцію до переважного росту вздовж певних кристалічних граней (або через високу анізотропію поверхневої енергії, або через присутність на підкладці мікрограней), то шороховатість поверхні плівки збільшується. За певних умов осадження можна досягти утворення атомарно гладких поверхонь. Кількісною мірою, або коефіцієнтом, шороховатості є відношення реальної площі плівки до її геометричної площі. Реальну площу

вимірюють за методом, в якому визначають об'єм (пропорційний поверхні) деякого газу, що адсорбований плівкою. Шороховатість стає помітно великою, коли плівки осаджуються в присутності будь-яких газів, а також на підкладці, яка не забезпечує достатньо високої поверхневої рухливості адатомів.

6.2. Кристалографічна структура плівок

Прийнято вважати, що тонкі плівки матеріалів володіють у більшості випадків такою ж структурою, що й об'ємний кристал. Однак у плівках структурний порядок, тобто розмір і орієнтація кристалітів, суттєво відрізняється від об'ємного матеріалу. У залежності від рухливості адатомів у процесі осадження структурний порядок атомарно осаджених плівок може змінюватися від сильнорозупорядкованого до високовпорядкованого стану. Період гратки товстої, нормальної плівки такий же, як і для об'ємного матеріалу. Однак у тонких плівках деяких матеріалів є відхилення від об'ємних характеристик.

Атоми кристалічної поверхні в умовах рівноваги можуть займати різні положення, у зв'язку з чим слід очікувати, що структура приповерхневого шару повинна відрізнятися від структури всередині матеріалу. У сферичного кристаліту діаметром D і з поверхневою енергією σ внутрішній тиск дорівнює $4\sigma/D$. Цей тиск повинен змінювати міжатомний проміжок a на величину δa , відповідаючи співвідношенню

$$\frac{\delta a}{a} = -\frac{4\sigma}{3ED}, \qquad (6.2)$$

де E – об'ємний модуль пружності даного матеріалу. Таким чином у залежності від знака σ слід очікувати збільшення або зменшення періоду гратки.

6.3. Поверхневий псевдоморфізм

При ідеальному пошаровому вирощуванні плівок можна бути впевненим у тому, що структура одного або двох моношарів залежить від гратки підкладки. Трансформацію гратки плівки, яка налаштовується під гратку підкладки, називають поверхневим псевдоморфізмом, а нову викривлену гратку називають псевдоморфною. За теорією Франка і ван дер Мерве, гратка плівки може деформуватися, налаштовуючись під гратку підкладки тільки в дуже вузьких інтервалах невідповідності періодів речовин, які зростаються, і тільки для плівок обмеженої товщини. Якщо невідповідність періодів (визначається як процентна зміна відношення різниці періодів плівки і підкладки до періоду плівки) дуже мала (~0,2%), а енергія зв'язку на межі поділу велика, то, згідно з теорією, плівка повинна деформуватися до точного збігу з підкладкою, якщо товщина плівки не більша декількох ангстрем. Якщо невідповідність періодів граток досягає 4% і енергія зв'язку на межі велика, то плівка повинна бути псевдоморфною до товщини в декілька ангстрем. У більш товстих плівках повинні виникати дислокації невідповідності, які компенсують розбіжність періодів плівки і підкладки. Якщо невідповідність більша 12 %, то при будь-яких товщина основна частина розбіжності компенсується дислокаціями невідповідності.

Контрольні завдання

1. Описати особливості фізичної структури плівок.
2. Пояснити залежність розмірів кристалітів від зовнішніх умов.
3. Охарактеризувати шороховатість поверхні плівок.
4. Описати особливості кристалічної структури плівок.
5. Дати визначення поняттю "поверхневий псевдоморфізм".

7. Структурні недосконалості у тонких плівках

7.1. Розвиток дефектів підкладки

Цей механізм не відіграє дуже значну роль, оскільки епітаксійно вирощені плівки часто мають густину дислокацій на декілька порядків вищу, ніж на поверхні підкладки. Розвиток дислокацій підкладки може мати місце, якщо епітаксійна плівка є псевдоморфною з підкладкою. У протилежному випадку зародки осадження, швидше, будуть контролюватися кристалічною структурою осадженого матеріалу, ніж структурою підкладки. Це означає, що зародок, який росте, не реагує на наявність дислокацій на поверхні підкладки.

Відомо, що об'єднання невеликих острівців у процесі росту відіграє важливу роль в утворенні структурних дефектів у плівці, що росте. Реорієнтація острівців відбувається під час об'єднання, і це перешкоджає утворенню дислокацій. Але якщо острівці великі, то узгодження розорієнтацій супроводжується утворенням дислокацій. Таким чином утворюється малокутова межа. Якщо наявна невелика кількість розорієнтацій вздовж довгого каналу у плівці, то дислокації будуть утворюватися в міру заповнення каналу. Якщо канал закінчується на обох кінцях, то він буде містити тільки дислокації, що зароджуються. Виявляється, що дислокація є результатом розорієнтації і тому кількість дислокацій буде залежати від ступеня розорієнтації в процесі об'єднання зародків. У випадку трьох зародків, що об'єднуються, дислокації також є результатом напружень невідповідності. Об'єднання відбувається так, що воно зменшує пружні напруження на кожній поверхні поділу. Це буде викликати утворення початкової дислокації в зазорі між трьома зародками. У загальному випадку обертання зародку і напруження невідповідності з'являються одночасно. При автоепітаксійному рості ці явища зазвичай відсутні і тому в таких плівках спостерігається зменшення густини дислокацій. Двійники і дефекти упаковки проявляються під час об'єднання острівців і у площині переходу між острівцями. Двійники з'являються в тому випадку, коли невеликий

слабкозорієнтований зародок чи острівець об'єднується з великим зорієнтованим острівцем. На початкових стадіях росту наявні значні розорієнтації, і якщо зорієнтований зародок наближається до двійника, то він при об'єднанні енергетично більш схильний до обертання в орієнтації двійника. Однак двійники з'являються, навіть, якщо орієнтації незначні.

7.2. Скупчення точкових дефектів та пластична деформація

У процесі осадження плівки при випаровуванні відбувається захоплення великої кількості вакансій, зокрема, коли осадження проводиться при низьких температурах і високих швидкостях. У випадку, коли рухливість точкових дефектів невелика, вони накопичуються повільно, що приводить до утворення дислокаційних петель та інших дефектів. Це забезпечує також напрямлену міграцію точкових дефектів до поверхні тонких плівок.

Епітаксійні плівки знаходяться в стані високих напружень, який викликаний пластичною деформацією в процесі росту плівки. Краї острівців, що ростуть, є переважними місцями для зародження дислокацій. Локалізована пластична деформація припиняє переміщення дефектів, після чого відбувається об'єднання. Це впливає на дефекти в структурі плівки. Поодинокі часткові дислокації можуть зароджуватися, утворюючи дефекти упаковки.

7.4. Дефекти упаковки та двійникові межі

Зародки дефектів упаковки являють собою невеликі ділянки (острівці) на підкладці, у межах яких відбувається неправильне осадження перших атомних шарів, так що замість послідовності упакування ABCABC… одержується, наприклад, послідовність типу ABCA↓CABC…, де стрілка позначає положення порушення упакування. Дефект упаковки, який виникає на підкладці у випадку такої послідовності упакування

шарів, називають дефектом упаковки вилучення. Якщо осадження другого шару також буде неправильним, тоді упакування шарів над цим острівцем буде «дефектним» як відносно досконалої гратки, так і відносно матеріалу всередині. У даному випадку послідовність упакування шарів буде АВСАСВСАВ…, і відповідно дефект упаковки називають дефектом впровадження. Якщо неправильно осяде і третій шар, послідовність упакування буде АВСАСВАВС… і три неправильно осівші шари СВА будуть являти собою невелику двійникову область. Подальші помилки в упаковці над цими трьома дефектними шарами будуть збільшувати товщину двійникового прошарку, який повинен закінчуватися або дефектом упаковки (вилучення або впровадження), або двійниковою межею. Дефекти упаковки, що не виходять за межі однієї площини, називаються простими, а дефекти упаковки, що захоплюють дві або більше площин, – складними. Виникнення як простих, так і складних дефектів упаковки залежить від ступеня невідповідності граток плівок і підкладки. На ранніх стадіях росту, коли плівка має острівкову структуру, кристалічна гратка одного острівця, навіть будучи зорієнтована однаково з граткою іншого, може бути зміщена відносно неї на відстань, не кратну цілому числу векторів гратки. При зіткненні та об'єднанні цих острівців по одній із площин зсув їх граток приводить в основному до утворення дефекту упаковки на загальній поверхні цих острівців. Дефекти, що утворюються при об'єднанні двох острівців, будуть простими; складні дефекти можуть виникати в результаті об'єднання трьох острівців. Дефекти упаковки мають тенденцію зароджуватися на тих ділянках підкладки, на яких порушені нормальні умови росту. Такими ділянками можуть бути подряпини, лінії ковзання, окисні плями, ділянки посиленої сегрегації домішок і сторонні частинки на поверхні підкладки. За характером порушення кристалічної решітки велику схожість із дефектами упаковки мають двійникові межі. Зерна, що примикають до такої межі, знаходяться у двійниковій орієнтації, тобто щодо деякої площини в кристалі їх кристалічні гратки є дзеркальним зображенням одна одної. Тонкі двійники часто важко відрізнити під електронним мікроскопом від дефектів упаковки. Двійникові межі формуються в результаті зустрічі і

об’єднання острівців однакової орієнтації, але з різною послідовністю упаковки атомних площин. Схема двійникової межі може бути зображена як послідовність площин типу ABCABCBACBA. Для пояснення присутності двох різних типів послідовності атомних площин ABCABC і CBACBA в острівцях було постульовано, що підкладка може визначати положення атомів тільки в першому шарі решітки острівця. Тому, якщо перший шар утворений площиною типу A, у другому шарі можуть бути або площини B, або C.

7.5. Дислокації

З різних дефектів решітки найчастіше в тонких плівках зустрічаються дислокації. Вони складаються з ліній, які по найкоротшому шляху з’єднують протилежні поверхні плівки, причому їх густина досягає 10^{10}-10^{11} $см^{-2}$.

Якщо вимірювати густину дислокацій у процесі росту, виявляється, що більшість дислокацій вводитися у плівку на стадії утворення каналів і дірок (рис. 7.1).

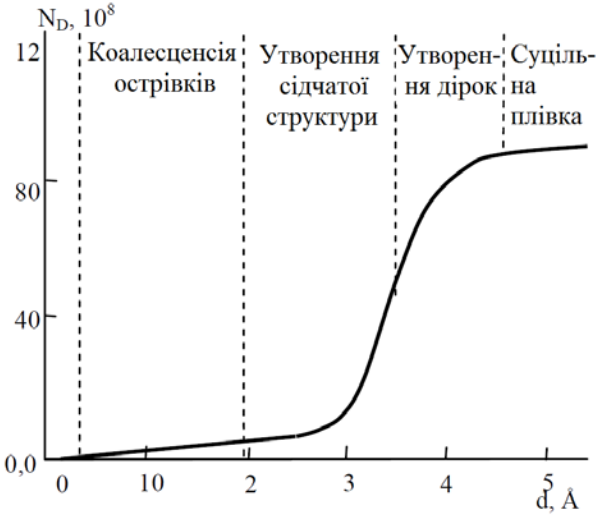


Рис. 7.1. Залежність густини дислокацій від товщини плівки золота, осаджених на підкладки MoS_2 при t = 300 °C

Більшість дислокацій на цій стадії росту з'являється через невідповідність граток плівки і підкладки і, ймовірно, виникаючими напруженнями і відповідними пружними деформаціями. Аналіз багатьох електронних мікрофотографій свідчить про те, що структура дислокації плівок тісно пов'язана з існуванням пружних механічних напруг. Оскільки перехід пружної деформації у пластичну має стрибкоподібний характер, то густина дислокацій зростає стрибкоподібно. Після виникнення дислокацій напружений стан зникає, і відбуваються процеси заліковування дефектів. При низькій температурі конденсації дислокації, очевидно, також виникають і в процесі переходу пружної деформації у пластичну, однак критична товщина у даному випадку розташована завжди в області суцільних плівок. Це пов'язано із тим, що при низькій температурі конденсації на підкладці утворюються набагато більше зародків, і вони зростаються в суцільну плівку при меншій товщині, ніж при високій температурі. Іншими словами, чим вище температура, тим більша товщина, при якій відбувається утворення суцільної плівки (при постійній швидкості конденсації). Існує кілька механізмів утворення дислокацій:

1. Ізольовані зародки або острівці, які утворюються на різних ділянках підкладки, взаємно розорієнтовані. До того ж, їх гратки бувають зміщені одна відносно одної. При об'єднанні двох острівців на їх межі утворюються дислокації. Якщо ці острівці малі, то вони здатні до обертання і трансляції, завдяки яким малі розходження зникають. Отже, дислокації починають утворюватись тоді, коли острівці стають настільки великими, що втрачають рухливість.

2. При одночасному об'єднанні декількох острівців, що зменшує пружні напруження на кожній із меж поділу фаз, між острівцями може утворюватися порожнина. Напруження у плівці здатні призвести до утворення в порожнині так званих дислокацій, що зароджуються. При заповненні цих порожнин відбувається перетворення дислокацій, що зароджуються, в реальні.

3. Уздовж меж об'єднання двох матеріалів може виникнути сітка дислокацій невідповідності, яка послаблює напруження, що розвиваються на цій межі.

4. Якщо острівці з дефектами упаковки, обмежені поверхнями острівця, об'єднуються, утворюючи суцільну плівку, то ті ж дефекти повинні бути тепер обмежені частковими дислокаціями.

5. Дислокації (та інші недосконалості) можуть утворюватися шляхом об'єднання точкових дефектів у процесі росту за умови, що вакансії відносно рухливі. При осадженні плівок з дуже високими швидкостями і при достатньо низьких температурах може утворюватися велика кількість вакансій, які швидко утворюють скупчення.

6. Один із можливих механізмів – розповсюдження у плівку недосконалостей із підкладки. Однак для більшості систем цей механізм не може бути основним, оскільки густина дислокацій у плівках на декілька порядків більша, ніж у підкладці. Крім того, процес утворення зародків на підкладці протікає невпорядковано, тому наявність поверхневих дислокацій на нього не впливає. Розповсюдження дислокацій із підкладки може проявлятися тільки в тому випадку, коли зародки деформуються підкладкою, наприклад при псевдоморфізмі. Помітну роль у виникненні дислокацій та інших недосконалостей можуть мати поверхневі домішки. Однак цей механізм не може бути суттєвим, оскільки дислокації утворюються у плівках навіть за відносно чистих поверхневих умов.

Контрольні завдання

1. Описати особливості структурних недосконалостей у тонких плівках.
2. Пояснити механізм розвитку дефектів підкладки.
3. Що таке акомодація розорієнтацій зародків і напруженість невідповідностей.
4. Охарактеризувати механізм скупчення точкових дефектів та пластичної деформації.
5. Охарактеризувати дефекти упаковки та двійникові межі.
6. Описати особливості дислокацій у тонких плівках.
7. Перерахувати і описати основні механізми утворення дислокацій.

8. Явища переносу у тонких металевих плівках

8.1. Механізми провідності тонких плівок

Електропровідність гранульованих плівок на багато порядків величини менша, ніж в об'ємного матеріалу, і звичайно характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом опору (ТКО). Електропровідність експоненційно залежить від величини, оберненої температурі, свідчивши тим самим про те, що механізм провідності можна термічно активувати. Електропровідність має омічний характер в області слабких електричних полів, але стає нелінійною в сильних полях. У тонких плівках можуть бути присутні різні механізми провідності, такі як термоелектронна і шоттківська емісія, тунелювання через вакуумні щілини і пастки в діелектричній підкладці. Нижче розглядаються ці механізми провідності.

8.2. Термоелектронна емісія (емісія Шотткі)

Термоелектронна емісія переважає тільки у тому випадку, коли зазор між частинками, віддаленими одна від одної на відстані d великий ($d > 100$ Å). Якщо d лежить у межах приблизно 20-50 Å, то для типового значення зовнішньої роботи виходу приблизно від 4 до 5 еВ при температурах не вище за 300 К переважаючим буде тунельний механізм переносу. Термоелектронна емісія експоненціально залежить від висоти потенціального бар'єра між частинками. Коли дві частинки розташовані дуже близько одна до одної, висоту бар'єра можна значно зменшити перекриттям потенціалів сил відображення, завдяки чому провідність підвищується. Тому вираз для електропровідності буде таким:

$$\sigma = \frac{AeT}{k} d \exp\left(-\frac{\psi - Be^2/d}{kT}\right), \qquad (8.1)$$

де A – постійна, характерна для кожної плівки; T – температура; e – заряд електрона; k – постійна Больцмана; d – відстань між частинками; ψ – зовнішня робота виходу металу. Член Be^2/d (B – постійна) є добавкою, пов'язаною з силами відображення. Якщо величина d достатньо мала (декілька ангстремів), то ефективна робота виходу $\psi_{еф}$, що дорівнює ψ-Be^2/d, може виявитися достатньо малою. При прикладенні зовнішнього поля E між частинками (емісія Шотткі) ефективна робота виходу стане ще меншою:

$$\psi_{еф} = \psi - \frac{Be^2}{d} - e^{3/2}\sqrt{E}. \qquad (8.2)$$

Таким чином, емісія Шотткі приводить до експоненціальної залежності електропровідності від величини, оберненої температурі, взятій із знаком мінус. Це означає омічну поведінку в області слабких полів і залежність виду $\exp\sqrt{E}$ при великих напруженостях поля.

8.3. Активоване тунелювання та тунелювання через дозволені стани

Для опису тунельного механізму, що полягає в перенесенні заряду від спочатку нейтральної частинки до іншої, віддаленої від неї на деяку відстань, враховують термоактиваційний член. Енергія активації являє собою, таким чином, деякий електростатичний потенційний бар'єр. Тунелювати від однієї нейтральної частинки до іншої можуть здійснювати тільки ті електрони або дірки, енергія яких, відрахована від рівня Фермі, не менше деякої заданої величини. Термічна активація може збудити електрон настільки, що його енергія перевищить висоту електростатичного потенційного бар'єра. Отже, внаслідок термічних флуктуацій можуть з'являтися заряджені частинки, між якими і нейтральними частинками можливе тунелювання. Але це ще не активований процес. Провідність є добутком рівноважної концентрації носіїв n, їх заряду e і рухливості μ за

умови, що рівноважна концентрація зарядів підтримується, а взаємодією між носіями можна нехтувати.

Рівноважна густина термічно збуджених носіїв струму (один електрон на частинку) виражається у вигляді

$$n = \frac{n_0}{r^3} e^{-e^2/\varepsilon r k T}, \tag{8.3}$$

де n_0 – загальне число частинок. При цьому передбачається, що вони розташовуються у плівці у вигляді лінійних ланцюжків. Ймовірність переходу між частинками у напрямку поля під дією прикладеної різниці потенціалів між частинками V запишеться так:

$$P_{net} = P_{+V} - P_{-V}. \tag{8.4}$$

Ймовірність передачі «додаткового» заряду від частинки і до частинки j у напрямку поля можна представити у вигляді

$$P \sim \int_{-\infty}^{\infty} D f_i \left(1 - f_j\right) dE. \tag{8.5}$$

Тут f_i і f_j – ферміївські функції розподілу частинок із енергією відповідно E і E_{+V} (або E_{-V}); D – коефіцієнт переносу. Підставляючи співвідношення (8.4) і вирази для функцій Фермі в рівняння (8.5) і припускаючи далі, що рівноважна концентрація носіїв не змінюється (це означає, що $kT >> eV$), одержимо:

$$P_{net} \sim D \left(\frac{eV}{1 - e^{-eV/kT}} + \frac{eV}{1 - e^{eV/kT}} \right). \tag{8.6}$$

При слабих полях (V → 0) рівняння (8.6), що виражає число переходів в 1 с, перетвориться до вигляду:

$$P_{net} \sim DeV. \tag{8.7}$$

Ймовірність переходу від однієї частинки до частинки, що має поперечний переріз πr^2, буде такою:

$$P_r \sim Dr^2 eV. \tag{8.8}$$

Оскільки швидкість носіїв заряду, що проходять відстань d за час $t=1/P_r$, тоді $\upsilon = d/t = dP_r$, рухливість (см^2/в·с) в полі V/d запишеться у вигляді:

$$\mu = \frac{d^2 P_r}{V} \sim Der^2 d^2. \tag{8.9}$$

Тому із співвідношень (3) і (8) одержимо:

$$\sigma = ne\mu \sim \frac{d^2}{r} e^2 D \; exp \frac{-e/\varepsilon r}{kT} \sim \frac{d\varphi^{1/2}}{r} \exp\left(\frac{-e^2}{\varepsilon r kT} - \frac{4\pi d}{h}\sqrt{2m\varphi}\right). \tag{8.10}$$

Отже, при слабких полях слід очікувати омічну провідність і її експоненційну залежність від оберненої температури, а також помітну залежність від розмірів острівців і відстані між ними. Величина $e^2/\varepsilon r$ – це енергія, необхідна для видалення електрона на нескінченність. Але щоб перенести електрон на відстань d, енергія повинна бути меншою. Вона запишеться у вигляді:

$$E \approx \frac{e^2}{\varepsilon r} - \frac{e^2}{\varepsilon(d-r)}. \tag{8.11}$$

Для слабких полів провідність, згідно з виразом (8.11), підкоряється закону Ома. Відхилення від закону Ома можна чекати для сильних полів через помітне зменшення енергії активації завдяки накопиченню енергії при русі заряду вздовж поля, а також через сильну автоелектронну емісію через модифікований потенціальний бар'єр. E – поле між частинками (величина E завжди більша середнього поля, прикладеного до всієї плівки), тому ефективна енергія активації дорівнює:

$$E_{\text{еф}} \approx \frac{e^2}{\varepsilon} - \frac{2e^{3/2}E^{1/2}}{\varepsilon} + reE. \tag{8.12}$$

Таким чином, в області сильних полів другий член приводить до відхилення від закону Ома, яке сильно залежить від температури і пропорційне exp√E.

Для $r \approx 20$ Å таке відхилення стає помітним у полях напруженістю майже 10^3-10^4 В/см. Останній член reE нехтовно малий для малих r і проміжних полів, тоді як для сильних полів його вплив приводить до насичення провідності. Фізично це означає, що в дуже сильних полях електрони переносяться швидше, ніж термічно збуджуються. Електронні енергетичні рівні металевої частинки кінцевих розмірів повинні квантуватися. З урахуванням цього перехід електронів від частинки до частики відбувається за допомогою тунелювання між енергетичними рівнями, що перекриваються чи «пересікаються». Основні стани не повинні перетинатися через їх малу ширину. Навіть якщо вони і перетинаються, прикладання електричного поля усуває подібний перетин. Ширина першого збудженого стану (майже 10^{-3} еВ для потенційної ями розміром 100 Å) достатня для того, щоб перекриття рівнів вже відбувалось у полях напруженістю декілька сотень вольт на сантиметр. Таким чином, активоване тунелюваннння можливе тільки між збудженими станами, з яких найімовірніший перший збуджений стан.

Коли зовнішнє поле відсутнє і температуру не можна вважати дуже низькою [тобто коли $kT >> \delta E_{n+1}$, а δE_{n+1} існує розмиття $(n+1)$-го рівня], провідність задовольняє співвідношення:

$$\sigma \sim \exp(-E/kT). \qquad (8.13)$$

8.4. Електропровідність тонких металевих плівок

Теорія електропровідності металів Друде–Лоренца Зомерфельда для вільного електронного газу була розглянута раніше. Вона приводить до наступного виразу для електропровідності:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{mv}, \tag{8.14}$$

де число вільних електронів в одиничному об'ємі дорівнює

$$n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{mv}{h}\right)^3. \tag{8.15}$$

Тут e – заряд електрона; m – його ефективна маса; υ – середня швидкість електрона; l – довжина вільного пробігу електронів провідності; h – постійна Планка.

Як тільки товщина металевої плівки стає порівнянною за величиною з довжиною вільного пробігу, межі плівки накладають геометричне обмеження на рух електронів провідності і, отже, на ефективну величину довжини вільного пробігу. Фізичні ефекти, що виникають через таке геометричне обмеження довжини вільного пробігу, називають ефектами «довжини вільного пробігу» або «розмірними» ефектами. Рівняння Больцмана для функції розподілу електронів провідності f виводять, прирівнявши швидкість зміни f при накладенні зовнішнього поля до швидкості її зміни, зумовленої механізмом зіткнень. За наявності електричного поля E і магнітного поля H рівняння Больцмана для квазівільних електронів записується у вигляді

$$-\frac{e}{m}(E + vH)grad_v f + vgrad_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{зітк}}, \tag{8.16}$$

яке відрізняється від суто класичного співвідношення лише тим, що масу m слід розглядати як ефективну. Тут f – функція Фермі–Дірака вектора швидкості υ і радіус-вектора r. Аналіз розмірних ефектів залежить від появи в рівнянні (8.16) членів, що містять похідні f по координатах, які враховують неоднорідність розподілу електронів провідності в просторі. Член $(\partial f/\partial t)_{\text{зітк}}$ можна в загальному випадку виразити через час релаксації τ, який визначається як час, необхідний для того, щоб функція розподілу f встигла прорелаксувати до сталого незбуреного стану f_0, коли

зовнішня дія не відбувається. Тоді наближення до рівноваги можна відобразити у вигляді

$$(f - f_1)_t = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau}. \qquad (8.17)$$

Але оскільки $\partial f_0/\partial t = 0$, то

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{зітк}} = \frac{f - f_0}{\tau}. \qquad (8.18)$$

Якщо υ – середня швидкість електронів, що характеризуються часом релаксації τ. Довжину вільного пробігу можна безпосередньо визначити у випадку розсіювання на хаотично розподілених домішкових атомах, а також на коливаннях гратки, якщо температура гратки більша за дебаївську. Рівняння (8.18) можна розв'язати для випадку одновимірної металевої плівки товщиною d з віссю z, перпендикулярною плівці, якщо вона знаходиться в електричному полі E з напрямом по осі x. Функцію розподілу f можна записати у вигляді

$$f = f_0 + f_1(v, z). \qquad (8.19)$$

Якщо знехтувати добутком E на f (тобто відхиленням від закону Ома), то рівняння Больцмана спрощується до вигляду

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE}{m v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x}. \qquad (8.20)$$

Загальний розв'язок такого рівняння має вигляд

$$f_1(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(v) \exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right)\right], \qquad (8.21)$$

де $F(\upsilon)$ – довільна функція υ, яка визначається з граничних умов. Вважатимемо як граничні умови, що кожен вільний пробіг завершується зіткненням з поверхнею (дифузійне розсіювання), причому функція розподілу електронів, що залишають поверхню,

не залежить від напрямку, а релаксаційний процес при розсіюванні на поверхні до того ж протікає, як і в об'ємі. Перша умова задовольняється, якщо вибрати $F(\upsilon)$ таким чином, що $f_1(\upsilon, 0) = 0$ для всіх υ, в яких $\upsilon_z > 0$, і $f_1(\upsilon, d) = 0$ для всіх υ, в яких $\upsilon_z < 0$. Отже, є два значення f_1 залежно від того, чи рухається електрон від поверхні ($\upsilon_z > 0$) або ж у напрямку до неї ($\upsilon_z < 0$). Ці два значення можна записати так:

$$f_1^+(v,z) = \frac{eE\tau}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right)\right]; \qquad (v_z < 0)$$

$$f_1^-(v,z) = \frac{eE\tau}{m}\frac{\partial f_0}{\partial v_x}\left[1 - exp\left(\frac{\tau - z}{\tau v_z}\right)\right]. \qquad (v_z < 0)$$

Густина струму в точці з координатою z виразиться у вигляді

$$j(z) = -2e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \iiint v_x f_1 dv_x dv_y dv_z. \qquad (8.23)$$

Цей вираз можна спростити, ввівши в просторі швидкостей полярні координати υ, θ і φ (отже, $\upsilon_z = \upsilon\cos\theta \equiv \upsilon/a$) і взявши до уваги, що f_0 залежить тільки від υ. Загальна густина струму отримується інтегруванням рівняння (8.23) по координаті z. Густину струму в об'ємному металі J_0 знайдемо, підставивши після інтегрування $z = \infty$. Оскільки ефективна електропровідність $\sigma = J/E$, то:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} = \frac{\varphi(\gamma)}{\gamma}, \qquad (8.24)$$

де $\gamma = d/l$,

$$\frac{1}{\varphi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{8\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2}\int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right) e^{-\gamma a} da. \qquad (8.25)$$

У граничному випадку великих γ (що строго справедливо при $\gamma >> 1$, хоча насправді цілком достатньо вважати, що $\gamma = 1$) знаходимо:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma}. \qquad (\gamma \gg 1) \qquad (8.26)$$

Для дуже тонких плівок маємо

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \approx \frac{4}{3\gamma[\ln(1/\gamma) + 0.4228]}; \qquad (\gamma \ll 1) \qquad (8.27)$$

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \approx \frac{4}{3\gamma \ln(1/\gamma)}. \qquad (8.28)$$

Вище передбачалося, що розсіювання від поверхонь протікає повністю дифузно. Цей висновок справедливий і на випадок, коли частина електронів p розсіюється дзеркально (пружне розсіювання) від обох поверхонь плівки із оберненням знака компонента швидкості у напрямку z, тоді як решта 1–p електронів розсіюється дифузно з повною втратою їх дрейфової швидкості. Тоді в граничних випадках товстих і тонких плівок отримуються наступні співвідношення:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma}(\gamma - p) \qquad \gamma > 1; \qquad (8.29)$$

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx \frac{4}{3}\frac{1-p}{1+p}\frac{1}{\gamma[\ln(1/\gamma) + 0.4228]} \approx \frac{4}{3}\frac{1}{\gamma(1+2p)}\frac{1}{\ln(1/\gamma)}$$

$$(\gamma \ll 1; p < 1). \qquad (8.30)$$

Дані вирази базуються на припущенні, що значення p однакове для обох поверхонь. Вважаючи, що коефіцієнти розсіювання для двох поверхонь дорівнюють відповідно p і q, отримується узагальнений вираз для відношення провідності:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = 1 - \frac{3}{4\gamma}\int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5}\right)\frac{1 - e^{-\gamma a}}{1 - pqe^{-\gamma a}}[2 - p - q + (p + q - 2pq)e^{-\gamma a}]da. \qquad (8.31)$$

Асимптотичні наближення цього рівняння

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = 1 - \frac{3}{8\gamma}\left(1 - \frac{p+q}{2}\right); \qquad (\gamma \gg 1) \qquad (8.32)$$

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = \frac{3}{4}\frac{(1+p)(1+q)}{1-pq}\gamma \ln\frac{1}{\gamma}. \qquad (\gamma \ll 1) \qquad (8.33)$$

Порівняння цих співвідношень з рівняннями (8.32)-(8.33) показує, що p – ефективний параметр, що змінюється в межах

$$p_{\text{еф}} \approx \frac{p+q}{2} \qquad \text{для} \quad \gamma \gg 1; \qquad (8.34)$$

$$p_{\text{еф}} \approx \frac{p+q}{2} - \frac{[(p-q)/2]^2}{1+(p+q)/2} \qquad \text{для} \quad \gamma \ll 1. \qquad (8.35)$$

Тепер можна зробити кілька зауважень:

1. Співвідношення (8.34) для $\gamma >> 1$ можна переписати в наступній формі:

$$\rho_F = p\rho_{\text{дзерк}} + (1-p)\rho_{\text{диф}}, \qquad (8.36)$$

де $\rho_{\text{дзерк}} \equiv \rho_B$ і $\rho_{\text{диф}} = \rho_B\left(1 + {}^3\!/_8\,\gamma\right) = \rho_B + \rho_D$ – питомі опори відповідно для дзеркального і дифузного розсіювання. Тут $\rho_D=(3\gamma/8)\rho_B$ і являє собою внесок, зумовлений розсіюванням на поверхні для p = 0.

2. Ефективну довжину вільного пробігу для розмірного ефекту можна визначити так, щоб електропровідність плівки записувалася за аналогією з виразом (8.14) у вигляді

$$\sigma_F = \frac{1}{\rho_F} = \frac{ne^2 l_{\text{еф}}}{mv}. \qquad (8.37)$$

Тепер зі співвідношень (8.34) і (8.35) знайдемо

$$l_{\text{еф}} = \frac{l}{1 + \left({}^3\!/_8\,\gamma\right)(1-p)} \qquad (\gamma \gg 1); \qquad (8.38)$$

$$l_{\text{еф}} = \frac{3}{4}\frac{1-p}{1+p} d \ln\frac{1}{\gamma} \qquad (\gamma \ll 1). \qquad (8.39)$$

У провідність плівки роблять внесок тільки ті електрони, які рухаються майже паралельно поверхні, внаслідок чого довжина їх вільного пробігу залишається величиною порядку довжини пробігу в об'ємному матеріалі.

3. Електрони провідності розсіюються у плівці не тільки її поверхнями і граткою, але і домішками, а також багатьма структурними дефектами, що збереглися. За правилом Маттісена, за умови, що переважним залишається розсіювання на гратці, процеси розсіювання (а отже, і їх внесок в електропровідність) адитивні. Тому

$$\rho_F = \rho_B + \rho_S + \rho_I. \qquad (8.40)$$

Тут внески ρ_B, ρ_S і ρ_I зумовлені відповідно розсіюванням на ідеальних гратках, на поверхнях і на дефектах, включаючи домішки. Додаткові внески в електропровідність можуть виникати через розсіювання наступних видів: а) на нерухомих спінах біля феромагнітної поверхні і б) на електростатично заряджених поверхнях. Внесок ρ_I може залежно від процесу осадження значно перевершувати ρ_B і ρ_S. Оскільки «заморожені» дефекти змінюються на стадіях росту полікристалічної плівки, внесок ρ_I повинен залежати від товщини. Така залежність посилюється, якщо плівки чутливі до окиснення і забруднень.

4. Вираз для розмірного ефекту провідності плівок містить три параметри переносу: p, l і σ_B. При цьому вільний пробіг l майже однаковий як для тонкої, так і для товстої плівок з дефектною структурою.

5. Температурний коефіцієнт опору

Якщо зміна довжини вільного пробігу і провідності з температурою однакові (що, строго кажучи, справедливо для T > θD), то:

$$\frac{1}{\sigma_B}\frac{d\sigma_B}{dT} = \frac{1}{l}\frac{dl}{dT}. \qquad (8.41)$$

Скориставшись цим співвідношенням і рівнянням (8.11), можна загальний вираз для ТКО плівки

$$\alpha_F = -\frac{1}{\sigma_F}\frac{d\sigma_F}{dT} \tag{8.42}$$

переписати у вигляді

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_B} = 1 - \varphi(\gamma)\frac{d[\gamma/\varphi(\gamma)]}{d\gamma}. \tag{8.43}$$

При розрахунку температурного коефіцієнта питомого опору α_ρ звичайно передбачається, що він дорівнює температурному коефіцієнту повного опору α_R. Це справедливо лише в тому випадку, якщо коефіцієнт теплового розширення α_T нехтовно малий, оскільки $\alpha_\rho = \alpha_R + \alpha_T$. Для чистого об'ємного металу $\alpha_T < 10^{-2}\,\alpha_\rho$, так що рівність $\alpha_\rho = \alpha_R$ виконується. Поправка на термічний коефіцієнт розширення може виявитися істотною для тонких гранульованих плівок і плівок із великим питомим опором, але з малим коефіцієнтом α_R. Величина поправки залежить від диференціального термічного розширення плівки щодо матеріалу підкладки і коефіцієнта пружності. Використовуючи вираз для електропровідності в граничних випадках дуже тонкої і товстої плівок, можна вивести наступні вирази для ТКО:

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_B} \approx 1 - \frac{3}{8}\frac{1-p}{\gamma}. \tag{8.44}$$

Це співвідношення виконується досить точно аж до γ =0,1. Далі

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_B} \approx \frac{1}{\ln(1/\gamma) + 0.4228} \qquad (\gamma \ll 1, \qquad p < 1). \tag{8.45}$$

Зазначимо, що рівність (8.44) не залежить від ρ тільки для малих значень ρ. З формули (8.43) можна записати

$$\frac{d\rho_F}{dT} = \frac{d\rho_B}{dT} + \frac{d\rho_s}{dT}. \quad (8.46)$$

Звідси

$$\alpha_F \rho_F = \alpha_B \rho_B + \alpha_S \rho_S. \quad (8.47)$$

У граничному випадку $\gamma >> 1$ це співвідношення спрощується до вигляду

$$\alpha_F \rho_F = \alpha_B \rho_B. \quad (8.48)$$

Це ще одна форма запису правила Маттіссена. Тут не фігурує p. Для $\gamma << 1$ можна чекати відхилень від правила Маттіссена для всіх $p < 1$ внаслідок розмірних ефектів.

Контрольні завдання

1. Різниця провідності тонких плівок від провідності масивних зразків.
2. Охарактеризувати механізми провідності в тонких металевих плівках.
3. Пояснити механізм термоелектронної емісії.
4. Охарактеризувати механізми активованого тунелювання та тунелювання через дозволені стани.
5. Пояснити механізм тунелювання через підкладку або пастку.
6. Охарактеризуйте теорію розмірного ефекту електропровідності тонких металевих плівок.

9. Гальваномагнітні розмірні ефекти в тонких плівках

9.1. Особливості гальваномагнітних ефектів у тонких плівках

Коли метал вводять у магнітне поле, його опір зростає. Цей звичайний об'ємний гальваномагнітний ефект суттєво залежить від зв'язків електронів із граткою. Оскільки, згідно з теорією, цей ефект для квазівільних електронів на сферичній поверхні Фермі дорівнює нулю, то саме існування об'ємного гальваномагнітного ефекту означає несферичність поверхні Фермі. Тому можливість застосування концепції вільних електронів до гальваномагнітного розмірного ефекту залишається невизначеною. Прикладене магнітне поле змушує електрони провідності рухатися по спіральних орбітах, вісь яких паралельна магнітному полю. Складова швидкості електронів у напрямку магнітного поля залишається незмінною. Радіус спіральної орбіти вільного електрона відповідає співвідношенню

$$r = \frac{mvc}{He}, \tag{9.1}$$

де mv – середній імпульс електронів на поверхні Фермі у площині, перпендикулярній полю H. Якщо електрони провідності розсіюються на межах зразка кінцевих розмірів, то зміна траєкторій електронів у магнітному полі зазвичай приводить до ненульової зміни опору за умови, що електрони можна вважати вільними. Це, по суті, геометричний (гальваномагнітний розмірний) ефект, так що його особливості залежать від форми зразка і його розташування відносно струму і магнітному полю. Такі гальваномагнітні розмірні ефекти залежать від радіуса орбіт [формула (9.1)]. Тому вони повинні дозволяти прямо оцінювати середній імпульс і, відповідно, кількість вільних електронів. Гальваномагнітні розмірні ефекти повинні проявлятися тільки при виконанні умови $r > l > d$. Тому

з плівками товщиною в декілька мікрон має сенс працювати тільки при низьких температурах з тим, щоб l було велике, а потрібна напруженість магнітного поля не виходила за розумні межі. Експериментальні дані щодо магнітоопору об'ємних металевих зразків часто аналізують за допомогою правила Колера, згідно з яким

$$\rho_H - \rho_0 = \rho_0 f(H/\rho_0), \tag{9.2}$$

де f – універсальна функція, а ρ_0 і ρ_H – питомі опори при напруженостях магнітного поля, що дорівнюють нулю і H. Для випадку поверхневого розсіювання (питомий опір плівки дорівнює $\rho_F = \rho_B + \rho_S$, де індексами F, B і S охарактеризована приналежність внесків питомого опору плівки, об'єму і поверхні).

9.2. Поперечний магнітоопір

У випадку тонких плівок магнітоопір повинен залежати від двох безрозмірних параметрів: $\beta = d/r$ і $\gamma = d/l$, що є критеріями напруженості магнітного поля і ефективної товщини. Результатом обмеження електронних траєкторій стінками плівки є те, що питомий опір у міру збільшення β поступово зменшується і прагне до об'ємного значення при $\beta \to \infty$, коли поверхневе розсіювання повністю відсутнє. Для тонких плівок за умови $\beta < 1$ магнітоопір рівний нулю. Але за умови $\beta \gg 1$

$$\frac{\rho_F}{\rho_B} = 1 + \frac{3\pi}{8\beta} \tag{9.3}$$

1. Поперечний магнітоопір в полі $H_\perp$, перпендикулярному поверхні плівки.

Випадок поперечного ефекту був проаналізований Зондгеймером для моделі вільних електронів. Магнітоопір (електричний, а також термічний) є осцилююча функція напруженості магнітного поля. Осциляції пояснюються коливаннями швидкості електрона при його русі в поперечних

електричному і магнітному полях. Швидкість у момент часу t є тригонометрична функція аргументу eHt/mc = υt/r. Отже, функція розподілу f(υ, z) є осцилююча функція z/r. Цей ефект можливий тільки в тонких плівках, оскільки для того, щоб забезпечити кінцеву межу для відстані, на якій електрони здатні робити внесок у струм у напрямку z, необхідна наявність поверхні металу. Для плівок великої товщини внески елементарних осциляцій виникають при додаванні неосцилюючу суму, завдяки чому f перестає залежати від z. Із ростом β опір спочатку збільшується, а потім досягає свого першого максимуму при β≈1. Осциляції виникають приблизно регулярно за H. Амплітуда осциляції вищих порядків швидко зменшується, причому при дуже сильних полях опір асимптотично прагне до постійної величини, що відповідає нульовому полю. Осциляції затухають, коли γ стає великим, а розсіювання – дзеркальним. Осциляційний компонент струму в зондгеймеровських осциляціях виникає через обрив траєкторій електронів після проходження якоїсь частини витка. Тому осциляції повинні існувати при довільній залежності енергії електрона від квазіімпульса і для довільного напрямку поля, окрім паралельного поверхні.

2. **Поперечний магнітоопір у полі H||, паралельному поверхні плівки.**

Для плівок спостерігається сильна геометрична анізотропія з відношенням $\Delta\rho_{\perp}/\Delta\rho_{\parallel}$ аж до 10. Анізотропія росте з потовщенням плівки, напруженості магнітного поля і зниженням температури. Анізотропія спостерігається, коли $\omega_c\tau < 1/2$, де$\omega_c = e\,H/mc$ – циклотронна частота і τ – час релаксації. Ефект геометричної анізотропії пов'язаний із неоднорідністю розподілу холлівської напруги по поперечному перетину в полі даної конфігурації ($H_{\parallel}$).

9.3. Ефект Холла в тонких плівках

Коли провідник поміщений у магнітне поле, перпендикулярне напрямку струму, то в напрямку, перпендикулярному як струму, так і магнітному полю H_z, на

зразку виникає електричне поле E_Y, яке називають холлівським. Це поле

$$E_Y = \frac{I_x H_z}{ne}, \tag{9.4}$$

де I_x – густина струму, а n – число носіїв струму в одиничному об'ємі. Коефіцієнт Холла виражається наступним чином:

$$R_H = \frac{E_Y}{I_x H_z} = \frac{1}{ne}. \tag{9.5}$$

Отже, з вимірювань R_H визначають n. Оскільки для моделі вільних електронів $\rho = 1/ne\mu$, то:

$$R_H = \mu\rho. \tag{9.6}$$

Рівняння (9.5) і (9.6) справедливі, якщо розглядати модель вільних електронів, об'ємні матеріали і носії струму тільки одного роду. У тонких зразках геометричне розсіювання електронів провідності повинне впливати на ефект Холла. Як і у випадку поперечного магнітоопору, для ефекту Холла в тонких плівках можливі дві геометрії: зондгеймеровський випадок ($H^{\perp}$) і випадок МакДональда–Саргінсона (H||). При слабких прикладених магнітних полях холлівський коефіцієнт в обох випадках виражається складними формулами, які в граничних випадках апроксимуються наступними виразами:

$$R_{H-F} \approx R_{H-B} \qquad (\gamma > 1); \tag{9.7}$$

і

$$R_{H-F} \approx R_{H-B}\,\frac{4}{3}\frac{1-p}{1+p}\frac{1}{\gamma[\ln(1/\gamma)]^2} \qquad (\gamma \ll 1; p \ll 1). \tag{9.8}$$

Вирази для рухливості виводяться із співвідношення (9.6) у вигляді:

$$\mu_F \approx \frac{\mu_B}{1+\frac{3}{8\gamma}(1-p)} \qquad (\gamma > 1); \tag{9.9}$$

$$\mu_F \approx \mu_B \frac{1}{\ln(1/\gamma)} \qquad (\gamma \ll 1). \tag{9.10}$$

Граничний випадок $\gamma > 1$ достатньо точно виконується аж до значень γ, близьких до одиниці. Розмірні ефекти сильніше проявляються у зміні μ_F, ніж R_H. У сильних полях ($\beta > 1$) R_H коливається навколо об'ємного значення. У зондгеймеровському випадку такі осциляції не спостерігаються. В геометрії МакДональда–Саргінсона залежність R_H від H_z має, як і крива магнітоопору, тільки один максимум.

Контрольні завдання

1. Охарактеризувати температурний коефіцієнт опору.
2. Розкрити суть ефекту дзеркального розсіювання
3. Опишіть особливості гальваномагнітних ефектів у тонких плівках.
4. Описати поперечний магнітоопір тонких плівок.
5. Розкрити суть ефекту Холла в тонких плівках.

10. Явища переносу в напівпровідникових і діелектричних плівках

10.1. Явища переносу в напівпровідникових плівках

Явища переносу біля поверхні суттєво впливають на електронні властивості об'ємних напівпровідників. Особливо велику роль ці явища відіграють у провідності напівпровідникових плівок товщиною майже 1 мкм із концентрацією вільних носіїв до 10^{18} $см^{-3}$. Це пояснюється тим, що при протіканні струму через тонкий зразок носії заряду зазнають, крім звичайного об'ємного розсіювання в напівпровіднику, ще й розсіювання на поверхні, завдяки чому ефективна рухливість носіїв стає меншою об'ємної рухливості, що проявляється як розмірний ефект опору.

В обох випадках у гетероструктурі присутня тонка плівка, яка найчастіше є полікристалічною. Вона складається з окремих дрібних кристалітів (зерен), які зростаються між собою. Усередині кристаліта розташування атомів не відрізняється від монокристалічної структури. На межі зростання зерен, через різну орієнтацію окремих кристалітів, утворюються ненасичені валентні зв'язки. Вони можуть захоплювати носії заряду з об'ємів кристалітів і заряджатися негативним або позитивним зарядом (рис.10.1, а). Електричне поле локалізованих на межах зерен зарядів створює енергетичні бар'єри E_b для руху основних носіїв заряду з одного кристаліта в інший (рис.10.1, б). Розрізняють два види руху носіїв заряду крізь бар'єр: емісійний, якщо енергія електрона або дірки достатня для руху над бар'єром E_b, і тунелювання у випадку, коли товщина меж зерен δ достатньо мала.

Ненасиченим валентним зв'язкам відповідають енергетичні рівні для електрона у забороненій зоні напівпровідника (рис.10.1, б), які локалізовані на межі зерен. При генерації опроміненням у полікристалічному матеріалі електрон-діркових пар частина фотогенерованих носіїв заряду

захоплюється станами на границях зерен і рекомбінує. Таке негативне для фотоперетворювачів явище відсутнє в об'ємі монокристалічних матеріалів. При створенні сонячних елементів із використанням полікристалічних плівок для зменшення впливу рекомбінації на межах зерен віддають перевагу матеріалам із максимальними розмірами кристалітів L.

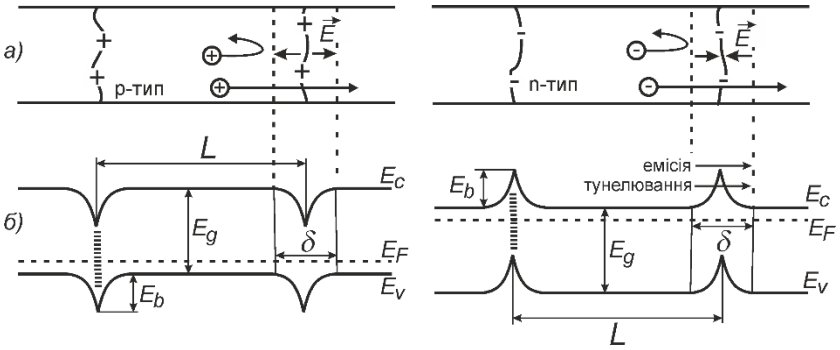


Рис.10.1. Модель меж між зернами у полікристалічних плівках p- і n-типу провідності: E_b –бар'єр для дірок; L – середній розмір кристалітів; δ – товщина збідненої області

Присутність енергетичних бар'єрів для основних носіїв заряду на межах зерен призводить до відмітності електричних властивостей полікристалічних плівок від об'ємних монокристалічних матеріалів. Якщо товщина використаних для створення сонячного елемента плівок менша від розмірів кристалітів, то спостерігається стовбцеподібна структура тонких плівок (рис.10.2). У даному випадку рух розділених електричним переходом носіїв заряду до тилового контакту в базі сонячного елемента відбувається вздовж меж зерен і опір плівки несуттєво відрізняється від монокристалічного матеріалу. Рух розділених носіїв заряду у фронтальному шарі відбувається перпендикулярно до меж зерен, що є причиною більшого опору для полікристалічних плівок порівняно з монокристалом.

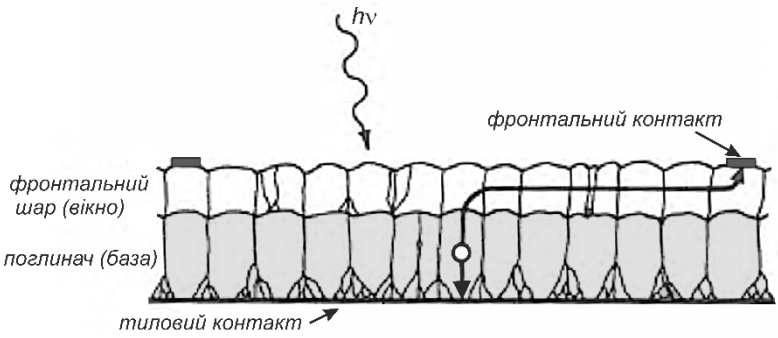


Рис.10.2. Вплив меж зерен на рух носіїв заряду в базовій і фронтальній областях фотоперетворювача

У випадку, коли товщина плівок значно більша від розмірів кристалітів, вплив меж зерен на рух носіїв заряду проявляється як у базовій, так і в емітерній областях фотоперетворювача. Зі зменшенням розмірів кристалітів знижується рухливість носіїв заряду та зростає питомий електроопір, що може стати причиною високого послідовного опору фотоперетворювача та зменшення його ефективності.

Коефіцієнт дифузії домішкових атомів із поверхні напівпровідникових плівок в їх об'єм більший на межах зерен порівняно з кристалітом. Це необхідно враховувати при виготовленні сонячних елементів, оскільки можуть виникати шунтування межами зерен окремих шарів структури. Матеріал фронтального шару (вікна) сонячного елемента внаслідок дифузії межами зерен базової області може проникнути до тилового контакту або при нанесенні металевого фронтального контакту атоми металу можуть продифундувати межами зерен крізь фронтальний шар (вікно) і призвести до шунтування гетеропереходу.

Для зниження втрат у полікристалічних сонячних елементах використовують різноманітні способи збільшення розмірів кристалітів і пасивації електричної активності меж зерен, серед яких найпоширенішою є термообробка полікристалічних плівок у різних газових середовищах.

10.4. Механізм провідності при змінному струмі

При будь-якій частоті змінного струму можуть бути виділені розглянуті вище ефекти постійного струму. Величина опору R постійна і не залежить від частоти, а величина тангенса кута діелектричних втрат tg δ зменшується з частотою, оскільки tg δ = 1/ωRC (рис. 10.3). Проте піки провідності змінного струму, зумовлені процесами релаксації, можуть накладатися на ці процеси; один такий пік схематично зображений на рис. 10.3. Оскільки названі піки провідності звичайно зміщуються в бік вищих частот у міру збільшення температури, то провідність при постійному струмі переважає при високих температурах. Цей вплив підкреслюється тим фактом, що провідність при постійному струмі, як правило, збільшується експоненціально з температурою.

Поблизу кімнатної температури (рис. 10.3) виявляється друга форма провідності при змінному струмі. Це викликає втрати, які прямо не залежать від частоти в діапазоні 100 Гц – 10 МГц (тобто питома провідність пропорційна частоті); це характерно для більшості діелектриків. Нижче ці два типи провідності змінного струму будуть проаналізовані детально.

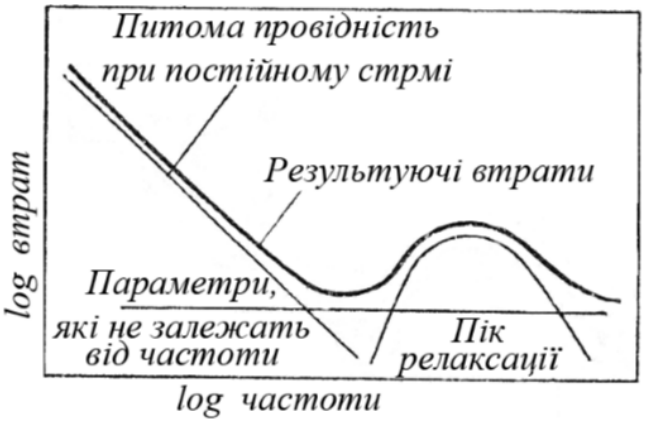


Рис 10.3. Залежність діелектричних втрат від частоти, що показує вплив на провідність при змінному струмі

Піки релаксації. При кімнатній температурі піки втрат були виявлені для плівок багатьох лужних галоїдних сполук поблизу частоти 0,01 Гц. Це пов'язано з ефектами міжфазної поляризації, тобто з релаксацією заряду на межах поділу. У діапазоні частот 100 Гц і 1 МГц піки втрат спостерігаються рідко. При вищих частотах піки, зумовлені структурними коливаннями, були виявлені в полімерних плівках. У всіх вищезгаданих випадках у міру підвищення температури піки зміщуються в напрямку до вищих частот і їх характеристики краще всього описуються рівнянням Дебая. Ці рівняння виражають втрати і діелектричну проникність при частотах, значно більших ε_∞ і значно менших ε_S даного піку. Вони базуються на припущенні, що при постійній напрузі струм зменшується експоненціально, тобто виявляється характерна особливість більшості процесів релаксації. Рівняння Дебая можуть мати наступний вигляд:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)/(1 - j\omega\tau), \qquad (10.1)$$

де ε'і ε'' – дійсні й уявні частини діелектричної проникності.

Отже, $\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)$ і $\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(\varepsilon_S + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2)}$.

Знаючи зсув піка Дебая з частотою при постійній температурі, можна визначити енергію активації Q обертання «диполя», оскільки

$$v = v_0 exp(-Q/kT), \qquad (10.2)$$

де v – частота піка при температурі T; v_0 – постійна. Висота піка, що перевищує фонову провідність (тобто коли $\omega\tau = 1$), звичайно пропорційна концентрації диполів у твердому тілі. Інші види релаксації, що спостерігаються в об'ємних зразках, також можна виявити у плівках. У цих випадках є області просторового заряду навколо дефектів при високих температурах; гострі піки поблизу абсолютного нуля зумовлені диполями з тунелюванням електронів і релаксацією навколо великих дефектів.

Міжфазна поляризація. У принципі, іони або електрони можуть скупчуватися на одній поверхні плівки, якщо їх швидкість надходження перевищує їх швидкість зникнення.

Якщо прикладається змінне поле, то пік втрат спостерігатиметься поблизу частоти, що відповідає часу, який потрібен носію заряду для проходження з одного боку плівки на іншу. Згідно з теорією Максвелла–Вагнера, плівка розглядається як двошаровий діелектрик. Плівка у вигляді двох шарів може бути представлена еквівалентною схемою, яка складається з паралельно з'єднаних резистора та конденсатора. Для цієї схеми можна записати

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)\,; \qquad (10.3)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\varepsilon'}\left[\frac{1}{\omega C_0(R_1 + R_2)} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\right], \qquad (10.4)$$

де C_0 – геометрична постійна. Отже, модель Максвелла–Вагнера передбачає максимум втрат, подібних дебаєвським втратам, з урахуванням додаткового члена в рівнянні для визначення втрат. Точнішу теорію міжфазної поляризації запропонував Саттон, що розглядав заряд, що утворився, і спотворення поля, що виникає в результаті цього, як функцію частоти і товщини. Такий підхід допускає дисоціацію і рекомбінацію зарядів і передбачає дебаєвську релаксацію в діапазоні частот 0,001–1 Гц (200 °С).

Контрольні завдання

1. Описати явища переносу у напівпровідникових плівках.
2. Перерахувати і описати механізми провідності в діелектричних тонких плівках.
3. Описати механізми провідності при постійному струмі.
4. Охарактеризувати механізми провідності в сильних полях.
5. Охарактеризувати механізми провідності в слабких полях.
6. Описати механізм провідності тонких діелектричних плівок при змінному струмі.

11. Діелектрична проникність та електричний пробій

11.1. Власна та невласна діелектрична проникність

Діелектрична проникність діелектрика мало залежить від його структури і тангенса кута втрат. Вона майже цілком зумовлюється властивостями вхідних до складу матеріалу іонів і тому простіша для аналізу порівняно з втратами, які звичайно є невласними поблизу кімнатної температури. Незважаючи на явища, що відбуваються в електродах, діелектрична проникність діелектрика є функцією чотирьох складових

$$\varepsilon = f(\varepsilon_{ex}\varepsilon_e\varepsilon_n\varepsilon_d)\,, \qquad (11.1)$$

де ε_{ex} – складова невласної провідності; ε_e – складова електронної поляризації; ε_n – складова іонної поляризації, викликаної коливанням ядра; ε_d – складова деформації іона.

Невласна діелектрична проникність складає ту частину діелектричної проникності, яка не пов'язана з іонами і електронами речовини. Рідко буває, коли вдається визначити діелектричну проникність з точністю більшою, ніж 1% від абсолютної величини. Для виявлення невласної складової, яка, як правило, мала, цього звичайно недостатньо.

Власна діелектрична проникність

1) Електронна складова проникності. У випадку, коли іони мають малі розміри і є такими, що відносно не деформуються, як, наприклад, у випадку багатьох полімерів, основне значення має електронна складова проникності εе. Вона також домінує, коли присутній надлишок електронів провідності, наприклад, в елементів IV групи. Атомний номер служить для визначення місця в періодичній таблиці елементів. З тієї ж самої причини середнє атомне число на молекулу використовується у випадку сполук. Для полімерів і елементів IV групи

$$\varepsilon = \varepsilon_e = n^2 \qquad (11.2)$$

де n – показник заломлення.

Загальні дослідження показують, що ε_e у хвилевому діапазоні від ультрафіолетової частини спектра у бік довших хвиль незначно змінюється.

2) Складова, зумовлена взаємодією між ядрами. На відміну від електронної складової проникності, вплив іонних складових проникності ε_n і ε_d виявляється тільки в інфрачервоній області спектра і при нижчих частотах. У найпростішому випадку, коли є іонні сполуки, що не деформуються, вирішальну роль відіграє ε_n. Це справедливо для лужно-галоїдних сполук. Борн показав, що для цього випадку

$$\varepsilon_n = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 \omega_0^2 \alpha^3}\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m}\right), \qquad (11.3)$$

де M і m – маси відповідних іонів; α – постійна гратки; ω_0 – частота поглинання інфрачервоних променів.

3) Складова, зумовлена деформацією іонів. Оскільки іони кисню мають порівняно великі розміри і сильно деформовані, оксиди виявляють діелектричну проникність, яка в основному визначається ε_d. Остання має зворотну залежність від маси і атомного номера, тобто обернено пропорційна кількості електронів в електронних оболонках іонів. Інерція оболонки і, отже, її внесок в ε_d із зростанням атомного числа підвищується. Фактично ε_d домінує майже у всіх аморфних діелектриках, що мають $\varepsilon > 10$.

11.2. Електричний пробій

Механізм електричного пробою в тонких плівках набагато простіший, ніж в об'ємних зразках, тому що геометрія і структура плівок виключають ряд чинників. Кращі ізолюючі плівки мають поля пробою порядку 10 МВ·см$^{-1}$, тоді як кращі об'ємні ізолятори, за винятком слюди і декількох видів пластмас, мають величину поля пробою приблизно 1 МВ·см$^{-1}$ при 20 °С. У плівках зменшення поля пробою E_B може відбуватися з багатьох причин. Електродний матеріал може дифундувати крізь дефекти у плівках і закорочувати їх. Це типово для срібла, тоді як для алюмінію, через те, що він легко утворює ізолюючий оксид, подібні явища не виникають. Наявність домішки і неоднорідність складу електродів можуть знижувати E_B внаслідок створення областей підвищеної електричної напруженості. Тонкі ділянки або межі

полікристалів можуть пропускати великі струми, які можуть бути причиною локального плавлення або термомеханічного руйнування. В якісних плівках звичайно спостерігаються три види пробою. По-перше, при використанні джерела з низьким імпедансом точки пробою можуть хаотично проходити через електроди. Цей пробій, що «саморозповсюджується», може утворити характерний хрестоподібний малюнок на електроді. Особливість його полягає в тому, що він спостерігається у відносно слабких полях і не залежить від властивостей електродів. По-друге, при використанні джерела з високим імпедансом спостерігається два інші види пробою. Діелектрик може закорочуватися у «слабких» точках через наявність пилу та інших домішок на поверхні підкладки. Величина максимальної постійної напруги обмежується тепловими ефектами, зумовленими збільшенням струму через ці «слабкі» точки. Тут електроди розплавилися і утворилися типові картини, що нагадують плями від крапель. По-третє, якщо електроди достатньо тонкі (наприклад < 1,500 A Al), то слабкі точки можна ізолювати локальним плавленням електродів, прикладаючи напругу майже 1 МВ·см$^{-1}$. Перш ніж відбудеться «власний» пробій, можуть утворюватися поля з ще вищою напруженістю. Оскільки відношення «товщина плівки/напруга» для процесу анодування виражає перенесення іонів за участі поля, тоді сам пробій може керуватися цим процесом. Деякі механізми пробою: 1. Лавинний пробій як наслідок ударної іонізації гратки. 2. Колективний пробій, зумовлений електронелектронною взаємодією. 3. Пробій внаслідок переносу іонів. 4. Тепловий пробій.

У якісних аморфних ізоляторах навряд чи мають місце механізми 2 і 3. Колективний пробій можливий у тому випадку, коли температура вільних електронів підвищується необмежено внаслідок їх зіткнень. Для цього необхідно, щоб $n \gg 10^{14}$ вільних електронів на кубічний сантиметр у простих неорганічних сполуках. Оскільки $\sigma = ne\mu$, де рухливість може складати 10^{-5} см^2·В$^{-1}$·с$^{-1}$ або менше і питома провідність $\leq 10^{-12}$Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, тому на практиці n є дуже малою величиною. Механізм 3 після тривалої дії приводить до деякого руйнування

електродів. Отже, для характеристики поведінки аморфних діелектриків залишаються тільки механізми 1 і 4.

Лавинний пробій. Є багато теорій, що пояснюють механізм пробою в діелектрику іонізацією іонів гратки вільними електронами. Тунелювання між валентною зоною і зоною провідності, згідно з Зенером відбувається в дуже тонких плівках (товщиною 20 А). Простий «струменевий» пробій аналогічний пробою в газах, звідки $E_B = C\ln(d/E_B\mu\tau)$, де С – постійна; d – товщина; μ і τ – рухливість і час релаксації електрона відповідно. Дана теорія більше підходить для пояснення точкового пробою, який відбувається в товстих електродах. Збільшення електронного струму зумовлене ударною іонізацією, коли первинні електрони інжектуються за допомогою автоелектронної (польової) емісії на катоді.

$$E_B = Ad^{-\beta} \qquad (11.4)$$

для даного твердого тіла, де $^1/_2 \le \beta \le {}^1/_4$ і А – постійна.

Тепловий пробій. Джоулеве тепло, що супроводжує пробій, експоненційно збільшується з температурою. Втрати тепла при перенесенні зменшуються з T лінійно, починаючи з температури T_0. При пробої приймається, що крива залежності втрат тепла від T є дотичною відносно кривої джерела джоулевого тепла. Таким чином, якщо

$$\sigma = \sigma_0 exp[\alpha(T - T_0) + bE], \qquad (11.5)$$

де σ_0, α і b – постійні,

$$E_B = \frac{1}{b}\ln[K/aed\sigma_0 A(E_B)^2], \qquad (11.6)$$

де d – товщина плівки; e = exp (1) і K – теплопровідність плівки.

Контрольні завдання

1. Дати визначення власної та невласної діелектричної проникності.
2. Описати особливості електричного пробою в тонких плівках.
3. Охарактеризувати лавинний пробій у тонких плівках.
4. Охарактеризувати тепловий пробій у тонких плівках.
5. Охарактеризувати оптичні властивості тонких плівок.
6. Охарактеризувати фотопровідність тонких плівок.

12. Технологія плівкових та гібридних мікросхем

12.1. Конструкція плівкових та гібридних ІМС

У плівкових інтегральних мікросхемах елементи реалізуються у вигляді плівок різної конфігурації з різних матеріалів. У залежності від товщини плівок, які використовуються, та способу їх нанесення розрізняють тонкоплівкові та товстоплівкові інтегральні мікросхеми. Усі елементи плівкової ІМС та з'єднання між ними наносять у необхідній послідовності та конфігурації через трафарети на нагріту відполіровану підкладку (найчастіше керамічну). ІМС, в яких пасивні елементи (резистори, конденсатори) виконані у вигляді плівок, а активними є напівпровідникові прилади або кристали мікросхем, називають гібридними. У даний час не існує стабільних плівкових елементів (діодів, транзисторів), оскільки виникають великі труднощі при виготовленні якісних монокристалічних напівпровідникових плівок. Так, наприклад, монокристалічні напівпровідникові плівки, одержані напиленням у вакуумі, незважаючи на заходи, що вживаються, завжди містять небажані домішки, які призводять до нестабільності і короткого терміну служби активних елементів. При виготовленні гібридних ІМС активні елементи розміщують на платі з пасивними елементами – тонкоплівковій або товстоплівковій ІМС.

Перевагами гібридних ІМС є:

– можливість створення широкого класу цифрових та аналогових мікросхем при короткому циклі їх розробки;

– універсальність методу конструювання мікросхем, яка дозволяє застосовувати безкорпусні ІМС, МДН-прилади як активні елементи;

– високий процент виходу придатних мікросхем.

12.2. Підкладки плівкових інтегральних мікросхем

Підкладки в технології виготовлення та конструюванні плівкових та гібридних інтегральних мікросхем у мікрозбірках відіграють дуже важливу роль. Підкладки є основою для групового формування на них ІМС, головним елементом ІМС і мікрозборок, які виконують роль механічної опори, забезпечують тепловідведення та електричну ізоляцію елементів. Підкладка – це заготовка для нанесення елементів гібридних та плівкових ІМС, міжелементних або міжкомпонентних з'єднань, а також контактних площадок. Матеріал, геометричні розміри та стан поверхні підкладки визначають якість елементів, які формуються, та надійність функціонування ІМС та мікрозборок. Різноманітні способи формування плівкових елементів, монтажу та збирання, а також різноманітність функцій, які виконують гібридні ІМС, диктують різноманітні та суперечливі вимоги до підкладок. Матеріал підкладки повинен мати:

1) Високий питомий електричний опір ізоляції, низьку діелектричну проникність та малий тангенс кута діелектричних втрат, високу електричну міцність для забезпечення якості електричної ізоляції елементів та компонентів як на постійному струмі, так і в широкому діапазоні частот.

2) Високу механічну міцність у малих товщинах.

3) Високий коефіцієнт теплопровідності для ефективної передачі теплоти від тепловидільних елементів та компонентів до корпусу (для ІМС) або елементів конструкції блока (для мікрозбирань).

4) Високу хімічну інертність до осадження матеріалів для зменшення нестабільності параметрів плівкових елементів, зумовленої фізико-хімічними процесами на межі плівка-підкладка.

5) Високу фізичну та хімічну стійкість до високої температури в процесі нанесення тонких плівок, термообробки при формуванні товстих плівок та збирання ІМС.

6) Стійкість до хімічних реактивів при електрохімічних та хімічних методах обробки та формування плівкових елементів.

7) Мінімальне газовиділення у вакуумі для уникнення забруднених плівок, які наносяться.

8) Здатність до гарної механічної обробки (полірування поверхні, різання). Крім того, матеріал підкладки повинен мати температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), близький до ТКЛР плівок, які напилюються для забезпечення достатньо малих механічних напружень у плівках, бути недефіцитним і недорогим. Структура матеріалу підкладки та стан її поверхні має суттєвий вплив на структуру плівок та параметри плівкових елементів. Для забезпечення високої надійності плівкових елементів підкладки повинні мати мінімальну шороховатість поверхні, бути без пор і тріщин. Так, при нанесенні тонких плівок товщиною до 100 нм допустима товщина нерівностей не повинна перевищувати 25 нм, що відповідає 14-му класу чистоти поверхні підкладок для тонкоплівкових ІМС. Товсті плівки наносять товщиною до 50 мкм, тому підкладки для товстоплівкових ІМС можуть мати нерівності до 2 мкм, що відповідає 8-му класу чистоти. Останнім часом немає такого матеріалу для підкладок, який би однаковою мірою задовольняв різноманітні вимоги. Багато органічних матеріалів не можуть бути використані як матеріал для підкладок тому, що виготовлення плівкових елементів мікросхем проводиться у вакуумі та при підвищених температурах. Винятком є лавсан (полімерний матеріал). Тому для виготовлення підкладок використовують в основному скло, кераміку, ситал та фотоситал.

12.3. Переваги і недоліки підкладок різного типу

Скло. Неорганічна квазіаморфна тверда речовина, в якій відсутня упорядкованість у розподілі частинок.

Скляні підкладки зазвичай виготовляються за допомогою процесу склоутворення: вихідні матеріали (порошки оксидів) змішуються в шихту, потім у печі при високих температурах утворюється розплавлене скло, яке пропускають через відповідні валики. Отримані стрічки розрізають на необхідні пластини.

Найбільш поширені силікатні скла, оскільки вони доступні, дешеві, хімічно стійки. Для підкладок використовують боросилікатне ($B_2O_3 + SiO_2$) і алюмінійсилікатне ($Al_2O_3 + SiO_2$)

скло. Шляхом їх листового прокату отримують досить гладку поверхню, не вдаючись до полірування.

Застосування лужновмісного скла, що містить оксиди Na_2O, CaO, обмежене нестабільністю їх властивостей, оскільки при нагріванні в електричному полі спостерігається інтенсивне вилуговування.

Скляні підкладки найчастіше застосовуються через їх дешевизну і простоту в застосуванні. До недоліків підкладок зі скла слід віднести малу теплопровідність, що не дозволяє використовувати їх при підвищеному нагріванні.

Кварц і кварцове скло. Кварц – однокомпонентне скло з чистого оксиду кремнію SiO_2. Його отримують при 1700 °С плавленням природних різновидів кремнезему – гірського кришталю, жильного кварцу і кварцового піску, а також синтетичного діоксиду кремнію. Кварц має найменший коефіцієнт лінійного розширення (менше в 10-20 разів, ніж у піреxсового скла). Характерні висока механічна міцність, стійкість до теплових ударів, хімічна стійкість.

Кераміка. Вихідними матеріалами є порошкоподібні оксиди, кварц, глинозем, тальк і карбонати.

Суміш сировини відпалюють при 1000 °С і подрібнюють до однорідного розміру зерна. Додають майже 2 % клеючої речовини (парафін, полівініловий спирт), а потім пресують або надають форму стрічки, пропускаючи під ріжучим інструментом. Зазначимо, що чим менше в кераміці міститься сполучна речовина, тим вона міцніша. Отриману стрічку висушують на повітрі для видалення розчинника, після чого вирізають підкладки бажаної форми. Вирізані підкладки відпалюють при 1500-1700 °С. Після відпалу кераміка має шорстку поверхню, яку поліпшують шліфуванням і поліруванням, однак дані операції дорогі. Для поліпшення поверхні керамічні підкладки вкривають скляною глазур'ю і ще раз відпалюють. Підкладки з кераміки мають полікристалічну структуру.

Виготовляють кераміку з різних оксидних матеріалів: алюмінієва кераміка Al_2O_3 і берилієва кераміка BeO.

Корундова кераміка містить до 95-99 % Al_2O_3 і називається алюміноксидом. Дані підкладки володіють високою нагрівостійкістю – до 1600 °С, малими діелектричними втратами,

великою механічною міцністю і хорошою теплопровідністю. При цьому збільшення вмісту Al_2O_3 поліпшує їх властивості: збільшуються механічна міцність, теплопровідність, поліпшуються електричні властивості (невеликі зміни діелектричних параметрів зі зміною температури, хороша стабільність).

Різновид корундової кераміки – полікор (містить до 99,7 % оксиду алюмінію). Відрізняється щільною структурою, прозорістю, високою діелектричною проникністю. Використовується для виготовлення підкладок для гібридних інтегральних схем (ІС).

Керамічні підкладки на основі оксіберилію (брокерит) використовують для потужних гібридних ІС, оскільки вони мають теплопровідність на порядок вищу, ніж звичайна кераміка на основі оксиду алюмінію. Однак при обробці й отриманні берилієвої кераміки виділяється токсична пилюка, тому необхідно застосовувати спеціальні запобіжні заходи, що ускладнюють виробництво і обмежують застосування брокериту.

До переваг керамічних підкладок варто віднести порівняно невисоку вартість, низькі втрати, відносно високу діелектричну проникність, малі температурні зміни електрофізичних параметрів, високу теплопровідність, що дозволяє виготовляти потужні схеми. До недоліків відносяться труднощі, пов'язані з їх поліруванням: поверхня кераміки після спікання завжди шорстка, внаслідок чого шуми вищі, ніж у ситалу, крім того, керамічні підкладки мають відносно низьку механічну міцність.

Ситал. Штучний матеріал на основі неорганічного скла, який одержується шляхом термообробки (кристалізації) скла.

Термін «ситал» утворений від слів «скло» і «кристали». За структурою і технологією отримання ситал займає проміжне положення між звичайним склом і керамікою. Від неорганічного скла він відрізняється мікрокристалічною фазою, що займає 50-90 % всього об’єму, а від керамічних матеріалів – більш дрібнозернистою і однорідною мікрокристалічною структурою.

Більшість ситалів являє собою матеріали, отримані на основі наступних сполук:

$$Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2;$$
$$CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2;$$

$MgO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2$;

$BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – TiO_2$.

Для отримання ситалу проводять штучну кристалізацію скла шляхом введення в шихту каталізаторів (Cr_2O_3, FeS, V_2O_5), здатних утворювати зародки кристалізації (рис. 12.1).

Отриманий таким чином ситал називають термоситалом.

Рис. 12.1. Схема кристалізації скла при утворенні ситалу за допомогою каталізаторів (Cr_2O_3, FeS, V_2O_5)

Фотоситал. Фотоситал – матеріал, який одержують шляхом кристалізації світлочутливого скла. Він складається з SiO (75%), Li_2O (11,5%), Al_2O_3 (10%) та K_2O(3,5%) з невеликими домішками Ag_2NO_3 та CeO_2. Фотоситал стійкий до кислот, він має високу механічну та термічну стійкість, його теплопровідність у декілька разів більша, ніж у ситалу.

Сапфір. Це монокристалічний оксид алюмінію з вмістом 99,6 % $A1_2O_3$. Сапфір буває природним і синтетичним. Синтетичний сапфір отримують із прожареного порошку алюмоамонієвих квасців, розплавлених у киснево-водневому полум'ї шляхом орієнтованого витягування методом Чохральського і розрізання монокристалічних злитків на пластини з подальшим їх поліруванням.

Монокристалічний сапфір має ряд переваг порівняно з полікристалічним. Цей діелектрик більш однорідний за своїми властивостями, має високу щільність. Його поверхня обробляється до високої чистоти. Тому сапфір застосовують, коли потрібні висока роздільна здатність і велика однорідність електричних властивостей.

Важливими перевагами сапфірових підкладок є інертність, здатність працювати при високих температурах і механічних навантаженнях, наявність великих діаметрів. Однак через високу вартість застосування сапфіру обмежене.

Контрольні запитання

1. Описати технологію плівкових та гібридних мікросхем.

13. Плівкові резистори, конденсатори та індуктивні елементи

13.1. Плівкові резистори

Перш ніж почати конструювання тонкоплівкового резистора, необхідно вибрати найбільш відповідні для даного окремого випадку матеріали плівки і підкладки. Питомий опір і стабільність в часі є тими властивостями плівкових матеріалів, на основі яких проводиться конструювання резисторів. У ряді випадків важливі такі властивості матеріалів, як температурний коефіцієнт опору, лінійність опору і струмові шуми. Хоча ці три властивості і можуть впливати на вибір матеріалу резистора, вони не впливають безпосередньо на вибір його конструкції. Вибір матеріалу підкладки визначається багатьма чинниками, що не є характеристиками резистора, проте деякі властивості підкладки враховуються при конструюванні резистора. Стабільність резистора тісно пов'язана з інертністю і теплопровідністю підкладки. Якість обробки поверхні підкладки може мати вплив на поверхневий опір плівки. Як резистивні матеріали тонкоплівкових резисторів використовують чисті метали і сплави з високим електричним опором, а також спеціальні матеріали – кермети, які складаються з частинок металу і діелектрика (наприклад Cr і SiO). Також широко розповсюджені плівки хрому і танталу. Сплави, з яких найчастіше використовують ніхром, мають великі значення ρ_S порівнянно з плівками чистих металів. На основі керметів, до складу яких входять хром і монооксид кремнію, отримують високоомні резистори. У залежності від вмісту хрому можна отримати резистивні плівки, які володіють високою стабільністю з питомим опором від сотень ом на квадрат до десятків кілоом на квадрат. Однак у зв'язку з тим, що властивості керметних плівок суттєво залежать від технологічних факторів, резистори мають гірше відтворення номіналів і великий ТКО порівняно з металевими. На даний час у промисловості широко використовується група сплавів металосиліцидних сплавів системи Cr – Si, легованих домішками

заліза, нікелю, кобальту, вольфраму (РС-3001, РС-3710, РС5404К, МЛТ-3М, РС-5405Н).

13.2. Плівкові конденсатори

Конструювання тонкоплівкових конденсаторів простіше, ніж тонкоплівкових резисторів, оскільки шари різних матеріалів самі по собі утворюють структуру з паралельними обкладками. Проте існує ряд проблем, пов'язаних із вибором матеріалів і з тим, як властивості цих матеріалів впливають на характеристики конденсатора. Хоча властивості матеріалу плівки резистора також важливі, вони відтісняються на другий план геометричними міркуваннями. Для конденсаторів найбільш важливими є властивості діелектричних плівок. Проте у багатьох випадках на властивості діелектрика мають вплив металеві електроди і підкладка. Таким чином, необхідно розглядати всі матеріали в сукупності. Найбільш важливими властивостями матеріалу, що визначають конструкцію і характеристики конденсатора, є: діелектрична постійна, електрична міцність, діелектричні втрати, стабільність, температурний коефіцієнт ємності, нелінійність ємності, опір ізоляції, гладкість поверхні. У багатьох випадках вибір матеріалу визначається необхідними експлуатаційними характеристиками конденсатора. Якщо у схемі потрібен конденсатор із гранично стабільною ємністю, можна вибирати оксид танталу з двошаровим електродом (плівка золота або алюмінію поверх ніхрому або танталу). З іншого боку, якщо для схеми необхідні декілька конденсаторів із великою ємністю, використовується знову оксид танталу, але з додатковим шаром оксиду марганцю під металевим електродом. Для дуже малих ємностей використовується подвійний шар діелектрика, що складається з оксиду танталу, поверх якого наноситься шар діоксиду кремнію.

13.3. Плівковий індуктивний елемент

Плівкові котушки, які застосовуються у гібридних інтегральних мікросхемах, бувають двох типів: перший тип – мікрокотушки, які монтуються на плату ГІМС, другий тип – котушки у вигляді плоских спіралей (рис. 13.1), найчастіше прямокутної форми, які одержуються шляхом плівкової технології на діелектричній підкладці. Ширина провідних смужок і просвітів між ними складає кілька десятків мікрометрів, індуктивність не більше декількох мікрогенрі. Збільшити індуктивність можна нанесенням на котушку феромагнітної плівки, що буде виконувати роль осердя. Якщо необхідно прикріпити вивід до внутрішнього кінця плівкової котушки, то на відповідне місце котушки наносять діелектричну плівку, а поверх неї металеву плівку – вивід. При проектуванні індуктивних елементів застосовують співвідношення (1) та (2):

$$L = \frac{k}{l} D_1^3; \tag{13.1}$$

$$l_0 = \frac{\rho l(k^2-1)\cdot 10^{-4} Q}{16 v D_1 k^2 \alpha}, \tag{13.2}$$

де L – індуктивність; k – коефіцієнт, який характеризується відношенням зовнішнього діаметра до внутрішнього; l – крок спіралі (сума ширини витка та відстані між витками); l0 – ширина витка, мм; ρ – питомий опір матеріалу; d – товщина плівки; Q – добротність; ν – робоча частота.

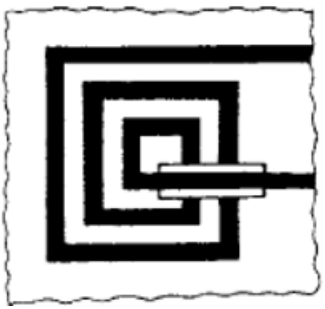


Рис. 13.1. Плівкова котушка

Якщо виготовити дві плоскі котушки з протилежних боків підкладки, можна одержати плівковий трансформатор. Товщина підкладки буде визначати величину взаємної індукції. Але коефіцієнт взаємної індукції буде низьким, тому що матеріалом підкладки є магнетик.

13.4. Плівкові провідники, контактні площадки та міжшарова ізоляція

У гібридних інтегральних мікросхемах з'єднання між елементами виготовляють із металевих плівок, які повинні мати такі властивості:

- високу електропровідність (низький питомий опір);
- достатньо високу адгезію до діелектричної підкладки;
- корозійну стійкість;
- забезпечувати можливість з'єднання контактів із дроту.

Жоден з існуючих металів не відповідає усім цим вимогам, тому в мікроелектроніці застосовуються багатошарові плівкові структури (багатошарові плівки). Розглянемо тришарову плівку (рис. 13.2) як паралельне з'єднання трьох окремих шарів:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}, \tag{13.3}$$

$$R = \frac{R_1 R_2 R_3}{R_1 R_2 + R_2 R_3 + R_1 R_3}. \tag{13.4}$$

Достатньо, щоб один із шарів мав великий опір. Нижній шар багатошарової плівки виготовляють із матеріалів, які мають високу адгезію до підкладки (Cr, Mn, V, Ni-Cr).

Рис. 13.2. Загальний вигляд тришарової плівки

За певних умов плівки вищезазначених металів можуть утворювати оксиди з фазовим складом Me+MeO. Наявність оксиду забезпечує високу адгезію плівок. Товщина адгезійного шару d≅300-500 Å. Для забезпечення високої електропровідності застосовують плівки Ni, Cu, Au, Al. Для одержання тришарової плівки конденсацію у вакуумі необхідно провести три рази, тому вакуумна установка повинна мати три випарники. Конденсація шарів відбувається по черзі на підігріту підкладку для забезпечення достатньої адгезії. Після конденсації необхідно провести термічну обробку плівок для кристалізації та «заліковування» дефектів. У тонкоплівкових ІМС виникає необхідність у перетинанні провідників один одним. Для цього потрібно використовувати конденсацію діелектричного шару. Експериментально показано, що ємність одного перетинання для успішної роботи мікросхеми повинна бути $C \leq 2$пФ. Як матеріали для діелектричного шару використовують монооксид кремнію та халькогенідне скло. Ці матеріали мають питомий опір $\rho \sim 10^{14}$ Ом•м, напругу пробою $U_{пр} \sim 10^6$ В, питому ємність C_1=1700 пФ/см^2 (для Si) та C_2=5000 пФ/см^2 (для халькогенідного скла). При використанні міжшарової ізоляції у структурі Ме-діелектрик-Ме виникають гальванодифузійні ефекти. Суть полягає в тому, що атоми металу будуть дифундувати в шар діелектрика під дією зовнішнього поля, у результаті чого відбувається руйнування діелектрика.

Контрольні завдання

1. Описати конструкцію та принцип роботи плівкових опорів.
2. Охарактеризувати матеріали для виготовлення плівкових опорів.
3. Описати конструкцію та принцип роботи плівкових конденсаторів.
4. Охарактеризувати матеріали для виготовлення плівкових конденсаторів.
5. Описати конструкцію та принцип роботи плівкових індуктивних елементів.
6. Описати плівкові провідники, контактні площадки та міжшарову ізоляцію.

14. Плівкові датчики

14.1. Загальна інформація про плівкові датчики. Основні параметри датчиків

Вдосконалення автоматизованих систем контролю, вимірювання і управління технологічними процесами є однією з необхідних умов нормального функціонування і перспективного розвитку промисловості. Найважливішими ланками автоматизованих технологічних систем (АТС) є датчики. У міру розвитку АТС датчики набувають все більшого значення. Це пов'язано з необхідним зростанням номенклатури датчиків фізичних величин, розширенням галузей їх застосування й ускладненням вирішуваних з їх допомогою завдань. Датчики служать джерелом інформації й складаються з чутливого елемента, схеми обробки одержаного сигналу, а також АЦП або світлового табло (тобто індикатора). Основним елементом цієї тріади є чутливий елемент, який називають первинним перетворювачем, або сенсором (з лат. – відчуття). Прикладом простого датчика може служити звичайний ртутний термометр, чутливим елементом якого є ртуть, що розширюється при нагріванні; капіляр, в якому відбувається розширення ртуті, – схема перетворення; шкала, до якої він прикріплений, – індикатор. Проте свідчення термометра неможливо автоматично ввести в аналізуючу або таку, що управляє машину, оскільки це величина неелектрична. Для сполучення з АТС необхідно використовувати такі чутливі елементи, в яких під впливом зовнішніх дій змінюється один з електричних параметрів. З іншого боку, вимоги, що висуваються до сучасної РЕА, такі як: підвищення надійності і перешкодостійкості, зниження ціни, габаритів, споживаної потужності – розповсюджуються і на датчики. Виконання цих умов стає можливим при використанні мікроелектронних схемотехніки і технології, оскільки, по-перше, електрофізичні властивості напівпровідників і напівпровідникових приладів суттєво залежать від зовнішніх дій, по-друге, мікроелектронна технологія заснована на групових методах обробки матеріалів для виготовлення приладів, що

знижує їх собівартість, габарити, споживану потужність і веде до підвищення надійності і перешкодостійкості.

Основні параметри датчиків. На датчик можуть одночасно впливати різні чинники (тиск, температура, вологість, вібрація, радіація і т.д.), але сприймати він повинен тільки одну величину, яку називають природно вимірюваною величиною А. Функціональну залежність вихідної величини В датчика від природної вимірюваної величини А в статичних умовах, виражену аналітично, таблично або графічно, називають статичною характеристикою датчика. Статична чутливість є відношенням малих приростів вихідної величини до відповідних малих приростів вхідної величини в статичних умовах:

$$S = \frac{\Delta B}{\Delta A} = \frac{dB}{dA}. \qquad (14.1)$$

Поняття статичної чутливості аналогічно поняттю коефіцієнта підсилення, градієнта, коефіцієнта чутливості. Поняття чутливості можна розповсюдити на динамічні умови роботи. При цьому під динамічною чутливістю мають на увазі відношення швидкості зміни вихідного сигналу до відповідної швидкості зміни вхідного сигналу:

$$S_d = \frac{dB/dt}{dA/dt}. \qquad (14.2)$$

Під порогом чутливості розуміють мінімальну зміну вимірюваної величини (вхідного сигналу), що викликає зміну вихідного сигналу. Нормальними умовами експлуатації датчика є: температура навколишнього середовища +25±10 °С, атмосферний тиск 750±30 мм. рт. ст., відносна вологість навколишнього повітря 65±15%, відсутність вібрації і полів, окрім гравітаційного. Додаткові похибки датчика – це похибки, що викликаються зміною зовнішніх умов порівняно з нормальними. Вони виражаються у відсотках, віднесених до зміни невимірюваного параметра (наприклад температурна похибка 1 % на 5 °С; похибка від магнітного поля 0,5 % на 5 Е і т.д.) Існують різні підходи до класифікації датчиків при їх розробці.

По-перше, датчики можна класифікувати за технологією виготовлення, гібридно-плівкові, твердотільні біполярні, твердотільні МДП і т.д. По-друге, вони можуть бути

класифіковані за вихідним електричним параметром: ємнісні, резистивні, індуктивні і т.д.. По-третє, класифікацію можна проводити за вимірюваним параметром: датчики температури, тиск, тензодатчики, фотометричні датчики, датчики переміщення, магнітного поля, радіації і т.д. Таким чином, параметрів, вимірюваних за допомогою датчиків, множина, проте в основі всіх сучасних мікроелектронних датчиків лежать напівпровідникові сенсори, що працюють на декількох фундаментальних ефектах – це вплив на напівпровідник:
1) магнітного поля;
2) деформації, тиску;
3) навколишнього газового середовища;
4) температури, світла і т.д.

14.2. Плівкові датчики магнітного поля (датчики Холла)

Кінетичні явища, що мають місце при одночасній дії на напівпровідник електричного і магнітного полів, називаються гальваномагнітними ефектами. До них відносяться: ефект Холла; магніторезистивний і гальваномагніторекомбінаційний ефекти. На основі цих ефектів у даний час працює широкий спектр гальваномагнітних перетворювачів (ГМП), які з успіхом застосовуються в автоматиці, обчислювальній техніці, електротехніці, автомобільній електроніці та інших галузях, причому можливості їх використання постійно розширюються. Висока чутливість і лінійність характеристики датчиків Холла (ДХ) дозволяють використовувати їх для вимірювання слабких магнітних полів, зокрема магнітного поля Землі. ДХ також застосовуються в безколекторних двигунах постійного струму, що відрізняються тим, що комутація струму в їх обмотках здійснюється не за допомогою щіток, а за допомогою електронної схеми.

Разом із технічними застосуваннями, ефект Холла є потужним інструментом при дослідженні фундаментальних властивостей напівпровідників. Температурна залежність ефекту Холла може дати важливу інформацію про ширину забороненої зони напівпровідника, енергію іонізації і механізм розсіювання

носіїв заряду, причому навіть у таких традиційно важких для дослідження матеріалах, як полікристалічні напівпровідники. Напруга Холла визначається через параметри, які можна виміряти:

$$U_H = R_H \frac{IB}{d}, \qquad (14.3)$$

де d – товщина зразка. З цього рівняння видно, що для отримання високої чутливості до змін магнітної індукції ($\gamma = \Delta U_H / \Delta B$) необхідно застосовувати якомога тонші зразки напівпровідників з високими значеннями коефіцієнта Холла і рухливості носіїв заряду. Спочатку застосування тонких плівок для виготовлення ДХ не давало очікуваного поліпшення параметрів з огляду на те, що при цьому унаслідок внеску поверхневих ефектів у механізм розсіювання носіїв заряду відбувалося різке зменшення значень рухливості порівняно з тими ж значеннями для об'ємних зразків. З розвитком технології епітаксійного вирощування тонких досконалих плівок напівпровідників з'явилися умови для виготовлення високочутливих і стабільних ДХ. Для отримання тонких плівок застосовують методи нарощування за допомогою рідкофазної, газотранспортної, вакуумної і молекулярної епітаксій. У даний час для створення плівкових ДХ найбільш широко використовуються епітаксійні плівки арсеніду галію. Поєднання таких чинників, як велика ширина забороненої зони (E_g = 1,7 еВ), високі значення коефіцієнта Холла і рухливості носіїв (μ = 0,85 м^2/В•с), можливість автоепітаксійного вирощування тонких шарів на напівізолюючих підкладках зумовили застосування цього матеріалу для розробки ДХ. Освоєні в промисловості арсенід-галієві ДХ (ХАГ-П) володіють широким робочим діапазоном температур (від –60 °С до +300 °С) і високою чутливістю до магнітного поля (вихідний сигнал при магнітній індукції 0,5 Тл не менше 1 В). Найбільш важливими вимогами, що висуваються до підкладок ДХ, є монокристалічність, хороші ізолюючі властивості, мінімальні мікро- і макронеоднорідності по площі підкладки, близькість коефіцієнтів термічного розширення підкладки і плівки. Датчики ХАГ-П виготовляються вирощуванням епітаксійної плівки товщиною 5-10 мкм на напівізолюючих підкладках GaAs, GaP або InP, причому останній забезпечує мінімальне розузгодження

параметрів ґратки при епітаксії. Проте він характеризується великими мікро- і макронеоднорідностямі розподілу електрофізичних параметрів, тому найбільше використовують для підкладок GaAs. В якості легуючих донорних домішок зазвичай використовують олово, телур, селен або сірку. Конструкція ДХ є прямокутною пластиною з розмірами 4х2 мм, розташованою на гнучкій друкованій платі і поміщеною в металевий корпус із нержавіючої сталі (рис. 14.1).

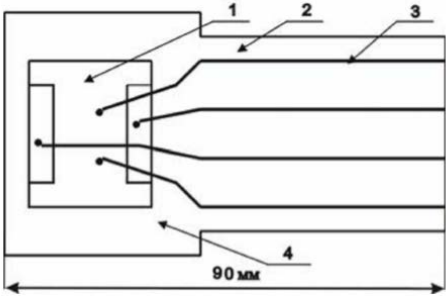


Рис. 14.1. Конструкція плівкового арсенід-галієвого датчика Холла ХАГ-П: 1 – епітаксійна структура; 2 – гнучка друкована плата на основі поліамідно-фторопластової композиції; 3 – провідники; 4 – металевий немагнітний корпус

Для отримання надійних омічних контактів використовують олово, срібло, золото, германій або нікель, а також їх сплави. Срібло утворює легкоплавку евтектику з n-GaAs, має високу тепло- і електропровідність і порівняно повільно дифундує в GaAs, але застосування одного срібла не дає омічних контактів, тому його використовують із добавками металів, що дають n^+-провідність, наприклад 93 % Ag + 7 % Sn. Напилення сплаву Ag-Sn проводиться через металеву маску при вакуумі 10^{-3} Па з подальшим відпалом при температурі 550-600 °С протягом 5-10 хвилин. Застосування виводів у вигляді провідників гнучкої друкованої плати на основі поліамідно-фторопластової композиції (індекс 3 на рис. 6) дозволяє підвищити міцність і надійність конструкції і зменшити механічні напруги, що приводять до тимчасових дрейфів параметрів ДХ. Важливою операцією при виготовленні ДХ є зниження (доведення) залишкової напруги U_0, тобто напруги на

холлівських виводах при відсутності магнітного поля. Причиною виникнення цього ефекту може служити як несиметричне розташування холлівських контактів, так і спотворення еквіпотенціальних поверхонь через локальні неоднорідності напівпровідникової плівки. Спочатку операція зниження U_0 у кристалічних ДХ проводилася вручну, шляхом зміни геометрії пластини за допомогою абразивних матеріалів. У даний час операція зниження U_0 механізована і здійснюється локальним випалюванням напівпровідникової плівки в області холлівських контактів сфокусованим лазерним променем. Герметизація проводиться полімеризацією компаунда ЕП514 на основі епоксидної смоли Д-20 в камері тепла при T=140 °С протягом 4 годин. Разом із GaAs арсенід індію також є традиційним матеріалом для виготовлення плівкових ДХ. Гетероепітаксійні плівки InAs одержують в основному методами рідкофазної і газофазної епітаксій у хлоридно-гідридній системі. Як підкладки використовують напівізолюючий GaAs з питомим опором $\rho = 10^7$ Ом•см при Т=300 К. Рухливість носіїв заряду в плівці InAs, вирощеній газофазною епітаксією, має значення в діапазоні 13200-17600 см^2/В•с для товщини плівок 7-18 мкм, що забезпечує високу магнітну чутливість ДХ. Вихідний сигнал арсенід-індієвих ДХ має значення приблизно 0,5 В при індукції 0,6 Тл, причому чутливість датчиків монотонно підвищується із зменшенням товщини плівки згідно з формулою (14.3).

Проте поблизу підкладки хід залежності змінюється і U_H датчиків різко зменшується при подальшому зменшенні товщини плівки. Значення чутливості не змінюється в інтервалі товщини 6-10 мкм, але швидко падає зі зменшенням товщини плівки до 1-2 мкм, що свідчить про роль перехідного шару, який виникає поблизу межі «епітаксійна плівка-підкладка», зважаючи на невідповідність параметрів ґратки. Тому для правильного конструювання датчиків необхідно знати не тільки електрофізичні параметри плівки, але і оптимальне значення її товщини. За магнітною чутливостю арсенід-індієві ДХ перевершують германієві, але поступаються арсенід-галієвим. Проте, незважаючи на досить високу чутливість і низькі значення залишкової напруги U_0 (≈±0,1 мВ), арсенід-індієві ДХ не знайшли широкого застосування, зважаючи на складність отримання

високої однорідності вирощуваних плівок, що приводить до нестабільності параметрів. Широке технічне використання явища надпровідності висунуло проблему вимірювання сильних магнітних полів (до 10 Тл) при наднизьких температурах. Для створення ДХ, працездатних при таких температурах, необхідно використовувати напівпровідники з вузькою забороненою зоною. Використання епітаксійної технології отримання тонких шарів дозволило одержувати плівки антимоніду індію (E_g=0,1еВ) з високою однорідністю на напівізолюючих підкладках з GaAs.

14.3. Газові сенсори

Тонкоплівкові напівпровідникові металооксидні газові сенсори, принцип дії яких полягає у зміні провідності ряду широкозонних напівпровідників (ZnO, SnO_2, In_2O_3 та ін.) за наявності різних газів, знаходять широке застосування в газоаналітичних приладах. Конструкція пропонованого напівпровідникового металооксидного сенсора наведена на рис. 14.2.

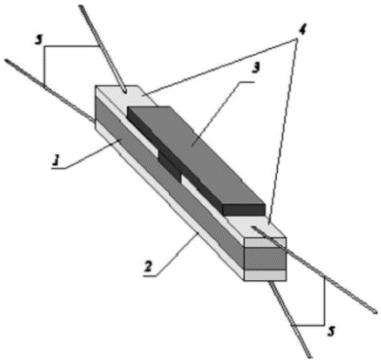


Рис. 14.2. Конструкція металоксидного напівпровідникового сенсора: 1 – сапфірова підкладка; 2 – тонкоплівковий платиновий нагрівач; 3 – газочутливий шар; 4 – електроди; 5 – дротяні виводи. Виконаний на підкладці 1 із сапфіра розміром 0,2×0,5×2 мм

На одній стороні підкладки розташовано тонкоплівковий платиновий нагрівник 2, а на іншій – газочутливий шар 3 та

електроди 4. Виводи сенсора 5 зроблено із платинового дроту Ø30 мкм. Сенсор кріпиться за дротяні виводи таким чином, що підкладка знаходиться в підвішеному стані і розсіювання тепла здійснюються за рахунок теплообміну з повітрям та корпусом датчика через дротяні виводи. На основі описаної конструкції були розроблені датчики вуглеводнів, гідридних газів (H_2S, PH_3, AsH_3), етанолу, водню та ін. У цих сенсорах газочутливим шаром є тонкі плівки на основі ZnO і SnO_2, сформовані методом магнетронного реактивного розпилення. Формування на поверхні тонкоплівкового газочутливого шару острівкових плівок різних каталізаторів дозволяє підвищити селективність сенсора до деяких компонентів і значно зменшити його робочу температуру. Так, формування на поверхні тонкоплівкового газочутливого шару на основі SnO_2 острівкової плівки золота дозволило понизити робочу температуру датчика етанолу з 650 К до 550 К і забезпечити високу селективність до етанолу в присутності ацетону.

14.4. Плівкові датчики температури

Точність, швидкодія, стабільність, довговічність, надійність та економічність – це ключові характеристики, якими оперують на сучасному ринку датчиків, у тому числі датчиків температури. Платинові датчики температури, які в останній час набули значного поширення, мають оптимальне поєднання вищеперерахованих характеристик. Висока чистота, хімічна стійкість і фізичні властивості платини роблять її ідеальним матеріалом для вимірювального термоопору.

Тонкоплівкові платинові датчики температури являють собою плівкові резистори у формі меандру, виконані з платини. Виготовлення платинових датчиків температури практично повністю автоматизоване. Спочатку у високому вакуумі на керамічну підкладку напилюють платинову плівку до заданого поверхневого опору і матеріали для контактних площадок. Потім методом фотолітографії отримують рисунок контактних площадок і платинового меандру. Опір резистора залежить від відношення довжини резистивної доріжки до її ширини. Це відношення повинно бути чітко визначеним і мати високу

точність. Тонкоплівковий резистор, який утворився, являє собою термочутливий елемент, з якого виготовляється датчик. Опір резистора змінюється із зміною температури строго у відповідності з температурною характеристикою і таким чином повідомляє про температуру середовища, в якій знаходиться датчик.

Тонкоплівкові платинові датчики температури завдяки особливим властивостям платини мають такі переваги порівняно з термісторами, напівпровідниковими термодатчиками і термопарами:

- Висока точність (наприклад, похибка датчика класу точності 1/3В при 0 °С складає ± 0.1 °С);
- Майже лінійна залежність опору від температури;
- Висока чутливість;
- Широкий діапазон вимірюваних температур – 196…1000 °С;
- Висока довговічність, надійність і довготривала стабільність;
- Взаємозамінність датчиків.

Тонкоплівкові датчики температури виготовляються у вигляді компонентів із дротяними виводами, у корпусах для поверхневого монтажу, а також датчики температури в спеціальних корпусах.

Датчики температури з дротяними виводами. Випускаються 4 типи платинових датчиків температури з дротяними виводами для роботи в діапазонах температур C, L, M і H.

Діапазон C – це діапазон кріогенних температур: –196…500 °С. Номінальний опір датчиків цього типу 100 або 1000 Ом. ТКО=1,385 град$^{-1}$. Виводи для цього типу датчиків виконані з AuPd- або AgPd-дроту. Тонкоплівкові датчики мають більш високу вібростійкість порівняно з дротяними датчиками і стійкіші до циклічної зміни температури. У них відсутнє явище гістерезису.

Діапазон L – це діапазон низьких температур: –50…400 °С. Номінальний опір датчиків цього типу 100, 500 або 1000 Ом. ТКО=1,385 град$^{-1}$. Виводи для цього типу датчиків виконані з AgPd-дроту. Характеризуються довготривалою стабільністю, високою точністю і компактністю.

Діапазон М – це діапазон середніх температур:–70…600 °С. Номінальний опір датчиків цього типу 100, 500, 1000 або 10000 Ом. ТКО=1,385 і 1,375 град$^{-1}$. Для виводів цього типу датчиків використовується дріт з AuPd-сплаву або нікелевий дріт із платиновою оболонкою. Виводи також можуть бути у вигляді стрічкових виводів із прямокутним перерізом. Довжина виводів – до 210 мм. Стрічкові виводи зручніші в процесі монтажу. Характеризуються довготривалою стабільністю, високою точністю і компактністю.

Діапазон Н – це діапазон високих температур: –70…1000 °С. Номінальний опір датчиків цього типу 100, 200 або 1000 Ом. ТКО=1,385 і 1,377 град$^{-1}$. Виводи цього типу датчиків виконані з Pt-, PtNiCr-, PtRh-дроту. Характеризуються високою точністю і довготривалою стабільністю.

Датчики температури в корпусах для поверхневого монтажу. Діапазон вимірюваних температур: –50…150 °С. Номінальний опір датчиків цього типу 100, 500, 1000 або 10000 Ом. ТКО=1,385 град$^{-1}$. Спектр застосування – від компенсації температурно-чутливої електроніки до безпосереднього вимірювання у високотемпературному середовищі.

Платинові датчики температури в корпусах для поверхневого монтажу характеризуються нормованим сигналом, взаємозамінні та володіють високою стабільністю і точністю. Датчики температури в корпусах для поверхневого монтажу розроблені для автоматичного встановлення на друковані плати.

Датчики температури в спеціальних корпусах. Для застосування в автомобільній, авіаційній, військовій та інших галузях промисловості потрібні датчики температури в спеціальних корпусах. Вимірюваний діапазон температур – 70…1000°С. Номінальний опір датчиків цього типу 100, 200, 500 і 1000 Ом. ТКО = 1,3850 і 1,3770 град$^{-1}$.

Для різних умов застосування тонкоплівкові платинові датчики поміщаються в керамічні або пластмасові корпуси, а також вони можуть поміщатися в металеву гільзу. Потім датчики розташовуються на друкованій платі або вмонтовуються в спеціальний корпус якого-небудь пристрою. У співпраці із споживачами або за конкретним завданням розробників

апаратури, механізмів та іншої техніки проектуються і виготовляються нові датчики, які вимірюють температуру в строго визначених, індивідуальних для даного споживача умовах. При цьому створюються готові модулі, які споживач може вмонтовувати з мінімальними технологічними витратами. Час і виробничі витрати, пов'язані з корпусуванням датчиків, у цьому випадку значно знижуються або виключаються. Це платинові температурні датчики, що мають багатофункціональну будову. Вони складаються як мінімум з двох шарів, які інтегровані в один елемент. У відповідних галузях застосування вони виконують завдання, які не завжди пов'язані з безпосереднім вимірюванням температури (наприклад визначення маси і якості повітря в приміщеннях з кондиціонуванням, біологічний сенсор та ін.).

Галузі застосування платинових датчиків температури. Платинові тонкоплівкові датчики температури застосовуються в устаткуванні, пристроях або апаратурі, будучи встановленими на друковану плату. Разом із вимірюванням температури датчики використовуються також для термокомпенсації окремих компонентів або всієї плати. Датчики температури знаходять все більше застосування в побутовій техніці. З ростом застосування електронного управління в більшості приладів платинові датчики температури стають серйозним конкурентом електромеханічним регуляторам, а також NTC-термісторам. У високотемпературній області (600…900 °С) платинові датчики служать для контролю температури в різних печах і технологічному устаткуванні. У цьому діапазоні температур платинові датчики поза конкуренцією. У низькотемпературній області (до 250 °С) платинові датчики все більше застосовуються для електронного стеження і регулювання температури в печах для випічки і приготування їжі. Швидке й одночасно високоточне визначення температури є важливою характеристикою при розробці і випробуванні медичних препаратів і при лікуванні хворих. Типовими прикладами застосування платинових датчиків температури в цій галузі є медична техніка, системи діалізу, інкубатори, центрифуги, газові хроматографи, устаткування для наркозу, а також прилади діагностики й аналізу. Для датчиків у спеціальних корпусах конструктивними заходами досягнута

надзвичайно низька похибка, зумовлена тепловідводом. Тому вони переважно застосовуються в термометрах для теплолічильників, що визначають вартість витрат на опалювання. Коректна система вимірювання температур дозволяє виробникам економити енергію, а для кінцевих споживачів забезпечує надійні дані для розрахунку витрат на опалювання. У цьому секторі ринку високоомні платинові датчики температури знаходять все більше застосування. Широко застосовуються платинові тонкоплівкові датчики температури в автомобілебудуванні. У низькотемпературній області датчики фірми HST вимірюють температуру масла і температуру охолоджуючої рідини автомобіля. Спеціальні датчики визначають стан масла. Це дозволяє встановити точний час заміни відпрацьованого масла, що, з одного боку, забезпечує зниження навантаження на навколишнє середовище, з іншого – забезпечує власнику зниження витрат на експлуатацію автомобіля. Широко використовуються платинові датчики температури для бортових кондиціонерів, що забезпечують комфортні умови водію. У високотемпературній області завдяки надзвичайно високій термічній стабільності платинові тонкоплівкові датчики температури придатні для вимірювання температури вихлопних газів у дизельних двигунах. Розташований безпосередньо за каталізатором спеціальний датчик контролює оптимальний режим роботи каталізатора. Для сучасних каталізаторів це приблизно 950 °C. При відхиленні від оптимальних умов роботи датчик повідомляє про це системі, що управляє, яка регулює режим роботи двигуна. Таким чином, датчик, контролюючий температуру вихлопних газів, з одного боку, захищає каталізатор від перегрівання, з іншого – знижує викид шкідливих речовин від роботи дизельного двигуна. Оптимізація споживання палива і зменшення викиду шкідливих речовин визначається складом паливно-повітряної суміші у всмоктуючому тракті двигунів внутрішнього згорання. При встановленні оптимального складу суміші вже більше 15 років використовується принцип вимірювання маси повітря з використанням відповідних датчиків. Ці датчики відрізняються високою точністю, швидким спрацьовуванням на зміну маси повітря і хорошою механічною міцністю. Датчик-мікробридж для вимірювання повітряних

потоків відрізняється надзвичайно швидким часом спрацьовування і високою механіко-термічною стабільністю.

Контрольні завдання

1. Надати загальні характеристики плівкових датчиків.
2. Описати основні параметри датчиків.
3. Описати конструкцію та принцип роботи тензорезистивних датчиків.
4. Охарактеризувати матеріали для виготовлення тензорезистивних датчиків.
5. Описати конструкцію та принцип роботи датчиків температури.
6. Охарактеризувати матеріали для виготовлення датчиків температури.
7. Описати конструкцію та принцип роботи газових сенсорів.
8. Охарактеризувати матеріали для виготовлення газових сенсорів.

15. Тонкоплівкові сонячні елементи

15.1. Поняття про сонячні елементи та їх переваги

Уперше фотовольтаїчний ефект було відкрито в електролітичній комірці Едмондом Беккерелем у 1839 р.

Перші експерименти із твердотільними фотоелектричними елементами на основі селену проводилися Адамсом і Деєм у Лондоні в 1876 р.

У 1921 р. Ейнштейн удостоєний Нобелівської премії з фізики за роботу над фотоефектом.

У 1954 р. Bell Labs оголошує про винахід першого практичного кремнієвого сонячного елемента. Незабаром їх показують на зборах Національної академії наук. Ці елементи мали ефективность приблизно 6 %. "Нью-Йорк Таймс" спрогнозував, що сонячні батареї врешті-решт будуть джерелом "безмежної енергії сонця".

У 1960 р. Hoffman Electronics створив сонячну батарею з ефективністю14 %.

Сьогодні широко застосовуються сонячні батареї на основі кремнію. Кремній – непрямозонний напівпровідник, тому для досягнення достатнього поглинання потрібен відносно товстий шар матеріалу. Використання прямозонних напівпровідників з великим коефіцієнтом поглинання дає змогу виготовляти тонкоплівкові СЕ. Були розроблені перспективні сонячні батареї на основі CdTe, GaAs та $CuInS_2$. Однак ці матеріали містять токсичні елементи. Крім того, індій та галій дорогі. Як альтернативний матеріал, що містить лише екологічно чисті та дешеві елементи, з'явилася складна сполука Cu_2ZnSnS_4 (CZTS). Останніми роками були проведені широкі дослідження сонячних батарей на основі тонких плівок CZTS і досягнуто ефективності 12,6 %. Проте цієї ефективності недостатньо для широкомасштабного промислового розвитку сонячних батарей на основі CZTS.

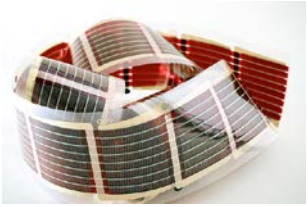
Тому зараз багато уваги науковці приділяють розробці органічних та гібридних сонячних елементів.

Різні типи сонячних елементів:

1. Неорганічні

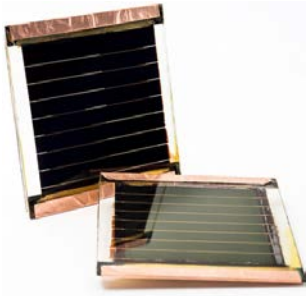
- Висока продуктивність
- Висока стійкість
- Крихкі
- Висока вартість

2. Органічні



- Дешеві
- Гнучкі
- Невисока продуктивність
- Невисока стабільність

3. Гібридні



- Дешеві
- Висока продуктивність
- Не дуже гнучкі
- Нестабільні

15.2. Технологія виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів

Серед неорганічних тонкоплівкових сонячних елементів найбільшого практичного використання знайшли сонячні елементи на основі гетероструктур n-CdS/p-CdTe.

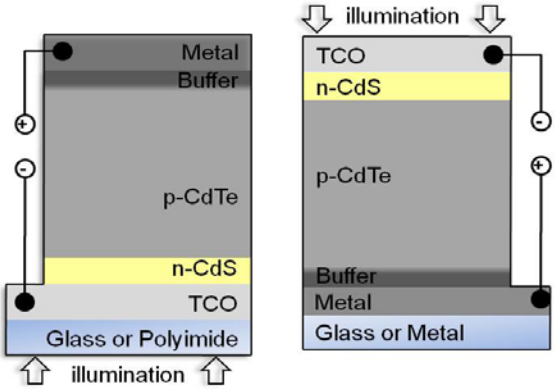


Рис. 15.1. Схематичний переріз тонкоплівкових сонячних елементів CdS / CdTe з інвертною конфігурацією (ліворуч) та класичною конфігурацією (праворуч)

Тонкоплівковий сонячний елемент на основі CdTe являє собою багатошаровий пристрій з гетеропереходами CdS (n-типу) і CdTe (p-тип). На рис. 15.1 зображено схематично поперечний переріз такого пристрою у двох конфігураціях: інвертній і класичній. Тип конфігурації залежить від порядку нанесення шарів. В інвертній конфігурації нанесення шарів починається з прозорого контакту (TCO) і завершується непрозорим металевим контактом. У такій конфігурації світло повино потрапляти в сонячний елемент через підкладку, яка повинна бути прозорою. Тому перший шар TCO наносять на скло або полімер.

Перший сонячний елемент CdS/CdTe, вирощений у такій конфігурації, був представлений Адірович та ін. в 1969 р. з ефективністю перетворення майже 1 %.

Порядок нанесення шарів важливий, оскільки корисні, а також небажані хімічні реакції і процеси дифузії між шарами або уникаються або стимулюються в залежності від порядку нанесення. Зазвичай взаємна дифузія між CdS і CdTe деякою мірою корисна.

Дифузія металу в CdTe проблематична. З цих та інших причин усі високоефективні сонячні елементи і модулі з CdTe вирощуються в інвертній конфігурації, що означає, що світло повинне проникати в структуру сонячного елемента через підкладку. Ось чому з сучасною технологією тонкоплівкові сонячні елементи CdTe можна вирощувати тільки на прозорих підкладках.

Світло, яке потрапляє в структуру сонячного елемента через підкладку, повино проходити через прозорий провідний фронтальний контакт (ТСО) і CdS n-типу доти доки воно не буде поглинуте поглиначем CdTe p-типу.

Оскільки поділ носіїв заряду відбувається ефективно тільки в області p-типу, то фотони, поглинуті на фронтальному контакті або в області CdS n-типу не впливають на фотострум і рекомбінують. Для досягнення високої ефективності перетворення важливо мінімізувати такі втрати.

Створення сонячних елементів CdTe починається з нанесення фронтального контакту на основі прозорого провідного оксиду (ТСО) (рис 15.1). Цей шар ТСО зазвичай вирощують напиленням або іншим методом осадження тонких плівок. Переходи, що утворюють активні шари CdS і CdTe, часто вирощуються з використанням одного і того ж методу осадження, наприклад сублімації в закритому просторі, випаровування у високому вакуумі, розпилення або електроосадження. Отримані шари, які складаються з ТСО/CdS/CdTe, відпалюються в середовищі хлору, що зазвичай називається «обробкою» або «обробкою $CdCl_2$». Відпал покращує властивості переходу CdS/CdTe, а також структурні та електронні властивості поглинача CdTe.

Останній крок – це формування тилового контакту. Для формування тилового контакту з низьким опором застосовується хімічне травлення. Використовуються травники, які травлять Cd і утворюють поверхню з високим вмістом Te. Цей крок

необхідний для формування високої концентрації легуючої домішки р-типу, яка потрібна для обмеження області переходу метал/CdTe до прийнятного розміру (кілька нм). Для утворення p^{++}-шару використовують, наприклад, $CuTe_x$.

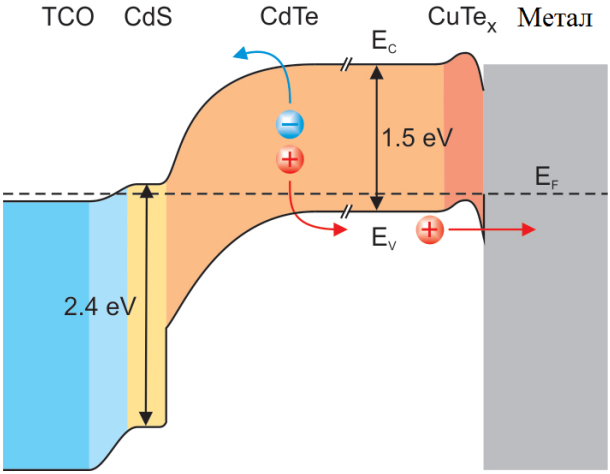


Рис. 15.2. Зонна енергетична діаграма тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe

На енергетичній діаграмі (рис. 15.2) видно відсутність розриву зони провідності на межі CdS/CdTe. Це вказує на можливість поліпшення цього переходу. Передбачається, що невеликий розрив ($\leq$ 0,1 еВ) у зоні провідності на межі поділу CdS/CdTe може бути корисний, тому краще підійде альтернативний матеріал із трохи нижчою роботою виходу. Однак досі експериментально таке поліпшення не було реалізовано.

Більший потенціал для підвищення ефективності сонячних елементів CdS/CdTe пов'язаний із втратами на поглинання в області CdS n-типу. CdS є прямозонний напівпровідник із шириною забороненої зони 2,4 еВ, що призводить до значних втрат поглинання в синій частині спектра. Зменшуючи товщину шару CdS, буде зменшено паразитне поглинання світла в синій області спектра, але при цьому відбувається значне зниження ефективності перетворення сонячної енергії. Пошук

альтернативного матеріалу по заміні CdS n-типу в основному спрямовані на зменшення втрат на поглинання.

Найбільший потенціал збільшення ефективності перетворення сонячних елементів CdS/CdTe полягає у великій різниці між шириною забороненої зони поглинача (1,5 еВ) і напругою холостого ходу пристрою (максимум 0,86 В). Ця різниця в 0,64 В пояснюється недостатнім рівнем легування полікристалічного CdTe p-типу (або високою густиною дефектів). Ще одна складність, яка виникає через низьке легування полікристалічного CdTe, – це формування омічного зворотного контакту. Високі концентрації легування, які зазвичай використовуються для формування контакту з низьким опором, не можуть бути досягнуті з полікристалічним CdTe. Тому тиловий контакт зазвичай формується шляхом введення тонкого буферного p^+-шару, що забезпечує тунелювання носіїв заряду. Однак такі шари можуть викликати проблеми зі стабільністю, якщо відбувається дифузія в CdTe або хімічні реакції з CdTe.

Безперервний ріст ефективності і стабільності органічних об'ємно-гетероструктурних (ОГ) сонячних елементів, виготовлених із розчинів, робить їх привабливими для широкого практичного використання. Активний шар органічних ОГ сонячних елементів складається з наноструктурованої суміші матеріалів з електронно-донорними та електронно-акцепторними властивостями.

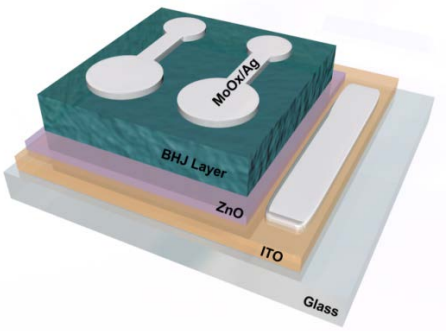


Рис. 15.3. Схема органічного сонячного елемента

Органічні сонячні елементи виготовляють на скляних підкладках (рис 15.3). Як фронтальний контакт використовують прозорий провідний оксид (ITO, SnO_2:F), наспупний шар – селективний контакт для електронів (як правило, ZnO). Як поглинач використовують суміш двох органічних матеріалів із різним типом провідності, які формують гетероперехід. Наступним шаром є селективний контакт для дірок (MoO_x), а як тиловий контакт використовують срібло або золото.

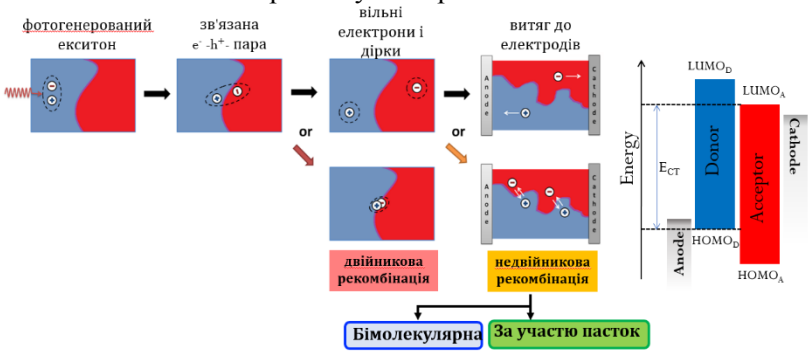


Рис. 15.4. Розділення фотогенерованих носіїв заряду в органічних напівпровідниках

Розглянемо принцип роботи органічних сонячних елементів на основі BHJ (рис. 15.4). Органічні напівпровідники мають малу діелектричну проникність на відміну від своїх неорганічних аналогів (майже 3). Таким чином, у результаті фотозбудження замість вільних носіїв заряду утворюються екситони (зв'язані електрон та дірка). Екситони можуть бути розподілені у вільні носії заряду на межі поділу гетеропереходу між органічними напівпровідниками n- та p-типу провідності. Оскільки екситон може дифундувати лише на короткі відстані (близько 10 нм) перш ніж вони рекомбінують, тому має бути тривимірна нанорозмірна донорно-акцепторна суміш (BHJ). Генерація вільних носіїв заряду завжди супроводжується двійниковою рекомбінацією, коли електрони та дірки з одного і того ж екситону рекомбінують. Після утворення вільного електрона та дірки вони можуть рухатися через акцепторні та донорні мережі до відповідних електродів. Збиранню вільних

носіїв заряду заважає не двійникова рекомбінація, яка має два різні механізми: бімолекулярна (рекомбінація зона-зона) та рекомбінація через пастки або рекомбінація ШРХ через локалізовані енергетичні рівні в забороненій зоні. Складна динаміка генерації-рекомбінації в органічних сонячних елементах визначає їх ефективність.

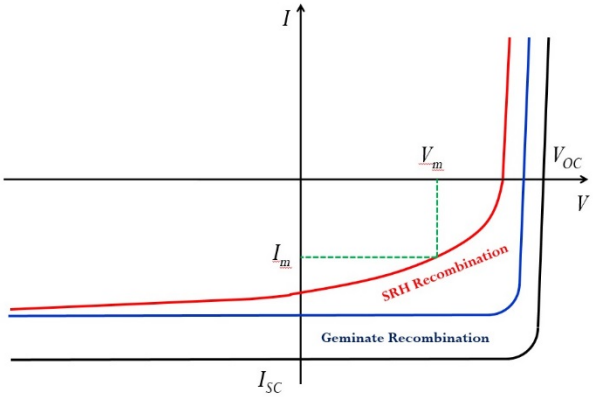


Рис. 15.5. ВАХ органічного сонячного елемента: чорна – відсутня рекомбінація, синя – вплив двійникової рекомбінації, 3 – вплив рекомбінації ШРХ

Гібридні органічні/неорганічні гетеропереходи поєднують переваги обох органічних та неорганічних напівпровідників шляхом унікальної комбінації високоякісних властивостей неорганічних матеріалів із простою технологією нанесення гнучких плівок органічних напівпровідників. Виготовлення органічних/неорганічних гібридних гетеропереходів відкриває можливості для розвитку нового класу напівпровідникових приладів, які дуже перспективні для застосування в дешевій гнучкій електроніці, оптоелектроніці й фотовольтаїці.

Конструкція гібридного сонячного елемента представлена на рис. 15.6, а також кристалічна структура гібридного матеріалу (перовскіту).

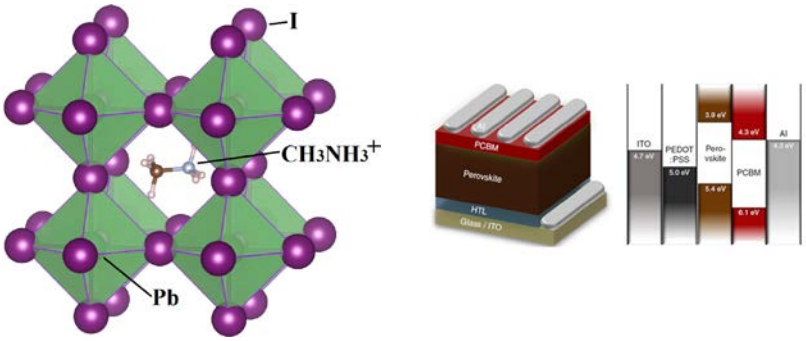


Рис. 15.6. Схема гібридного сонячного елемента

На відміну від органічних напівпровідників, перовскіти мають велику діелектричну проникність (більше 30). Тому в цих матеріалах генеруються вільні електрон-діркові пари (відсутня двійникова рекомбінація, рис. 15.7).

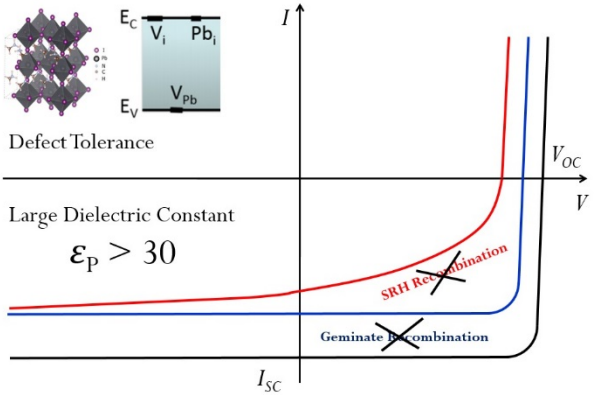


Рис. 15.7. ВАХ гібридного сонячного елемента

Також, на відміну від органічних матеріалів, у перовскітах відсутні глибокі рекомбінаційні рівні, через які могла б відбуватися рекомбінація (відсутня рекомбінація ШРХ). Тому такі сонячні елементи володіють ефективністю більше 25 %.

Однак на даний час перовскітні сонячні елементи володіють дуже низькою стабільністю. Вони деградують навіть у надвисокому вакуумі. Основною причиною їх деградації є руйнування органічної підгратки метиламіну при поглинанні квантів електромагнітного випромінювання з енергією більше ширини забороненої зони перовскіту. Тому на даний час кращі

світові лабораторії працюють над підвищенням стабільності перовскітних сонячних елементів.

15.3. Принцип дії сонячного елемента

Найважливішою характеристикою сонячного елемента, яка визначає його придатність для практичного використання, є вольт-амперна характеристика (ВАХ). ВАХ описує закономірність протікання струму I у зовнішньому колі фотоперетворювача від напруги на ньому U і виражається графічною залежністю $I = f(U)$. Розрізняють ВАХ неосвітленого (затемненого) й освітленого сонячного елемента (рис.15.8, а), та навантажувальну ВАХ (рис.15.8, б).

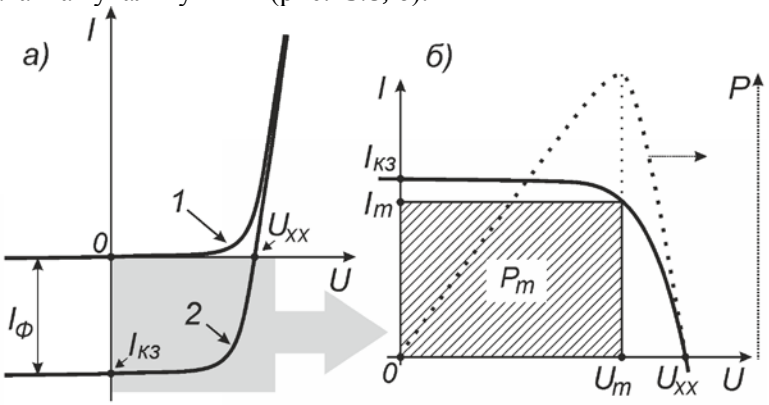


Рис.15.8. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента:
а) 1 – темнова, 2 – світлова; б) навантажувальна

Навантажувальна ВАХ є графічним відображенням четвертого квадранта повної ВАХ. Темнова ВАХ сонячного елемента тотожна залежностям $I = f(U)$ діодів і описується виразом:

$$I_d = I_0\left(\exp\left(\frac{qU}{nkT}\right)-1\right), \qquad (15.1)$$

де I_0 – зворотний струм насичення; q – заряд електрона; n – коефіцієнт неідеальності ВАХ; T – температура. ВАХ освітленого сонячного елемента відрізняється від ВАХ напівпровідникового

діода появою складової $I_Ф$ – фотоструму, який генерує фотоперетворювач під дією світла. Частина струму $I_Ф$ протікає крізь діод (I_d), а інша частина (I) – через зовнішнє коло з навантаженням R_H (рис.15.9).

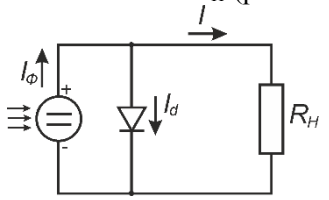


Рис.15.9. Модель ідеального сонячного елемента ($I = I_Ф – I_d$)

Аналітичний вираз для світлової ВАХ:

$$I = I_Ф - I_0\left(\exp\left(\frac{qU}{nkT}\right)-1\right). \qquad (15.2)$$

За відсутності зовнішнього кола ($R_H \to \infty$) генерований фотострум протікає через діод $I_Ф = I_d$. У режимі короткого замикання ($R_H = 0$) струм у зовнішньому колі $I = I_Ф = I_{КЗ}$.

Електричними параметрами ВАХ, які характеризують сонячний елемент при освітленні (рис.15.8, б), є: напруга холостого ходу U_{XX} при розімкненому зовнішньому колі; струм короткого замикання $I_{КЗ}$ при опорі зовнішнього кола $R = 0$; струм I_m у режимі максимальної вихідної потужності P_m; напруга U_m у режимі максимальної вихідної потужності P_m. Потужність $P_m = I_m \cdot U_m$ відповідає максимальній площі прямокутника у координатах $I = f(U)$, який можна вписати у четвертий квадрант ВАХ. Для точного визначення координат I_m *і* U_m будують графік залежності потужності від напруги $P = f(U)$ (рис.15.8, б). Точка перетину перпендикуляра до осі напруг з кривою ВАХ указує координати I_m *і* U_m.

Важливий параметр, який характеризує якість сонячного елемента, – коефіцієнт заповнення ВАХ *FF*. Він визначається виразом

$$FF = \frac{I_m U_m}{I_{КЗ} U_{XX}}, \qquad (15.3)$$

і вказує ступінь наближення ВАХ до прямокутного вигляду.

За відомої максимальної вихідної потужності P_m сонячного елемента і при питомій потужності сонячного випромінювання P_S коефіцієнт корисної дії η (ККД) дорівнює:

$$\eta = \frac{I_m U_m}{P_S} = FF \cdot \frac{I_{K3} U_{XX}}{P_S}. \qquad (15.4)$$

Для промислових кремнієвих фотоперетворювачів, як правило, вказують температурні коефіцієнти зміни електричних параметрів P_m, I_m і U_m (іноді також I_{K3} і U_{XX}), оскільки в процесі експлуатації під дією сонячного випромінювання елементи можуть суттєво нагріватися. Температурні коефіцієнти визначаються відсотком зміни величини струму або напруги при нагріванні на один градус.

Контрольні завдання

1. Описати конструкція та принцип роботи сонячних елементів.
2. Охарактеризувати матеріали для виготовлення сонячних елементів.
3. Зобразити і пояснити еквівалентні схеми сонячного елемента.
4. Вивести вираз для освітленої ВАХ сонячного елемента на основі ідеальної еквівалентної схеми.
5. Визначити основні фотоелектричні параметри з ВАХ освітленого сонячного елемента.

Список рекомендованої літератури

1. Пасынков В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. М.: Высш. шк., 1986. 368 с.
2. Пасынков В.В. Полупроводниковые приборы / Пасынков В.В., Чиркин Л.К., Шинков А.Д. М.: Высш. шк., 1981. 431 с.
3. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.:Сов.радио, 1979. 232 с.
4. Стриха В.І. Контактные явления в полупроводниках. К.:Высш. шк., 1982. 224 с.
5. Зи. С. Физика полупроводниковых приборов. Ч 1. М.:Мир, 1984. 456 с.
6. Зи. С. Физика полупроводниковых приборов. Ч 2. М.:Мир, 1984. 456 с.
7. Ференрух А. Бьюб Р. Солнечные елементы: Теория и експеримент. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.
8. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. М.: Наука, 1977.
9. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высш. шк., 1977. 448 с.
10. Шалимова К.В. Физики полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.

Навчальне видання

ТОНКОПЛІВКОВА ЕЛЕКТРОНІКА

Навчальний посібник

Укладачі: **Солован** М.М., **Мостовий** А.І.

Відповідальний за випуск – ***Солован М.М.***
Літературний редактор – ***Лупул О.В.***
Технічне редагування та дизайн обкладинки – ***Цибуляк В.Д.***

Підписано до друку 10.06.2021. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк різографічний. Ум.-друк. арк. 7,0.
Обл.-вид. арк. 7,5. Тираж 50. Зам. Н-058.
Видавництво та друкарня Чернівецького національного університету
58002, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2
e-mail: ruta@chnu.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №981 від 08.04.2002