

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4 — 1971

УДК 539.26.669

Л. Н. НЕВЗОРОВА, В. Е. ЮРАСОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЫЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ InSb, GaAs и GaSb

В работе исследуется пространственное распределение вещества, распыленного из монокристаллов соединений $A^{III}B^V$, а также его зависимость от времени распыления, энергии и массы бомбардирующих ионов, угла падения ионов на мишень.

Ионная бомбардировка осуществляется ионами Ne^+ , Kr^+ и He^+ с энергией от 0,5 до 20 кэВ.

Исследование распыления монокристаллов сложных соединений, в частности монокристаллов соединений $A^{III}B^V$, представляет большой интерес не только с точки зрения особенностей распространения в них энергии и импульса соударяющихся частиц, а также для выявления влияния поверхностного слоя на процесс распыления. Соединения $A^{III}B^V$ обладают структурой сфалерита с ярко выраженной направленностью химической связи (связь смешанная, ионно-ковалентная), что приводит к полярности ряда направлений и плоскостей. Наиболее интересными полярными плоскостями являются плоскости $A(III)$ и $B(III)$. Экспериментально установленное различие свойств этих плоскостей (например, при химическом травлении [1], окислении [2], термическом разложении [3] и др.) объясняют различным перераспределением поверхностных атомов и различием их энергии связи [4, 5, 6].

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные относительно направлений вылета распыленных частиц из монокристаллов двойных соединений $A^{III}B^V$ неоднозначны. Так, в [7, 8] преимущественное распыление монокристаллов $A^{III}B^V$ наблюдалось в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, в [9] — в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 114 \rangle$. В работе [10] в направлениях плотной упаковки $\langle 110 \rangle$ наблюдались светлые пятна осадка, объясняемые авторами минимальным распылением в этих направлениях. Исследование распыления полярных граней $A(111)$ и $B(111)$ монокристаллов соединений $A^{III}B^V$ [8] не показало существенного различия в картинах пятен с этих граней, в [12] установлено различие указанных картин. Противоречивость данных работ [7, 8, 9, 10], возможно, объясняется неоднозначностью условий распыления и отжига, создаваемых в полупроводниковых кристаллах ионной бомбардировкой. Температура отжига в полупроводниках, как известно [7, 11], является функцией энергии, массы и дозы бомбардирующих ионов. Кроме того, такие факторы, как точ-

ность выведения грани, степень ее чистоты и другие особенно важны при работе с полярными гранями.

В настоящей работе исследовалось пространственное распределение вещества, распыленного из монокристаллов соединений $A^{III}B^V$: InSb, GaAs и GaSb и его зависимость от времени распыления, энергии и массы бомбардирующих ионов, угла их падения на мишень.

Методика эксперимента. Распыление соединений $A^{III}B^V$ исследовалось для сферических монокристаллов и дендритов с полярными гранями $A(III)$ и $B(III)$. Распыление дендритов соединений $A^{III}B^V$ сравнивалось с распылением дендритов Ge и Si. Кроме того, исследовалось распыление граней $\{100\}$ монокристаллов InSb и GaAs.

Ионная бомбардировка образцов осуществлялась ионами Ne^+ , Kr^+ , Xe^+ с энергией от 0,5 до 20 кэВ при плотностях ионного тока от 1 до 5 $ма/см^2$ в установке с газоразрядной трубкой в режиме дугового разряда и в установке с ионным источником [9, 13]. Распыленное вещество улавливалось на коллекторы из стекла, слюды, меди и дюрала. Температура коллекторов в зависимости от условий распыления была от 50 до 250°C. Давление остаточных газов в установках $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. (в газоразрядной трубке) и $1-3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. (в установке с ионным источником); температура образцов была не ниже 400°C, что достаточно для отжига нарушений в полупроводниках $A^{III}B^V$, создаваемых в процессе ионной бомбардировки.

Полученные результаты. При распылении сферических монокристаллов соединений GaAs и GaSb на сферическом коллекторе образовывался осадок в виде дискретных пятен, подобный полученному в [12] для InSb. Наблюдались четкие шестиугольные пятна с центрами в направлениях $\langle 111 \rangle$. Края шестиугольников отстояли от $\langle 111 \rangle$ на 28—30° и были близки к направлениям $\langle 110 \rangle$ и $\langle 114 \rangle$. Кроме того, были видны пятна в направлениях $\langle 100 \rangle$ и вблизи $\langle 111 \rangle$.

Характерно, что при дли-

ских монокристаллов происходила их огранка. Более всего распылялись плоскости $\{111\}$ и $\{100\}$, менее всего — $\{110\}$.

В том случае, когда температура образца была ~300°C, наблюдалась постепенная аморфизация и изменение блеска вначале $\{111\}$, а затем $\{100\}$ граней. Плоскости $\{110\}$ в условиях нашего опыта оставались все время ненарушенными и имели металлический блеск (рис. 1). Этот результат может быть объяснен различной «прозрачностью» указанных граней.

Зависимость углового распределения распыленных частиц от вида распыляемой грани. При длительном распылении были получены различные угловые распределения распыленных частиц с полярных граней $A(111)$ и $B(111)$, с граней (100) и (100) . Например, при бомбардировке грани $A(111)$ InSb нормально падающими ионами Ne^+ с энергией

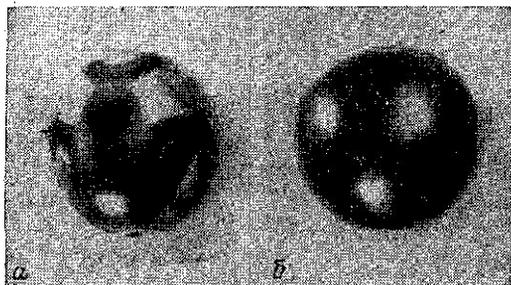


Рис. 1. Сферический монокристалл GaAs после распыления, $E=2$ кэВ, $j=1,5$ $ма/см^2$, $T=300^\circ C$ при $t=1$ час (а) и $t=4$ часа (б) темные участки на фотографии соответствуют областям кристалла с нарушенной структурой

0,5 кэв на коллекторе, расположенном параллельно распыляемой грани, формировался осадок в виде трех дискретных пятен голубоватого оттенка, соответствующих направлению выхода вблизи $\langle 110 \rangle$ (рис. 2, а).

Осадок, полученный при тех же условиях распыления грани $B(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ дендрита InSb , представлял собой шестигульник, состоящий

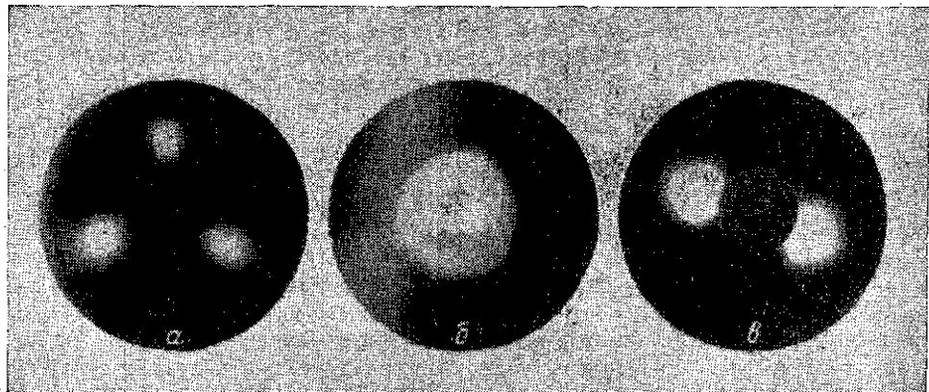


Рис. 2. Осадок на коллекторе, образующийся при длительном распылении граней: а — (111) , б — $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, в — (100)

из слившихся семи голубых пятен: центрального пятна в направлении $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и шести пятен в направлениях, образующих с $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ углы $\sim 30^\circ$, три из них соответствовали преимущественному выходу распыленных частиц в направлениях, близких к $\langle 110 \rangle$, три других — в направлениях, близких к $\langle 114 \rangle$ (рис. 2, б).

При распылении грани (100) наблюдался осадок, состоящий из двух пятен в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (рис. 2, в).

При одних и тех же условиях картины распыления для сферических и плоских монокристаллов GaAs были такими же, как и для соответствующих образцов InSb . Картины распыления GaSb были менее четкими, лишь при нагреве образцов до 600°C они становились подобны осадкам, полученным для InSb и GaAs .

Состав напыленных осадков. Для всех трех указанных соединений наблюдалась анизотропия распределения распыленного вещества по составу. Как показали электронографический и химический анализы напыленных пленок, общий фон и пятно, полученное за счет выхода частиц в направлениях $A\langle 111 \rangle$, образованы только соединением $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, т. е. в этих местах состав напыленной пленки в точности повторяет состав исходного вещества. Пятна вблизи направлений $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 114 \rangle$ образованы в основном соединением $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ с некоторым присутствием чистого элемента третьей группы. В некоторых случаях, при длительном распылении грани $A(\text{III})$ на коллекторе между основными голубыми пятнами возникали дополнительные пятна коричневатого оттенка, в которых наблюдался избыток Sb . Температура коллектора при этом была минимальной ($\sim 50^\circ\text{C}$).

Зависимость от массы и энергии бомбардирующих ионов. Угловое распределение частиц, распыленных с полярных граней A и B , а также

с граней $\{100\}$ кристаллов соединений InSb, GaAs, GaSb заметно не менялось при изменении массы бомбардирующих ионов, тогда как изменение энергии ионов приводило к некоторому изменению картины пятен. Так, при бомбардировке граней $A(111)$ InSb ионами Ne^+ с энергией 0,5—1 кэВ пятна напыленного осадка точно соответствовали направлениям $\langle 110 \rangle$ (угол между центром пятна и центром всей картины составлял $30-35^\circ$); начиная с энергий бомбардирующих ионов ~ 2 кэВ наблюдалось отклонение выхода распыленных частиц от направления $\langle 110 \rangle$. При энергии ионов 20 кэВ пятна отклонялись от направлений $\langle 110 \rangle$ на $15-16^\circ$ и лежали примерно посередине между направлениями $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. (Будем называть для сокращения эти направления «близкими» к $\langle 110 \rangle$.)

Кроме того, при высоких энергиях бомбардирующих ионов Ne^+ (15—20 кэВ) в случае длительного распыления на осадке, полученном с грани $A(III)$ InSn, помимо трех пятен, соответствующих выходу распыленных частиц в направлениях, близких к $\langle 110 \rangle$, появлялись три других голубых пятна, соответствующие направлениям, близким к $\langle 114 \rangle$, и одно центральное — в направлении $A[111]$.

При увеличении энергии ионов наблюдалось появление новых пятен осадка и для граней $\{100\}$: кроме двух плотных пятен в направлениях $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, обычно наблюдающихся при низкоэнергетической ионной бомбардировке (0,5÷3 кэВ) появлялись два других, менее плотных пятна в направлениях $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[11\bar{1}]$.

Аналогичное изменение картин пятен осадков с изменением энергии бомбардирующих ионов происходило и для соединения GaAs.

Зависимость вида напыленного осадка от времени распыления.

При постоянных условиях распыления вид картин пятен с полярных граней A и B , с граней $\{100\}$, а также со сферических монокристаллов существенно менялся в зависимости от времени распыления.

Так, при температуре $400^\circ C$ в начальный момент времени грани A и B дендритов InSb, GaAs, GaSb распылялись одинаково — преимущественно в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$, т. е. так же как грани $\{111\}$ Ge и Si [7, 8]. При этом появлялись сходные картины пятен, представляющие собой слегка размытые шестиугольники (рис. 3). Небольшое различие заключалось лишь в том, что картина осадка с грани $B(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ была менее четкой.

В случае InSb при дальнейшем распылении грани $A(111)$ на коллекторе в местах, соответствующих выходу распыленных частиц вдоль направлений, близких к $\langle 110 \rangle$, образовывались четко ограниченные светлые пятна желтоватого оттенка. Соответственно при распылении грани $B(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ в начальный момент времени на коллекторе образовался светлый шестиугольник.

Светлые пятна осадка в направлениях $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ наблюдались также при распылении грани (100) InSb. При дальнейшем распылении монокристаллов InSb светлые пятна увеличивались в размере и затем сливались между собой. Затем на их месте образовывался более плотный голубой осадок.

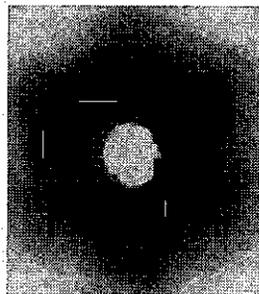


Рис. 3. Светлые пятна осадка на коллекторе, возникающие в начальные стадии распыления дендритов InSb

При распылении кристаллов GaAs вначале наблюдался преимущественный выход распыленных частиц в направлениях $\langle 11\bar{1} \rangle$ и $\langle \bar{1}11 \rangle$. С течением времени преимущественное распыление начинало происходить в направлениях $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ и вблизи $\langle 110 \rangle$, $\langle 114 \rangle$, аналогично тому как и для InSb. Однако образования светлых пятен осадка для GaAs не наблюдалось.

Распыление дендритов GaSb, нагретых до 600°C , практически не отличалось от распыления дендритов GaAs.

Экспериментально наблюдаемое изменение картин пятен со временем, вероятно, связано с очисткой и постепенной перестройкой распыляемых поверхностей. В начальный момент, когда поверхность монокристалла еще недостаточно чистая, меньше сказывается различие свойств полярных граней. При дальнейшем распылении происходит очистка и постепенная перестройка поверхностей, обусловленная различием вида атомов, выходящих на грани *A* и *B*. Эта перестройка существенно влияет на процесс распыления, в результате чего наблюдаются различные картины углового распределения распыленных частиц с граней *A* (111) и *B* ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) дендритов.

Так же как и в настоящей работе, светлые пятна осадка при распылении монокристалла InSb в направлениях $\langle 110 \rangle$ наблюдались в [10]. Природу этих пятен авторы объясняли минимальным распылением монокристаллов со структурой сфалерита в направлениях $\langle 110 \rangle$ (вследствие затруднительной фокусировки импульса в направлениях $\langle 110 \rangle$ в таких кристаллах). Однако такое объяснение не дает возможности понять причину увеличения размеров светлых пятен вблизи направлений $\langle 110 \rangle$ со временем и существования очень четких границ пятен. Более естественным кажется предположение о различных условиях кристаллизации пленок в локальных участках подложки. Нами был проведен электронографический анализ структуры напыленных пленок в местах светлых пятен и в местах фона, который показал, что осадок в местах светлых пятен имеет кристаллическую структуру в отличие от аморфной в остальных участках пленки. В местах пятен напыление ведется направленным пучком частиц с высокой скоростью осаждения, что может создать благоприятные условия для кристаллизации. Возможно, кристаллизации в этих участках благоприятствует также преобладание элемента III группы. Отсутствие светлых пятен осадка для GaAs и GaSb, по-видимому, объясняется более высокой температурой кристаллизации. Поэтому для получения кристаллического осадка из GaAs или GaSb требовался бы дополнительный подогрев коллектора — подложки до температур, превышающих те, которые были предусмотрены в данном опыте (в случае распыления в плазме температура коллектора подложки не превышала $200\text{--}250^\circ\text{C}$).

Изменение направления падения бомбардирующих ионов не снимало различия картин углового распределения распыленных частиц с полярных граней *A* и *B*, но приводило к изменению относительных размеров различных светлых пятен осадка. Обычно то пятно было наибольшим, для образования которого требовался меньший разворот импульса смещенных частиц (и, следовательно, распыленные в этом направлении частицы обладали большими скоростями).

Результаты, полученные в данной работе, дают основание предполагать, что различие картин распыления с граней *A* и *B*, а также с граней $\{100\}$ обусловлено разным расположением атомов в поверхностном слое. Следует сопоставить полученные данные по распылению полярных граней с результатами машинных расчетов, проведенных с

использованием тех или иных моделей их поверхностей. В настоящее время мы проводим такие расчеты.

Анизотропия распределения распыленного вещества по составу, найденная в данной работе, может быть использована при напылении тонких пленок соединений $A^{III}B^V$. Следует отметить, что в ряде случаев необходимо получать не только пленки того же состава, что и исходный материал, но и пленки с избытком того или иного компонента напыляемого соединения.

В заключение выражаем благодарность Г. В. Спиваку за интерес к работе и ценные замечания и М. Я. Дашевскому за предоставленные дендриты и полезные консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richards J. L., Crocer A. J. *J. Appl. Phys.*, **31**, 611, 1960.
2. Mac Rae A. U. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **10**, 68, 1965.
3. Hanemann D. *J. Appl. Phys.*, **31**, 217, 1960.
4. Gatos H. C. *J. Appl. Phys.*, **32**, 1232, 1961.
5. Mac Rae A. U. *Surf. Sci.*, **4**, 247, 1966.
6. Горелик С. С., Дашевский М. Я., Галаев А. В. Материалы научной конференции МИСЯС, 1968.
7. Anderson G. S., Wehner G. K. *Surf. Sci.*, **2**, 367, 1964; Anderson G. S. *J. Appl. Phys.*, **37**, 3455, 1966.
8. Wolsky S. P., Zdanuk E. J., Shooter D. *Surf. Sci.*, **1**, 110, 1964.
9. Юрасова В. Е., Сиротенко И. Г. *ЖЭТФ*, **41**, 11, 1961.
10. Southern A. L., William R. W., Robinson M. T. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1, 1963.
11. Mayer J. W., Eriksson L., Picraux S. T., Davies J. A. *Canad. J. Phys.*, **46**, 663, 1968.
12. Yurasova V. E., Levykina L. N., Brshesinsky V. H. *Proc. of the 3th European Regional Conf. on Electron Microscop.* Prague, 1964, p. 281.
13. Бржезинский В. А., Юрасова В. Е. «Изв. АН СССР», сер. физич., **28**, 1478, 1964.
14. Юрасова В. Е., Буханов В. М. «Кристаллография», **7**, 257, 1962.
15. Nelson R. S. *Phil. Mag.*, **7**, 515, 1962.

Поступила в редакцию
14 1970 г.

Кафедра
электроники