

## Закономірності зародкового механізму конденсації аморфних плівок халькогенідних напівпровідників

А.В. Далекорей<sup>1,\*</sup>, В.П. Іваницький<sup>1,†</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, Р.О. Мешко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, 88000, Ужгород, Україна

<sup>2</sup> ДВНЗ «Черкаський державний технологічний університет», бул. Шевченка, 460, 18006, Черкаси, Україна

(Одержано 15.02.2012; опубліковано online 30.10.2012)

Теоретично та експериментально досліджено початкові етапи зародкового механізму конденсації аморфних плівок складних халькогенідів. Встановлено важливу роль складного мас-спектрометричного складу парової фази у процесах зародкоутворення та росту аморфних острівків халькогенідів на однорідній поверхні підкладки.

**Ключові слова:** Механізми конденсації, Аморфні плівки, Острівкові плівки, Мас-спектри.

PACS numbers: 64.60.qj, 68.03.Fg

### 1. ВСТУП

Аналізу процесів формування конденсованих плівок присвячено цілий ряд експериментальних та теоретичних робіт, результати яких узагальнені в добре відомих монографіях [1-5]. Більшість із цих робіт розглядає фізичну картину утворення на різних підкладках кристалічних шарів. Для них виділяють три основні механізми конденсації: зародковий Фольмера-Вебера, пошаровий Франка і Ван-дер-Мерве та комбінований Крастанова-Странського. Відмічені механізми були введені в рамках квазірівноважної молекулярної теорії конденсації. Однак дана теорія навіть якісно не може пояснити ряд важливих експериментальних фактів. Більш адекватно відтворюють реальні процеси конденсації мікрокінетична теорія Цінсмайстера, Венейблеса, Льюїса й Кампбелла та інші [6]. У рамках цієї теорії застосовують системи кінетичних рівнянь для опису початкових етапів росту плівок на поверхнях підкладок. Але більшість дослідників відмічають, що на сьогодні вивчення кінетики зародження та росту конденсату на поверхні підкладки обмежуються необхідністю врахування цілого ряду параметрів, істинні значення яких не можуть бути визначені експериментально з необхідною точністю. Такими параметрами є розміри критичних зародків, різні енергетичні характеристики процесу зародження й росту конденсованої фази, величини дифузійного руху різних частинок пари на поверхні, коефіцієнти дисоціації утворених кластерів та інші.

Таким чином, чисто теоретичні дослідження процесів конденсації навіть кристалічних плівок пов'язані зі значними труднощами. У ще більший мірі це відноситься до аморфних конденсатів. Враховуючи низькі температури підкладок, вважають, що їх формування переважно йде за зародковим механізмом. При розгляді процесів утворення конденсованих плівок із реалізацією такого механізму, найбільш часто використовують класичну капілярну теорію фазових перетворень, основу на термоди-

намічних представленнях [7]. У рамках такого підходу початок утворення конденсованої плівки пов'язують з формуванням зародків критичного розміру із пересиченої пари. При цьому розміри критичних зародків визначаються балансом їх об'ємної та поверхневої енергій. Зародки, розміри котрих перевищують розміри критичного зародку, з часом розростаються у стабільний острівець новоутвореної конденсованої фази. Зародки ж менших розмірів термодинамічно нестійкі й розпадаються, якщо за час свого життя не встигають перетворитися у критичні.

У випадку аморфних плівок виникають сумніви щодо можливості використання для опису властивостей та поведінки надмалих критичних зародків таких макроскопічних параметрів як густина, поверхнева енергія, об'ємна енергія та інших. Тому використання термодинамічного підходу для опису початкових стадій конденсації аморфних плівок не дає реальної картини цього процесу.

У статистичній теорії конденсації розглядають функції стану і потенціальну енергію поступаючих на підкладку частинок пари, а також атомних комплексів, які утворюються із них у процесі осадження. Їх використання дає змогу провести наближений аналіз кінетики протікання процесу формування плівок. Відповідно з висновками цієї теорії, при низьких температурах підкладки  $T_{nd}$  або при високих мірах пересичення пари, що відповідає умовам утворення аморфних плівок, стійким зародком конденсованої фази стають навіть два окремі атоми, які в результаті випадкової зустрічі утворюють між собою хімічний зв'язок. Такі зародки будуть стійкими, якщо імовірність їх подальшого росту більша, ніж імовірність розпаду. При підвищенні  $T_{nd}$  чи зменшенні пересичення пари імовірність росту таких зародків зменшується за рахунок зменшення часу життя адсорбованих атомів. У таких умовах стійкими стають зародки із трьох, чотирьох та більше атомів.

Маючи ряд переваг, статистична теорія не позбавлена тих же головних недоліків, що і термодинамічна. В ній також початкові процеси конденсації роз-

\* [toljadal@yandex.ru](mailto:toljadal@yandex.ru)

† [ivanc@mail.uzhgorod.ua](mailto:ivanc@mail.uzhgorod.ua)

глядаються як рівноважні, тоді як конденсація аморфних плівок є термодинамічно суттєво нерівноважним процесом. Тим не менше, початкові стадії утворення конденсатів більш адекватно описує статистична теорія. А капілярна термодинамічна теорія більш підходить для аналізу процесів росту макроскопічних зародків та острівців конденсованої на підкладці аморфної фази.

При аналізі процесів конденсації аморфних плівок халькогенідів треба зважати ще й на той важливий факт, що на підкладку поступає не класична однорідна рівноважна пара, а досить складна пароплазмова суміш окремих атомів, іонів, багатоатомних комплексів та кластерів [8]. Особливо інтенсивно проявляється вплив складу такої парової фази на кінетику процесів початкового етапу конденсації. Це обумовлено тим, що різні багатоатомні комплекси по різному ведуть себе на підкладці, значно ускладнюючи загальну картину формування конденсату. Крім того, фіксація в конденсаті багатоатомних комплексів, термодинамічно стабільних у паровій фазі, відіграватиме суттєву роль у зародкоутворенні та в реалізації того чи іншого механізму конденсації плівок. Теорія ж, яка враховувала б роль багатоатомних комплексів при формуванні структури аморфних конденсатів, на сьогодні не розроблена. Вивченню цього питання і присвячена дана робота.

## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Початкові етапи конденсації експериментально досліджувалися на тонких острівкових аморфних халькогенідних плівках систем As-Se та Sb-S. Зразки для досліджень осаджувались методом термічного вакуумного випаровування із танталових випарників порошку стекол відповідних хімічних складів при стандартних технологічних умовах. У якості підкладок використовувалися свіжі сколи монокристалів NaCl. На поверхню цих сколів в одному вакуумному циклі спочатку осаджували підтримуючу плівку вуглецю товщиною 10-15 нм, а потім здійснювали конденсацію досліджуваного зразка з середньою геометричною товщиною 5-20 нм. Підкладки під час конденсації плівок спеціально не підігрівались і їх температура  $T_{nd}$  знаходилась у діапазоні 290-310 К.

Острівкову структуру отриманих конденсатів досліджували на електронному мікроскопі ЭММА-4 при прискорюючій напрузі 75 кВ. Для цього підкладки розчиняли в дистильованій воді і плівки на підтримуючих шарах вуглецю вилувлювали на предметні сіточки. У відношенні до електронів зондуючого пучка розсіюючі здатності атомів As, Se та Sb в десятки разів перевищують розсіюючі здатності атомів С. Тому на електронномікроскопічних знімках проявлявся переважно контраст зображення, сформованого досліджуваними острівковими плівками, тоді як мікроструктура підтримуючої плівки практично не візуалізувалась. При обробці та аналізі отриманих електронномікроскопічних знімків визначалися основні кількісні параметри, які служили вихідними даними для перевірки вірності теоретично знайдених закономірностей початкових етапів конденсації аморфних плівок халькогенідів.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Осадження аморфних плівок халькогенідів може проходити в різних умовах і різними методами. Але для загального аналізу даного процесу зручним є близький до реальності випадок конденсації у статичному вакуумі. В таких умовах всі термодинамічні і кінетичні величини, необхідні для теоретичних розрахунків, легко визначаються, а сам процес конденсації реалізується наступним чином. В одній частині вакуумної камери технологічної установки створюється достатня кількість пари осаджуваної речовини при певній температурі випаровування  $T_v$ . При малих пересиченнях пара має рівноважний тиск 0,1-1 Па, а при великих пересиченнях тиск пари може бути на порядки вищим. Ця пара формує направлений атомно-молекулярний потік. Динамічно розширюючись і поступово змінюючи свій стан, паровий потік проходить певну відстань і в іншій частині камери контактує з підкладкою, яка підтримується при температурі  $T_{nd} < T_v$ .

Закономірності процесу конденсації визначаються саме характером взаємодії випадково поступаючих із розрідженої пари атомних частинок з поверхнею підкладки, а в послідовному і з поверхнею ростучих кластерів, зародків, та острівців зростаючої плівки. При "зіткненні" таких частинок з підкладкою вони протягом певного часу втрачають свою надлишкову енергію і переходять в адсорбований стан. При цьому для осадження аморфних шарів халькогенідів температура конденсату  $T_k$  має залишатися меншою температури кристалізації рівноважних поліморфних модифікацій, можливих для даної речовини.

При осадженні плівки із багатокомпонентної пари слід створити певний усереднений хімічний склад адсорбованого шару на підкладці, який відповідав би хімічному складу конденсованої плівки. Для цього забезпечуються дві умови. По-перше, формується паровий потік необхідного мас-спектрометричного складу. По-друге, на підкладці створюються такі умови, які при адсорбції та десорбції різних частинок пари з різним швидкостями забезпечують перехід сформованого потоку в адсорбований шар заданого складу. В загальному сумарний мас-спектрометричний склад парового потоку може не співпадати з хімічним складом адсорбованого шару. Вияснимо, чи виконується дана умова при осадженні аморфних плівок халькогенідів. Для цього розглянемо головні фізико-хімічні події процесу конденсації по відношенню до однієї заданої частинки пари.

При поступленні на підкладку пара для кожного свого  $i$ -го компонента створює певну густину потоку  $R_{ni}$ . Кожна частинка цього потоку одночасно привносить в адсорбований шар енергію  $E_{ni}$ , яка за величиною близька до енергії випаровування  $i$ -ої частинки [4]. Перейшовши в адсорбований стан, частинка пари може лишитися в ньому і ув'язатися в атомну сітку конденсату або десорбуватися з нього. Перший процес задає швидкість адсорбції  $i$ -ого компонента пари, яку можна описати густиною потоку  $R_{ai}$ , а другий процес задає швидкість десорбції у вигляді густини потоку  $R_{di}$ .

Швидкість десорбції частинки з конденсованого

шару задається її енергією. Складність розгляду такого процесу зумовлена тим, що ця енергія швидко зменшується після контактування частинки з поверхнею конденсації. В початковий момент вона рівна  $E_{ni}$ . Тому найбільш інтенсивні процеси десорбції для такої частинки протікатимуть протягом початкового інтервалу часу  $\tau_d$ . Але за рахунок швидкої передачі частинкою підкладці або ростучому конденсату своєї енергії, її величина різко спадає. Вважається [5, 7], що енергетична рівновага між поступаючими компонентами пари та адсорбованим шаром встановлюється після здійснення адсорбованою частинкою кількох міграційних перескоків на поверхні і проходить протягом інтервалу часу  $\tau_d \sim 10^{-10}$  с. Тому можна вважати, що протягом цього проміжку часу імовірність десорбції парової частинки буде визначатися в середньому її енергією  $E_{ni}$ . У першому наближенні приймають [5], що для довільної парової частинки  $E_{ni} \approx kT_e$ . Для такої умови імовірність ревіпарування всіх компонентів парового потоку протягом акомодатійного часу  $\tau_d$  є однаковою і за оцінками [5] при  $T_k < 0,5T_e$ , що характерно для аморфних плівок халькогенідів, не перевищує кількох відсотків. Відповідно, такі процеси практично не приводять до змін хімічного складу адсорбованого шару, в порівнянні зі складом пари. Тому можна вважати, що формування аморфних плівок халькогенідів проходить із адсорбованого шару, який термічно акомодований до температури конденсації і має хімічний склад поступаючого парового потоку.

Якщо часи релаксації надлишкової енергії певних частинок пари набагато більші періоду теплових коливань атомів у даних умовах конденсації, то після адсорбції такі частинки мають значну дифузійну рухливість на поверхні, випадково мігруючи по ній від однієї потенціальної ями енергетичного ландшафту підкладки до іншої. Рушійними силами поверхневої міграції адсорбованих частинок пари є їх власна кінетична енергія, а також термічна активація під дією зовнішніх чинників (підкладка, випарник, інші поступаючі частинки пари). Особливості цієї дифузійної рухливості значною мірою визначають характер процесів формування плівки та її структуру.

Таким чином, адсорбований на поверхні підкладки шар рухливих частинок пари можна розглядати як специфічний “двохмірний газ”, що знаходиться при температурі  $T_k$ . Відмітимо, що в загальному випадку температура конденсації  $T_k$  може не відповідати технологічній температурі підкладки  $T_{nd}$ . Але при невеликих швидкостях конденсації ці дві температури дуже близькі за величиною.

Деякі із частинок адсорбованого шару можуть ревіпаруватися з поверхні. Але при малих температурах підкладки більшість із них протягом часу свого життя в результаті зіткнень і взаємодій між собою починають утворювати на підкладці більш складні атомні формування. Розглянемо випадок однорідної підкладки, для якої адсорбція певної частинки пари в будь-якій точці рівноймовірна і енергія її адсорбції  $E_{ai}$  в будь-якій точці однакова. Тобто, ми не враховуємо реальну структуру поверхні. Такі процеси конденсації найпростіше описуються в рамках моделі Хірса і Паунда [4].

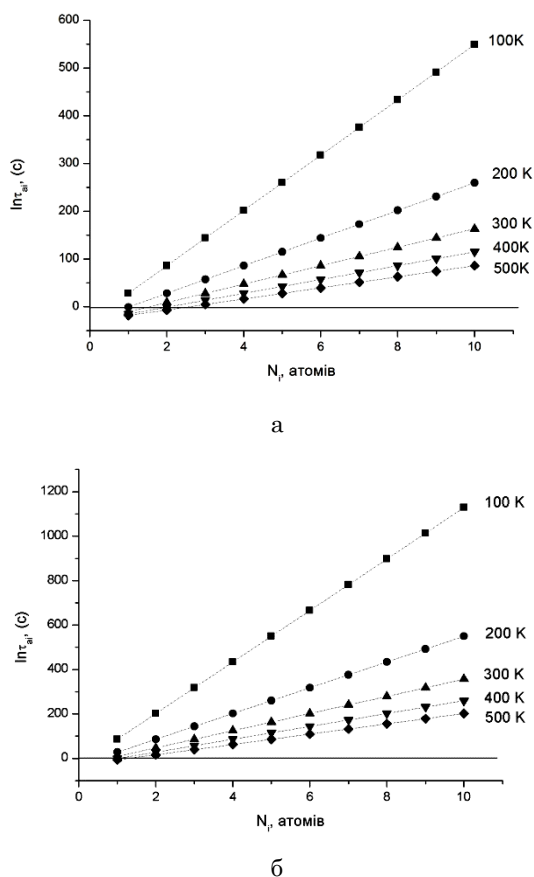
Після термічної акомодатії процеси адсорбції та

десорбції частинки пари з адсорбованого шару будуть вже визначатися енергією її зв'язку з конденсованою поверхнею  $E_{ai}$ . Такі процеси зручно описувати за допомогою середнього час перебування певної частинки пари в адсорбованому стані, який можна наближено задати у вигляді [7]  $\tau_{ai} = \tau_{a0} \exp(E_{ai}/kT_k)$ , де  $\tau_{a0}$  – характеристичний час переходу даної частинки у рівновагу з конденсованою поверхнею. Цей час залежить від маси та “форми” адсорбованої частинки і для окремих атомів при  $T_k \approx 300$  К буде не меншим за  $10^{-13}$  с [7]. Для багатоатомних адсорбованих частинок значення  $\tau_{a0}$  можуть значною мірою відхилятися від цієї величини. Відповідно, якщо до складу пари входять різні частинки та багатоатомні комплекси, то кожен із їх видів має свої значення  $\tau_{a0}$  та  $E_{ai}$ . В результаті процес конденсації такої пари буде задаватися широким спектром значень часів адсорбції  $\tau_{ai}$ .

У літературі ми не знайшли жодних експериментальних і теоретичних даних для залежності параметра  $\tau_{ai}$  від розмірів комплексів пари. Отримання відповіді на дане питання вимагає постановки масштабних складних досліджень. Але можна допустити, що  $\tau_{ai}$  пропорційні розмірам адсорбованих частинок. У рамках даного наближення нами проведені теоретичні розрахунки часів перебування частинок пари в адсорбованому стані в залежності від їх розмірів при різних температурах конденсації. Розрахунки проведені в рамках наступної моделі: всі частинки мають однаково найменші характеристичні часи  $\tau_{a0} = 10^{-13}$  с, а енергія адсорбції  $E_{ai}$  кожної частинки пропорційна кількості атомів в ній  $N_i$ . Тобто,  $E_{ai} = N_i E_1$ , де  $E_1$  – енергія адсорбції одноатомної частинки пари.

Узагальнені результати проведених розрахунків для двох різних типових значень параметра  $E_1$  приведені на рис 1. Їх аналіз показує, що в рамках прийнятих допущень, час перебування частинки в адсорбованому стані дійсно досить сильно залежить від кількості атомів в ній. Так, при  $T_k = 100$  К для трьохатомної частинки цей параметр на сотню порядків більший, ніж для окремого атома. Із ростом температури конденсації відмінності в часах  $\tau_{ai}$  для різних частинок суттєво нівелюються. Зокрема, для  $T_k = 400$  К їх різниця для одно- і трьохатомних частинок вже складає лише 20 порядків. Відмітимо також, що при використуванні звичайно для аморфних плівок халькогенідів  $T_k = 100-500$  К вже для двоатомних частинок пари з  $E_1 = 1$  еВ часи перебування в адсорбованому стані стають співрозмірними з тривалістю процесу осадження плівок. При зменшенні параметра  $E_1$  до 0,5 еВ ревіпарування двоатомних частинок стає суттєвим лише при  $T_k > 350$  К (область рис. 1 нижче лінії  $\ln \tau_{ai} = 0$ ). У той же час для окремих атомів при  $T_k > 200$  К досить імовірними можуть бути процеси ревіпарування з підкладки при обох значеннях параметра  $E_1$  (рис. 1). Відмітимо, що такі закономірності характерні при мінімальній величині  $\tau_{a0}$ , взятій для окремих адсорбованих атомів. Для кількохатомних частинок параметр  $\tau_{a0}$  може бути на кілька порядків більшим. В таких умовах для всіх атомних комплексів халькогенідів процеси десорбції з поверхні конденсації можна нехтувати в широкому діапазоні  $T_k = 100-500$  К.

Таким чином, при конденсації аморфних плівок халькогенідів атомна сітка формуються переважно із адсорбованих атомних комплексів. Роль же окремих



**Рис. 1** – Залежність часу перебування частинок пари в адсорбованому стані на поверхні підкладки від кількості атомів у них при різних температурах  $T_k$  при  $E_1 = 0,5$  еВ (а) та  $E_1 = 1$  еВ (б)

атомів у таких процесах дуже незначна. Це зумовлено як малою їх концентрацією в паровому потоці, так і високою імовірністю їх реєпарування із адсорбованого шару. Відповідно, окремі кластери аморфної плівки халькогенідів формуються на підкладці із складної суміші атомних комплексів. Окремі із багатомірних комплексів можуть індивідуально стати стабільними кластерами. Поступово збільшуючись у розмірах, кластери на певному етапі конденсації фіксуються на поверхні і перетворюються у критичні зародки нової конденсованої фази. Процеси утворення кінцевої плівки та особливості її структури у визначальному ступені будуть задаватися саме концентрацією таких зародків, їх розмірами, формою, та характером взаємодії між собою. Важливими параметрами тут виступають хімічний склад поверхневого шару підкладки; тип хімічних зв'язків, які реалізуються між атомами поверхневого шару підкладки; нано- та мікромасштабна топографія поверхні. Можливо, у випадку аморфних плівок халькогенідів їх дія дещо замаскована, але, тим не менше, ці фактори активно проявляються на початкових стадіях росту і впливають на кінцеву структуру аморфних конденсатів та їх властивості.

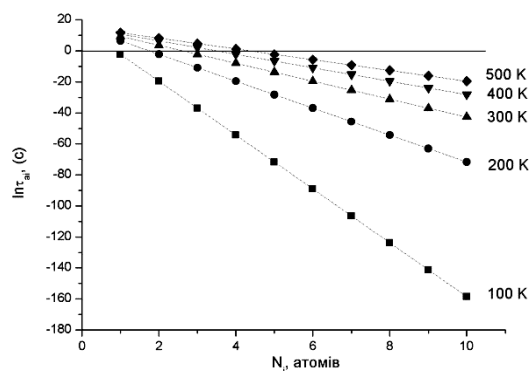
Протягом часу  $\tau_{ai}$  адсорбована  $i$ -ва частинка мігрує по поверхні в середньому на довжину дифузійного пробігу, яка згідно із співвідношенням Ейнштейна,  $l_{ai} = \sqrt{2D_i\tau_{ai}}$ , де  $D_i$  – коефіцієнти поверхневої

дифузії адсорбованих частинок. Коефіцієнти дифузії  $D_i = (a^2/2\tau_{a0})\exp(-E_{di}/kT_k)$ , де  $E_{di}$  – енергія активації процесу перескакування адсорбованої частинки на відстань  $a$ . Відповідно, кожен вид частинок пари матиме свою довжину  $l_{ai}$ . Енергія активації поверхневої дифузії окремих атомів зазвичай  $E_{d1} = 0,1-0,5$  еВ [7].

Для вивчення впливу розмірів адсорбованих частинок пари на процеси їх дифузійного переміщення по поверхні підкладки ми провели просте їх моделювання. При цьому було враховано, що приведені вище співвідношення можна використовувати лише при можливості вільного дифузійного руху певної частинки протягом всього проміжку часу  $\tau_{ai}$ . В реальних же умовах конденсації він обмежується процесами поступлення на підкладку нових частинок пари, їх ув'язуванням між собою та фактичним часом росту плівки. Дійсно, як видно із рис. 1, у більшості випадків для кількохатомних частинок часи  $\tau_{ai}$  значно перевищують навіть технологічні часи конденсації, рівні сотням секунд. Тому в якості першого наближення при моделюванні для  $\tau_{ai}$  використовуємо проміжок часу, протягом якого товщина плівки зростає на 1 нм. При типових швидкостях конденсації 0,3 – 0,5 нм/с величина цього проміжку буде рівна 2 – 3 с. Іншим наближенням були умови, що для частинки, яка містить  $N_i$  атомів,  $E_{di} = N_i E_{d1}$ , де енергія активації дифузійного перескоку одного атома  $E_{d1}$ , взята рівною 0,2 еВ [7]. Віддаль одного перескоку складала 0,3 нм, що відповідає середній довжині хімічних зв'язків між атомами у твердому тілі.

Результати моделювання для вказаних наближень наведені на рис. 2. Вони показують різке зменшення довжини дифузійного пробігу адсорбованих частинок пари із ростом кількості атомів у них. Зокрема, при низьких температурах конденсації помітну рухливість мають лише окремі адсорбовані атоми. В реальних умовах конденсації при  $T_k = 300$  К на значні віддалі вже можуть мігрувати і дво- та трьохатомні частинки (область рис. 2 вище лінії  $\ln l_{ai} = 0$ ). Чотирьох- та більшотомні частинки практично залишаються на місці, маючи  $l_{ai} < 0,3$  нм.

Отримані вище результати відносяться до досить грубого наближення  $E_{di} = N_i E_{d1}$ . У роботі [7] відмічається, що таке наближення задовільно описує реальні процеси конденсації лише для частинок пари з



**Рис. 2** – Залежність довжини дифузійного пробігу адсорбованих частинок пари від кількості атомів у них при різних температурах конденсації.

кількох атомів. Якщо ж кількість атомів у комплексах  $N_i$  стає більшою 4-5, то енергія активації їх дифузії перестає залежати від величини  $N_i$ . Тоді зроблений вище висновок про можливість активної міграції на поверхні підкладки при  $T_k \geq 300$  К справедливий не лише для кількохатомних частинок, але і для кластерів із 5-10 атомів.

Результати моделювання свідчать, що у випадку аморфних плівок халькогенідів важливим структуроутворюючим фактором процесів конденсації виступають масштабні багатоатомні комплекси пари. Завдяки їх великій масі вони є досить інертними. Крім того, їх взаємодія з підкладкою відбувається на великій площі взаємного контактування з утворенням спектру сил різних видів як фізичної, так і хімічної природи. Все це зумовлює для таких частинок більш значення енергії адсорбції  $E_{ad}$  та енергії активації їх поверхневої дифузії  $E_d$ , в порівнянні з одноатомними або кількохатомними частинками. Тому багатоатомні комплекси пари під час конденсації переміщуються по поверхні підкладки на незначні відстані порядку нанометрів.

Масштабні багатоатомні комплекси халькогенідів мають свою власну структуру. Її особливості, безумовно, будуть суттєво впливати на характер поведінки даних комплексів на підкладці при контактуванні з нею. При конденсації вони здійснюватимуть переворот-перекочування до моменту контактування з поверхнею підкладки найбільш енергетично активних своїх "граней". У заключній частині ув'язування важливими можуть бути також повороти та незначні "переповзання" частинки, які забезпечують максимальну енергію її взаємодії з поверхнею підкладки. Із зменшенням розмірів багатоатомних комплексів буде суттєво збільшуватись їх поверхнева рухливість на підкладці, досягаючи свого максимального значення для окремих атомів. В умовах глибокого переохолодження саме імовірнісний випадковий процес ув'язування різних частинок пари з виникаючими центрами конденсації та зростаючою поверхнею приводить до формування в аморфних плівках халькогенідів структур, які суттєво відрізняються від структури масивного скла та від структури інших видів аморфного стану даних речовин.

Проведений аналіз вказує, що на етапі зародкоутворення аморфних плівок халькогенідів слід розглядати два паралельно діючі процеси: 1. Класичне формування на підкладці критичних зародків із двомірного газу адсорбованих частинок пари, яке регламентується ступенем її пересичення та швидкістю конденсації. 2. Утворення стійких центрів-зародків із кількох багатоатомних комплексів пари. Відносна інтенсивність та роль кожного з цих двох процесів у формуванні структури аморфного конденсату будуть задаватися станом пари та фізико-хімічними параметрами її осадження на підкладці. У [9] відзначається, що час та енергія, необхідні окремим атомам для ув'язування, являються тими базовими параметрами, які задають процес структуроутворення тонких плівок та їх схильність до утворення аморфного стану. Проведений вище аналіз показує, що у випадку халькогенідів цю умову слід поширити і на більш складні багатоатомні комплекси пари.

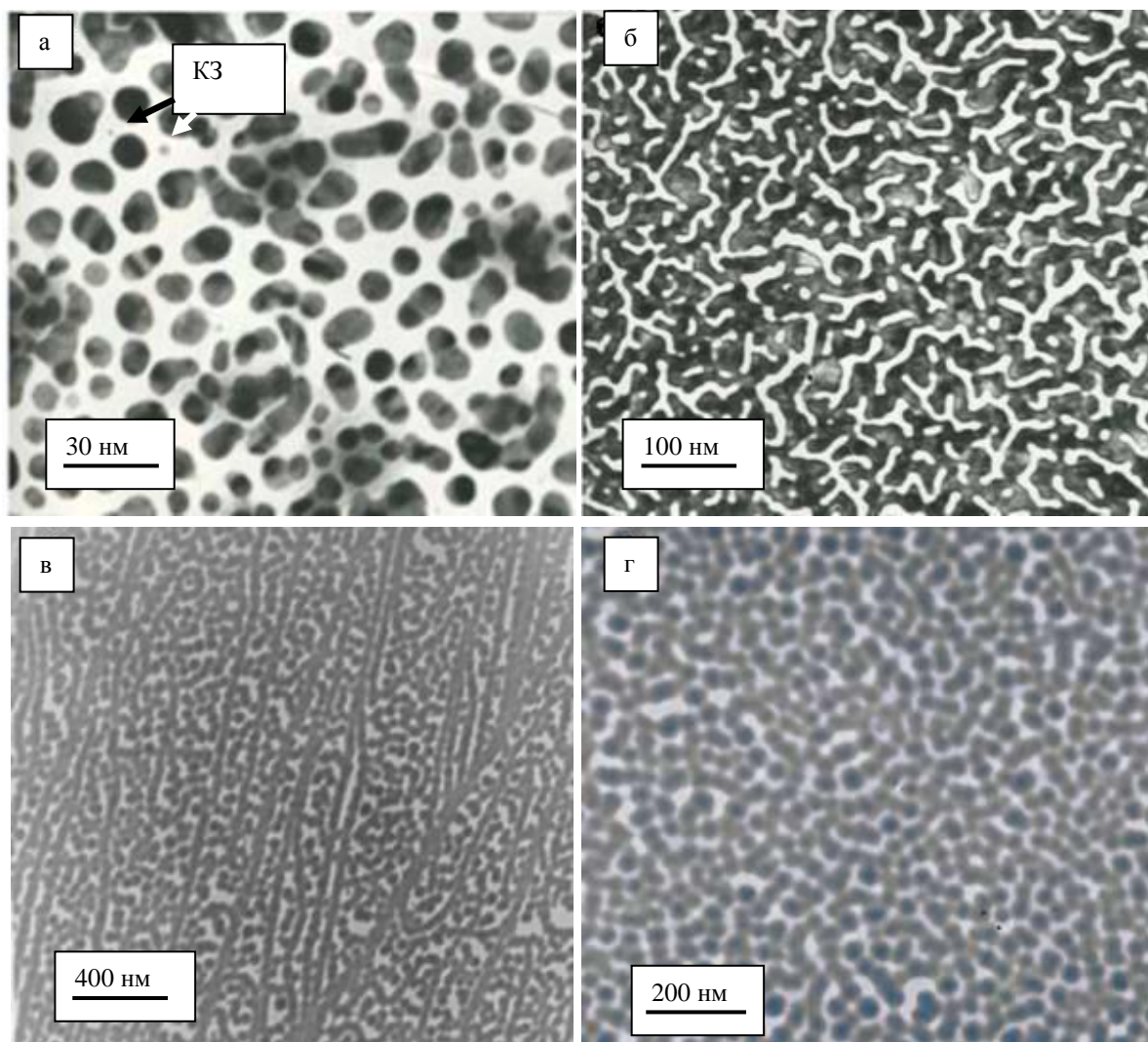
Виконані нами електронномікроскопічні дослідження показали, що більшість халькогенідів кон-

денсуються на підкладках у вигляді аморфних плівок за зародковим механізмом (рис. 3). Однак, отримані результати не дозволяють достовірно розділити вклад у зародкоутворення відмічених двох видів процесів. Одночасно вони показують, що критичні зародки більшості аморфних халькогенідів виникають на поверхні підкладок при інтегральних товщинах плівок  $d$ , менших 5 нм. До того ж, такі зародки продовжують виникати на вільних ділянках поверхні підкладки і після суттєвого заповнення неї зростаючими острівцями (КЗ на рис. 3). Така поведінка не типова для конденсації однорідної, переважно одноатомної пари, оскільки після утворення острівців конденсату відбувається інтенсивний відтік до них адсорбованих частинок і тиск двомірного газу на підкладці різко зменшується [1, 7]. У таких умовах імовірність утворення нових критичних зародків за рахунок пересичення пари теж суттєво зменшується. Тому утворення нових критичних зародків халькогенідів швидше всього проходить за рахунок багатоатомних комплексів пари. Одночасно із рис. 3 слідує, що розміри критичних зародків для аморфних плівок халькогенідів менші 1,5 нм. Такі значення узгоджуються з обома видами процесів зародкоутворення. Віддаль між окремими критичними зародками рівна в середньому 5-15 нм (рис. 3). Для розростання таких зародків адсорбовані частинки пари повинні мігрувати на відстані  $\sim 2-7$  нм. Наведені експериментальні результати задовільно узгоджуються з отриманими вище даними теоретичних розрахунків дифузійної довжини адсорбованих частинок та зі запропонованою вище модельною картиною зародкоутворення аморфних плівок халькогенідів одночасно обома каналами.

Атомні частинки пари та зародки конденсованої фази халькогенідів можуть мати суттєво нерівноважну структуру [8]. Для таких частинок енергетичний бар'єр реакцій ув'язування в неупорядковану атомну сітку конденсованої фази нижчий, ніж для частинок із рівноважною структурою [10]. В [6] також підкреслюється, що утворення термодинамічно більш нестабільної аморфної фази в зародках зумовлюється в більшій мірі кінетичними причинами, а не енергіями активації утворення зародків різних фаз на підкладці. Тобто, утворення термодинамічно більш нестабільної, але вигідної кінетично аморфної фази халькогенідів є наслідком того, що енергія активації при хімічному консервативному самозбиранні частинок пари задає власне не самі процеси зародкоутворення, а лише визначає їх швидкість.

Кожен окремий акт ув'язування вибирається конкретним адсорбованим атомом або комплексом випадково, при його попаданні в локальне квазірівноважне положення на поверхні підкладки або зростаючої плівки [9]. Цей вибір диктується кінетикою процесу конденсації халькогенідів. Важливими при цьому виступають також такі параметри, як орбітальна направленість електронних оболонок зростаючої поверхні та поступаючих на неї частинок; стан відповідних взаємодіючих атомів; їх багатовалентність; можливість зміни атомами своєї координації; багатоатомна взаємодія; коефіцієнти прилипання; хімія вільних радикалів; коефіцієнти хімічної дифузії; розподіл температури у процесі конденсації та інше. Все це складає важливі умови явищ розупорядкування і задає основні зовнішні та внутрішні





**Рис. 3** – Процеси зародкоутворення та острівкового росту аморфних плівок: Sb40S60 ( $d = 10$  нм) (а); Sb40S60 ( $d = 40$  нм) (б); As21Se79 ( $d = 20$  нм) (в); As40Se50 ( $d = 20$  нм) (г)

рушійні сили, завдяки яким у процесі конденсації атоми в аморфних плівках халькогенідів взаємодіють один з одним і будують своє локальне оточення. І побудова сучасної теорії формування аморфних плівок обов'язково повинна враховувати відмічені фактори.

Отже, уявлення про конденсацію халькогенідів на основі адсорбції окремих частинок пари на підкладці або на зростаючій поверхні плівки досить спрощені, оскільки в цих процесах основна роль відводиться лише енергіям зв'язку адсорбованих частинок з поверхнею. Тому не дивно, що властивості аморфних та полікристалічних плівок халькогенідів практично не залежать від типу підкладки. Для детального ж розуміння процесів зародкоутворення і росту халькогенідів потрібно концентрувати значну увагу на поведінці як окремих атомів, так і багатоатомних комплексів та кластерів, із врахуванням характеру і енергії зв'язків, які вони можуть утворювати у процесі конденсації [11].

Саме через колективність процесів конденсації різних атомних кластерів халькогенідів на підкладці йде осадження аморфної структури. Адже окрема частинка, що надходить із парового потоку має достатню енергію, щоб ув'язатися в кристалічну ґратку.

Але потрапляючи на холодну підкладку, вона швидко термалізується з нею і утворює стійкий адсорбований стан. Частинки, що конденсуються, утворюють зародок вже після своєї термалізації з підкладкою, коли їхньої енергетичної активності вже не достатньо, щоб подолати бар'єри кристалізації. Їх енергії достатньо тільки для свого збудження і через такий стан для формування хімічних зв'язків з іншими частинками. При цьому вид і топографія утворених зв'язків визначаються структурою самої частинки і структурою того місця конденсованої поверхні, в якому дана частинка ув'язується в атомну сітку. Після утворення зародку достатнього розміру, навіть якщо окрема частинка із пара потрапляє прямо на нього, вона вже не в змозі змінити ситуацію, оскільки її енергія недостатня для активації перебудови досить великого локального масиву атомів. Цієї енергії достатньо тільки для подолання в окремих місцях потенціалу хімічних реакцій і ув'язування її в тій чи іншій мірі у структуру конденсату. Для колективного ж процесу кристалізації потрібно або суттєво збільшувати енергію частинок пари, або забезпечувати їхню високу енергетичну активність збільшенням температури підкладки.

## ВИСНОВКИ

Проведені спрощені теоретичні розрахунки процесів зародкоутворення аморфних халькогенідів у рамках простої моделі, коли енергія адсорбції на поверхні підкладки частинки пари пропорційна кількості атомів у ній. Отримані результати показують, що важливим фактором формування атомної сітки та наноструктури аморфних плівок халькогенідів є мас-спектрометричний склад конденсованої пари і особливості будови її багатоатомних частинок.

Теоретично показано, що час перебування багатоатомних частинок в адсорбованому стані на десятки порядків більший, ніж для окремого атома. При температурах конденсації, більших 300 К часи перебування в адсорбованому стані трьох- і більшаатомних частинок пари перевищують тривалість процесу

осадження плівок. В таких умовах за час конденсації на значні віддалі по поверхні росту плівки можуть мігрувати лише окремі атоми та кількоатомні частинки пари. Частинки ж пари із 4-10 атомів можуть переміщуватися за час конденсації лише на відстані в кілька нанометрів.

Експериментально встановлено, що при малих та середніх швидкостях поступлення пари на підкладку конденсація аморфних плівок халькогенідів переважно протікає за зародковим механізмом із розмірами критичних зародків не більше 1,5 нм. Віддалі між окремими критичними зародками на поверхні лежать у межах від 5 до 15 нм. Отримані експериментальні результати добре узгоджуються із даними теоретичного аналізу.

## Закономерности зародышеобразного механизма конденсации аморфных пленок халькогенидных полупроводников

А.В. Далекорей<sup>1</sup>, В.П. Иваницкий<sup>1</sup>, В.С. Ковтуненко<sup>2</sup>, Р.О. Мешко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, 88000, Ужгород, Украина

<sup>2</sup> ГВУЗ «Черкасский государственный технологический университет», бул. Шевченко, 460, 18006, Черкассы, Украина

Теоретически и экспериментально исследованы начальные этапы зародышеобразного механизма конденсации аморфных пленок сложных халькогенидов. Установлено важную роль сложного масс-спектрометрического состава паровой фазы в процессах зародышеобразования и роста аморфных островков халькогенидов на однородной поверхности подложки.

**Ключевые слова:** Механизмы конденсации, Аморфные пленки, Островковые пленки, Масс-спектры.

## Nucleation Processes at Condensation of Amorphous Chalcogenide Semiconductor Films

A.V. Dalekorey<sup>1</sup>, V.P. Ivanitsky<sup>1</sup>, V.S. Kovtunencko<sup>2</sup>, R.O. Meshko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uzhgorod National University, 46, Pidgirna Str., 88000, Uzhgorod, Ukraine

<sup>2</sup> Cherkask State Technological University, 460, Shevchenko Ave., 18006, Cherkasky, Ukraine

The initial stages of nucleation of amorphous chalcogenide semiconductor films were investigated theoretically and experimentally. The important role of the complex mass spectrometry of the vapor phase in the process of nucleation and growth of amorphous chalcogenides island on uniform substrate surface was found.

**Keywords:** Condensation mechanism, Amorphous films, Island films, Mass-spectrometry.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизмы образования и субструктура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972).
2. В.П. Захаров, В.С. Герасименко, *Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии* (Киев: Наукова думка: 1976).
3. *Рост поликристаллических и аморфных пленок. Физика и применение* (Пер. с англ./Под ред. Л. Казмерски) (Москва: Мир: 1983).
4. Д. Хирс, Г. Паунд, *Испарение и конденсация* (Москва: Металлургия: 1966).
5. В. Lewis, J.C. Anderson, *Nucleation and growth of thin films* (New-York: Academic Press: 1978).
6. I. Gutzow, I. Avramov, *J.Non-Cryst. Solids* **16**, 128 (1974).
7. Ю.Ф. Комник, *Физика металлических пленок* (Москва: Атомиздат: 1979).
8. А.П. Шпак, В.М. Рубиш, В.П. Иваницкий, Л.Ю. Куницька, *Невпорядковані системи. Ч.2. Халькогенідні стекла та аморфні плівки*. (Київ: КІМФ НАНУ: 2010).
9. S.R. Ovshinsky, *Phys. Prop. Amorph. Mater.* 105 (Bloomfield Hills: New York-London: 1985).
10. Ю.А. Колбановский, Л.С. Полак, *Доклады АН СССР* **274** №4, 847 (1984).
11. Л.А. Байдаков, Л.Н. Блинов, *Твердое тело: аморфное состояние вещества: Учебное пособие* (Л.: Из-во ЛПИ: 1984).