8. **Simmons J. G., Nadkarni G. S., Lancaster M. C.** Alternating current electrical properties of highly dopped insulating films.— "J. Appl. Phys.", 1970, vol. 41, p. 538.
9. **Hill R. M.** Poole-Frenkel conduction of amorphous solids.— "Phil. Mag.", 1971, vol. 23, p. 59.

Поступила в редакцию 25 мая 1978 г.;
окончательный вариант — 28 августа 1978 г.

УДК 539.213

А. Н. КЛИМИН, В. Г. ЦУКЕРМАН
(Новосибирск)

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ НАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА МЫШЬЯКА

Возможность селективного растворения халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) позволяет использовать эти материалы для формирования рельефных фазовых объектов (голограмм, фазовых фильтров, элементов интегральной оптики) и осуществлять их тиражирование. Чувствительность к электромагнитному излучению не только видимой, но и рентгеновской области [1], а также к электронному пучку [2] делает ХСП перспективными для применения в качестве высокоразрешающего фоторезиста в рентгеновской и электронной литографии. Наряду с прикладным значением исследование селективного растворения интересно также с точки зрения изучения механизма фотоструктурных превращений в ХСП [3].

В данной работе приводятся результаты исследования изменения скорости растворения напыленных пленок As_2S_3, подвергнутых термическому и световому воздействиям, в сравнении с изменением их оптических свойств.

Методика эксперимента. В качестве растворителей ХСП использовались щелочь (NaOH), диметиламин (ДМА) и диэтиламин (ДЭА). Пленочные образцы толщиной 3—4 мкм приготовлялись электронно-лучевым испарением в вакууме слитка состава As_2S_3 на полированные стеклянные подложки. Облучение производилось с помощью аргонового лазера ($\lambda=0{,}51$ мкм). Перед растворением облученных пленок на интерференционном микроскопе измерялась величина изменения показателя преломления Δn на длине волны 0,59 мкм. Степень селективности растворения определялась путем измерения высоты рельефа ΔH на границе облученного и необлученного участков пленки.

По аналогии с фоторезистами в случае уменьшения скорости растворения пленок после облучения селективное растворение считалось негативным, и наоборот, в случае увеличения — позитивным. Хранение образцов в полной темноте при комнатной температуре сроком до одной недели не приводило к заметному изменению скорости растворения. При получении экспозиционных зависимостей селективного растворения (зависимость ΔH от экспозиции) особое внимание обращалось на предохранение образцов от неконтролируемой засветки, которая, как будет показано ниже, может привести к изменению знака селективного растворения.

Результаты эксперимента. Скорость растворения необлученных пленок в щелочи возрастала с увеличением ее концентрации, которая изменялась в диапазоне от 0,03 до 0,33 н. При больших концентрациях состояние пленок после растворения было слишком плохим, чтобы проводить

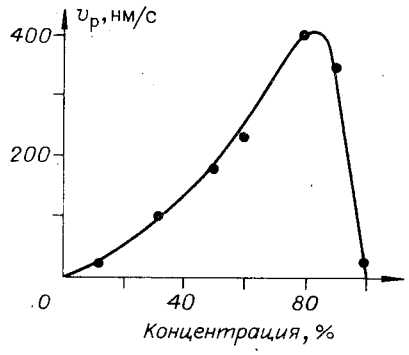

Рис. 1. Зависимость скорости растворения необлученной пленки As_2S_3 в ДЭА от концентрации растворителя.

измерения рельефа. В случае аминов скорость растворения пленок существенно зависела от степени разбавления растворителя водой. Для ДМА, начиная с максимально возможной для жидкой фазы 33%-ной концентрации, скорость растворения уменьшалась при разбавлении. ДЭА — растворитель, во всех отношениях очень схожий с ДМА, но в отличие от последнего может быть получен в 100%-ной концентрации. Скорость растворения необлученных пленок при разбавлении 100%-ного ДЭА вначале увеличивалась, достигая максимума при 80%-ной концентрации, и затем спадала до нуля (рис. 1). Как показано в [4], растворение механически измельченных слитков в аминах идет через стадию набухания с постоянной времени несколько суток для ДЭА и несколько десятков минут для ДМА. В наших экспериментах растворение пленок производилось за время не более 150 с, при этом набухание не наблюдалось, а в 100%-ном, специально обезвоженном ДЭА скорость растворения оказалась равной нулю.

Так как водные растворы аминов являются основаниями, естественно предположить, что механизм растворения в них во многом аналогичен механизму щелочного растворения. Однако действие водных растворов аминов имеет свои особенности, проявляющиеся в характере селективного растворения при облучении материала. Прежде всего селективное растворение в ДЭА меняется с позитивного на негативное при увеличении концентрации растворителя выше 60%. Кроме того, как оказалось, экспозиционные зависимости процесса позитивного растворения в аминах и щелочи отличаются друг от друга. Экспозиционные зависимости были получены при одинаковом времени растворения для таких концентраций растворителей, которые соответствовали примерно одной и той же скорости растворения необлученной пленки (~20 нм/с).

При растворении в щелочи на экспозиционной кривой наблюдается максимум (кривая *2*, рис. 2, *а*), положение которого практически не

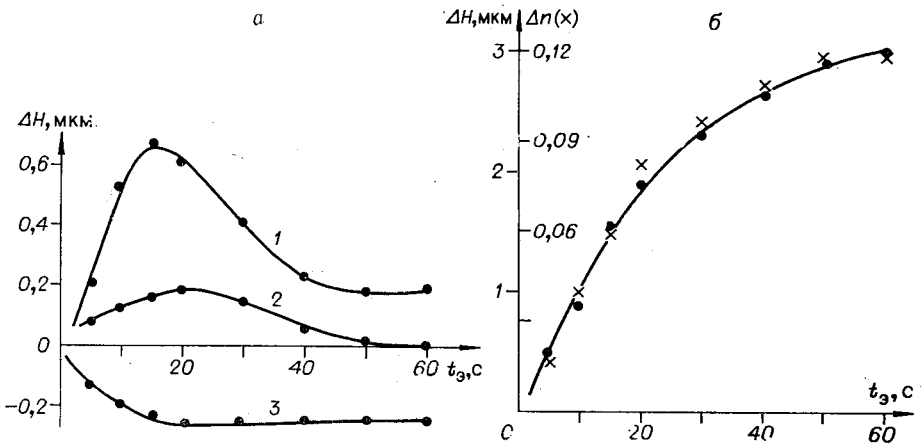

Рис. 2. Зависимость высоты рельефа ΔH и изменения показателя преломления Δn от времени экспозиции излучением аргонового лазера ($\lambda = 0{,}51$ мкм, $E = 60$ мВт) для пленки толщиной 4 мкм:

а — 10%-ный ДЭА (кривая *1*), 0,16 HNaOH (*2*), 98%-ный ДЭА (*3*); *б* — 10%-ный ДМА.

зависит от концентрации растворителя. Относительно необлученной пленки характер селективного растворения позитивен при любой экспозиции, однако в зависимости от предыстории образца (степень его предварительной засветки) можно осуществлять и негативное растворение, а на свеженапыленных образцах, облученных с максимальной экспозицией, соответствующей максимальному значению Δn, рельеф после растворения практически отсутствовал.

Экспозиционная зависимость позитивного растворения в 10%-ном ДЭА имеет вид (кривая *1*, рис. 2, *а*), аналогичный рассмотренному для щелочи. Так же, как и для щелочи, можно осуществить негативное растворение на предварительно облученных образцах. Отличие заключается в бо́льшем контрасте селективного растворения, причем спад кривой при больших экспозициях происходит до значения $\Delta H > 0$.

10%-ный ДМА в отличие от 10%-ного ДЭА и щелочи дает, помимо еще бо́льшего контраста, экспозиционную зависимость позитивного растворения с насыщением (рис. 2, *б*), причем, как видно из рисунка, она хорошо совпадает с зависимостью изменения показателя преломления от экспозиции. Такая корреляция сохраняется при различных концентрациях ДМА (до 33%).

Резко отличный характер селективного растворения получается для 98%-ного раствора ДЭА (кривая *3*, рис. 2, *а*). Как уже отмечалось, селективное растворение в данном случае негативное, а экспозиционная зависимость характеризуется насыщением, наступающим при значительно меньшей экспозиции, чем та, при которой достигается максимальное значение Δn.

Отжиг пленок, как и световое воздействие, приводил к изменению скорости их растворения (рис. 3). Зависимость скорости растворения пленок в натриевой щелочи от температуры отжига так же, как и при облучении, имеет максимум (кривая *1*, рис. 3), который лежит в интервале температур от 100 до 160°С. Точное положение максимума зависит от продолжительности отжига и не имеет принципиального значения для целей нашего исследования. Важно отметить, что скорость растворения образца, отожженного при температуре 180°С в течение 30 мин (режим полного стирания ранее записанного оптического изображения), меньше скорости растворения исходного образца или облученного до максимального значения Δn. В соответствии с этой разностью скоростей растворения на отожженных при 180°С и затем облученных образцах осуществляется селективное растворение с позитивным рельефом. Кро-

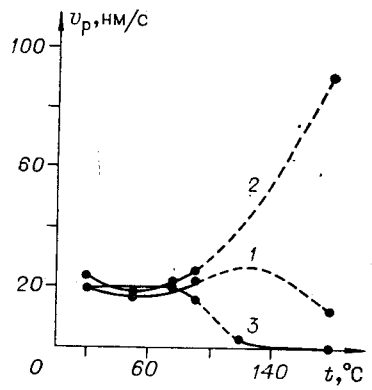

Рис. 3. Зависимость скорости растворения пленки As_2S_3 от температуры отжига (продолжительность отжига 30 мин):
кривая *1* — 0,16 HNaOH; *2* — 10%-ный ДМА; *3* — 98%-ный ДЭА.

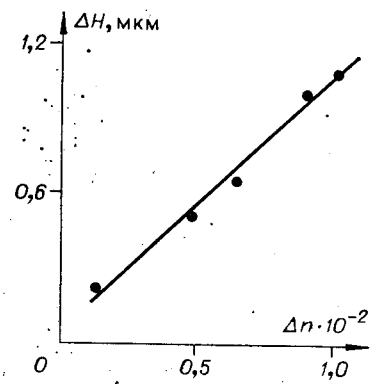

Рис. 4. Зависимость высоты рельефа отожженной (180°С, 30 мин) пленки As_2S_3 от величины изменения показателя преломления.
Растворение в 10%-ном ДМА (20 с).

ме того, имеется небольшой минимум скорости растворения при температуре отжига 60°С. Образцы, подвергнутые такому отжигу, имеют максимальный контраст селективного растворения в щелочи.

Зависимость скорости растворения в ДМА от температуры отжига образцов (кривая *2*, рис. 3), как и в случае щелочи, имеет небольшой минимум при 60°С, однако затем скорость растворения монотонно возрастает вплоть до температуры 180°С. Селективное растворение на полностью отожженных образцах (180°С за $t=30$ мин) остается позитивным, но с меньшим контрастом и так же, как на исходных пленках, пропорционально величине изменения показателя преломления (рис. 4).

Для 98%-ного ДЭА отжиг пленки при температуре больше 100°С приводит к резкому спаду скорости растворения до значения, близкого к нулю (кривая *3*, рис. 3). Селективное растворение на полностью отожженных образцах отсутствует.

тивное растворение в ДЭА с концентрацией больше 60% может быть представлено как молекулярное растворение, согласующееся с выводами работы [7] о растворении ХСП в аминах подобно органическим полимерам. Однако нерастворимость пленок в обезвоженном ДЭА и изменение характера растворения с негативного на позитивное при его разбавлении свидетельствует о том, что молекулярное растворение тесно связано со свойством амина как основания и постепенно переходит к щелочному растворению при достаточно сильном разбавлении амина. Что касается чисто щелочного растворения, то оно, как известно, протекает со скоростью гетерогенной химической реакции [8]. Таким образом, для рассмотренных растворителей действуют, по-видимому, два механизма растворения — молекулярный и химический. Причем в случае сильно разбавленных аминов оба механизма действуют одновременно, что определяет особенности селективного растворения облученных образцов.

Для объяснения этих особенностей мы привлекаем представления о валентно-переменных парах (ВПП) [9], которые являются заряженными дефектами, локализованными на атомах, имеющих различные конфигурации связей с ближайшими соседями. Для атомов халькогена такие конфигурации получаются, когда два атома, каждый двумерно-координированный в своем основном состоянии, образуют положительно заряженный атом в трехмерной конфигурации и отрицательно заряженный атом в одномерной конфигурации. Причем это остается справедливым, когда валентное изменение включает атом V группы. Как отмечают авторы работы [9], реверсивные фотоструктурные превращения могут быть результатом фотоиндуцированного рождения избыточной концентрации ВПП. Предполагаем, что это справедливо и для нереверсивных изменений в пленках. Кроме того, ВПП определяют химическую активность материала и, следовательно, скорость растворения в щелочи. С другой стороны, увеличение концентрации ВПП с увеличением экспозиций сопровождается полимеризацией напыленной пленки, причем сшивающими мостиками могут быть как сами ВПП, так и образующиеся в результате их компенсации нормальные связи. Увеличение степени разветвленности структурной сетки материала приводит к тому, что он становится более стойким к действию щелочи. Таким образом, возникают два конкурирующих процесса, одновременное и противоположное действие которых определяет в зависимости от экспозиции позитивное или негативное растворение неотожженных пленок в натри-

евой щелочи. Щелочная реакция в сильноразбавленных аминах дополняется разрыхляющим действием молекул амина (молекулярное растворение). Для ДЭА это приводит лишь к увеличению контраста селективного растворения. В случае использования в качестве растворителя ДМА разрыхляющее действие амина настолько сильное, что полимеризация уже не оказывает существенного влияния на скорость растворения и последняя пропорциональна общему числу ВПП, возникающих в результате облучения. Корреляция растворимости в ДМА с изменением показателя преломления свидетельствует в пользу предположения, что и показатель преломления изменяется пропорционально концентрации ВПП в процессе облучения пленок.

Термическое воздействие приводит к тем же результатам, что и световое. Единственная особенность — минимум скорости растворения при температуре отжига свеженапыленных пленок порядка 60°С — обязана своим происхождением, по-видимому, небольшой концентрации дефектных центров, которые компенсируются при значительно меньшей температуре, чем температура начала полимеризации. Так как структура напыленной пленки As_2S_3, наряду с молекулярностью, характеризуется также фазовой неоднородностью [6], такие центры можно связать с ВПП, присущими некоторой фазе, например фазе серы. Проявление зародышей такой фазы в области температур около 60°С при записи голограмм на предварительно отожженных материалах состава As—S наблюдалось в [10].

Селективное растворение на полностью отожженных пленках характеризуется отсутствием негативного растворения как в ДЭА, так и в щелочи и сохранением корреляции между экспозиционными зависимостями позитивного растворения в ДМА и показателя преломления. При этом контраст позитивного растворения в ДМА после полного отжига пленки уменьшается в 2 раза, а величина Δn — в 10 раз. Отсюда можно сделать вывод, что в основе как первого нереверсивного, так и последующих реверсивных изменений оптических свойств пленок под действием облучения лежит один и тот же процесс возникновения ВПП, однако в первом случае он сопровождается значительной структурной перестройкой материала (полимеризацией), вносящей существенный вклад в эти изменения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Климин А. Н., Короткевич М. Н., Кузнецов В. И., Шеромов М. А., Цукерман В. Г.** Действие синхротронного рентгеновского излучения на оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников. Препринт № 77—24. Новосибирск, изд. ИЯФ СО АН СССР, 1977.
2. **Каракулова Т. С., Наливайко В. И., Ремесник В. Г., Цукерман В. Г.** Импульсная реверсивная запись оптической информации в некоторых стеклообразных пленках.— «Квант. электроника», 1974, т. 1, № 3, с. 660.
3. **Gurevich S. B., Ilyashenko N. N., Kolomiets V. G., Zubin V. M., Shilo V. P.** Photostimulated changes of optical properties and structure of amorphous Se — As films.— "Phys. Stat. Sol. (a)", 1974, vol. 26, p. K127.
4. **Коломиец В. Г., Любин В. М., Шило В. П.** Растворение селенида мышьяка в органических растворителях.— ДАН СССР, 1974, т. 201, № 5, с. 1106.
5. **De-Neufvill J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R.** Photostructural transformation in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films.— "J. Non-Cryst. Sol.", 1973/1974, vol. 3, N 2, p. 191.
6. **Apling A. J., Zeadbetter A. G., Wright A. C.** A comparison of the structures of vapour deposited and bulk arsenic sulfide glasses.— "J. Non-Cryst. Sol.", 1977, vol. 23, N 3, p. 369.
7. **Kolomiets B. G., Zubin V. M., Shilo V. P., Averjanov V. Z.** Polymeric structure and energy spectrum of local states of vitreous arsenic selenide.— "J. Non-Cryst. Sol.", 1972, vol. 8—10, p. 1017.
8. **Мюллер Р. М., Борисова З. У., Гребенщикова Г. И.** Кинетика растворения селенида мышьяка в щелочном растворителе.— ЖПХ, 1961, т. 34, с. 533.

9. **Kastner M., Adler D., Fritzsche H.** Valence — alternation model for localized gap states in lone — pair semiconductors.— "Phys. Rev. Lett.", 1976, vol. 37, N 22, p. 1504.
10. **Карнатовский В. Е., Цукерман В. Г.** О возможности температурного регулирования свойств голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников.— «Квант. электроника», 1977, т. 4, № 6, с. 1269.

Поступила в редакцию 25 мая 1978 г.;
окончательный вариант — 20 июля 1978 г.

УДК 621.315.592

В. И. БУДАРНЫХ, В. А. ИВАНЧЕНКО, Л. М. ЛОГВИНСКИЙ, В. Э. РЯБЧЕНКО

(Новосибирск)

О НЕКОНТРОЛИРУЕМОМ ЛЕГИРОВАНИИ ПЛЕНОК АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭПИТАКСИИ

Оперативный контроль качества, совмещенный с управлением составом растущего слоя, делает технологию молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) в сверхвысоком вакууме (СВВ) уникальной при решении целого ряда задач микроэлектроники и интегральной оптики [1—3]. Однако этот метод синтеза монокристаллических слоев, как ни один другой, требует тщательной отработки технологического процесса с целью учета большого количества различных факторов, поддающихся управлению и влияющих на качество эпитаксиальных пленок.

Ниже рассмотрены свойства пленок арсенида галлия, выращенных методом МЛЭ на установке, конструкция которой описана в [4], и некоторые особенности технологического процесса, которые приходится учитывать при постановке этих работ.

Для получения молекулярных пучков применялись эффузионные испарители типа ячеек Кнудсена. Испарители ориентировались таким образом, чтобы потоки молекул галлия и мышьяка попадали на подложку, укрепленную на специальном держателе. Устройство держателя обеспечивало равномерный по площади нагрев трех подложек до температуры 900 К и их последовательную установку для эпитаксии без нарушения вакуума. Измерение температуры подложек и испарителей осуществлялось хромель-алюмелевыми термопарами, находящимися в тепловом контакте с подложками и испарителями. Стабилизация температуры во время эпитаксии обеспечивалась прецизионным терморегулятором ПИТ-3А с точностью не ниже 0,5 К [5]. Состав остаточных газов в рабочем объеме камеры анализировался с помощью модифицированного квадрупольного масс-спектрометра КМ-1. Давление во время синтеза было меньше чем $5 \cdot 10^{-8}$ тор и определялось в основном парами мышьяка.

Источниками Ga и As служили испарители, загруженные соответственно галлием ГЛ 000 и GaAs. Ячейки нагревались до температуры в диапазоне 1220—1300 К для галлия и 1140—1170 К для мышьяка так, чтобы обеспечить отношение интенсивностей переноса галлия и мышьяка к подложке 1 : 10. Большая часть экспериментов проводилась при температуре подложки 830 К. Изменением температуры источников скорость роста пленок менялась от 0,01 до 0,15 нм/с.

В качестве подложек использовались монокристаллические шайбы арсенида галлия марки АГЧТ, легированные теллуром до концентрации 10^{17}—10^{18} см$^{-3}$, и марки АГП с проводимостью 10^6 Ом·см$^{-3}$, ориен-