



ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

НОВОЖИЛОВ ВАСИЛИЙ ПАВЛОВИЧ

УПРАВЛЕНИЕ СВОИСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ И ТОНКИХ
ШЛЁНОК С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

(Специальность 01.04.04 – физическая электроника
в том числе квантовая).

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук.

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1977

Работа выполнена на физическом факультете Московского Государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент Е.М.Дубинина

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук Н.А.Пенин
кандидат химических наук В.М.Колотыкин

Ведущая организация: указана в решении учёного совета.

Автореферат разослан " " 1977 г.
Защита диссертации состоится " " 1977 г.
в _____ на заседании Специализированного Совета № 2
отделения радиофизики в Московском Государственном университете
имени М.В.Ломоносова по адресу:
г. Москва, 117234, физический
факультет МГУ аудитория 5-19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
физического факультета МГУ.

Учёный секретарь Специализированного Совета №2
ОФ кандидат физико-математических наук, доцент
(Е.М.ДУБИНИНА).



I

Одной из основных и наиболее сложных проблем физики тонких пленок является задача получения пленочных структур с заданными свойствами. Отличие свойств вещества в пленочном и массивном состоянии даёт дополнительные возможности для получения специальных характеристик материала, опираясь на которые возможно создание принципиально новых элементов. Однако на этом пути имеются большие трудности, связанные с особенностями протекания неравновесных процессов, характерных для тонких пленок, приводящие к нестабильности и плохой воспроизводимости их свойств. В связи с этим практическое использование тонких пленок находится в прямой связи с методами их получения с запrogramмированными свойствами. Одним из возможных путей решения этой задачи является использование радиационного воздействия в качестве дополнительного, хорошо контролируемого параметра осаждения.

Целью настоящей работы является изучение возможности и эффективности использования электронного облучения для формирования покрытий с заданной проводимостью на основе полимерных пленок, полученных методом электронно-лучевой полимеризации.

В работе Саад-Эльдина, выполненной в МГУ, была показана принципиальная возможность получения композиционных резистивных покрытий из металло-наполненных полимеров. Однако для реального использования предложенного метода необходимы чёткие критерии для выбора полимерной основы и детальное рассмотрение физических процессов, происходящих на разных стадиях формирования пленки. В связи с этим работа делится на четыре основные части:

В первой части приведен обзор литературы, в котором рассмотрены
1-134б

известные механизмы роста металлических и полимерных плёнок, а также ионизирующих облучений на процессы адсорбции и начальные стадии роста плёнок. В конце обзора кратко изложены механизмы проводимости в аморфных диэлектрических и полупроводниковых материалах.

Вторая часть работы посвящена изучению влияния электронного облучения на свойства аморфных диэлектрических поверхностей и росту на последних тонких металлических плёнок.

В третьей части выясняется действие электронного облучения на свойства различных полимерных материалов.

Четвертая часть работы посвящена исследованию свойств металлонаполненных полимерных плёнок.

Влияние облучения медленными электронами ($0,6 + 2$ кэВ) на свойства поверхности определяли в работе через изучение начальной стадии процесса осаждения металла на диэлектрической подложке, которую можно рассматривать как стадию декорирования, то есть своеобразное проявление центров конденсации. Были рассмотрены подложки трех типов: ситалл, стекло и слой полимера. Выбор этих подложек определен тем, что первые два материала являются классическими нейтральными подложками, используемыми в плёночной электронике, в то время как изменение свойств поверхности полимера находится в прямой связи с основной целью работы.

Из литературных данных имеются сведения только об изменении характеристик конденсации вещества на монокристаллической поверхности галогенидов щелочных металлов. При наличии облучения наблюдается явление электронной стимуляции осаждения, проявляющееся в увеличении числа центров конденсации и

ориентированном росте металлической пленки в тонких слоях. Эти изменения связаны со специфическим строением кристалла: под действием электронного облучения десорбируется хлор, в результате образуется дефект, который служит центром конденсации с большей энергией связи. В этом случае результат электронного воздействия мало отличается от результата ионного облучения. В настоящей работе исследуются поверхности аморфных диэлектриков и процессы, возникающие при их облучении, должны быть существенно иными.

Влияние электронного облучения на свойства поверхности ситалла изучалось через процесс осаждения сурьмы на ситалловой подложке. Исследуемую поверхность предварительно очищали ионами аргона с энергией 600 эВ и отжигали в вакууме $5 \cdot 10^{-11} + 10^{-10}$ торр в течение 30 минут при температуре 700°C . Чистоту поверхности контролировали с помощью Оже-спектрометра, поскольку эксперимент выполнялся в камере Оже-анализатора.

Перед напылением металла часть ситалловой подложки облучали электронным пучком, источником которого являлась пушка Оже-анализатора; другая часть подложки оставалась невозмущенной. После напыления сурьмы на всю подложку из одного и того же испарителя оказалось, что амплитуда оже-пика сурьмы на облученной части подложки в $2 + 2,5$ раза выше чем на необлученной. Исследования полученных пленок в электронном микроскопе показали, что при облучении плотность островков сурьмы возрастает во столько же раз, а их средние размеры не изменяются. Это позволило измерять отношение концентрации центров конденсации через отношение пиков сурьмы на облученной и необлученной частях поверхности.

Зависимость этого отношения от времени облучения имела насыщение, соответствующее дозе $8,8 \cdot 10^{14}$ эл/см². Поскольку величина дозы, при которой происходит насыщение концентрации дополнительных центров конденсации, на порядок меньше дозы, необходимой для того, чтобы в результате деструкции установилось стационарное состояние поверхности, то эффект электронной стимуляции не может быть связан с деструкцией материала подложки под действием облучения. Столь быстрое насыщение скорее всего связано с процессом зарядки поверхностных состояний диэлектрика. При этом изменение концентрации дополнительных центров конденсации со временем, прошедшим после облучения и измеряемое отношением:

$\frac{N_j}{N_0} - 1$ (где N_j - поверхностная концентрация центров конденсации при облучении; N_0 - без него) носит экспоненциальный характер:

$$\frac{N_j}{N_0} - 1 \sim \exp - \frac{t}{T}$$

и отражает, по-видимому, процесс релаксации медленных состояний. Постоянная времени $T \approx 50$ минут при комнатной температуре и уменьшается с повышением температуры подложки.

Увеличение концентрации центров конденсации при облучении наблюдалось и на поверхности полимерной пленки.

Таким образом радиационная деструкция поверхности не является необходимым условием для стимулированного осаждения пленок: возрастание числа активных центров возможно и за счет зарядки поверхности.

Для того, чтобы установить природу дополнительных центров конденсации, было проведено измерение энергии пленкообразования, пользуясь зависимостью критического потока от температуры подложки:

$\psi_{kp} = C \cdot \exp - \frac{U}{kT}$

где U - энергия пленкообразования; T - абсолютная температура подложки. Критический поток атомов серебра, выбранного в качестве напыляемого материала из-за его низкой химической активности, рассчитывается через температуру кнудсеновского источника, которая стабилизировалась с помощью специально сконструированной схемы с точностью до $0,5^\circ\text{C}$, что обеспечивало стабильность потока порядка 3%. Электронная пушка позволяла получать однородный пучок при плотности тока $I + 800 \mu\text{A}/\text{см}^2$. Подложкой служила полимерная пленка, выращенная на поверхности стекла путем электронно-лучевой полимеризации. Регистрация осаждения металла осуществлялась с помощью эллипсометра. Поскольку с превышением критического потока пленкообразования ψ_{kp} начинается необратимый процесс роста пленки, показания эллипсометра ψ и Δ монотонно изменяются со временем. Такие изменения и служили индикаторами начала роста пленки, что позволяло избежать сложной процедуры расчета толщины металлической пленки. Измеренная зависимость критического потока от обратной температуры подложки

$$\ln \psi_{kp} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

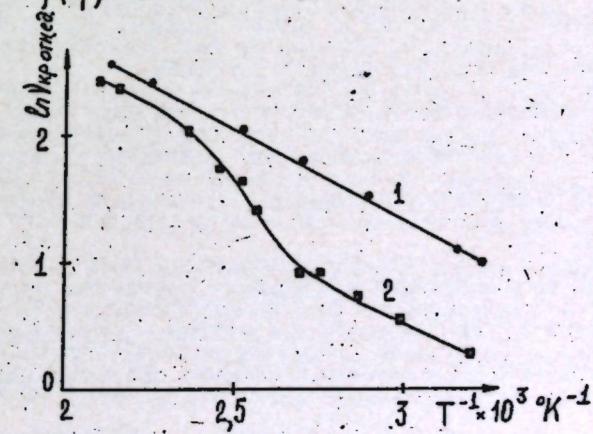


Рис. I.

Как видно зависимость является прямолинейной с наклоном, соответствующим 0,1 эВ для необлученной подложки (верхняя кривая). При облучении (нижняя кривая) величина критического потока уменьшается в 2,3 раза в области низких температур, а наклоны $\ln V_{kp} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в этой области попрежнему соответствует энергии пленкообразования 0,1 эВ. При увеличении температуры выше 100°C наблюдается возрастание критического потока. Аналогичное изменение V_{kp} имеет место и при осаждении Sb на стеклянной подложке. В обоих случаях рост критического потока происходит при температурах, когда возникает заметная проводимость стеклянной подложки, что также говорит в пользу предположения связи дополнительных центров с зарядкой поверхности. Поскольку толщина полимерной пленки (500 Å) много меньше длины дебаевского экранирования, то увеличение концентрации носителей тока в стеклянной подложке приведет к возрастанию проводимости полимерного покрытия и вследствии этого к уменьшению концентрации центров, если таковыми являются заряженные поверхностные состояния.

Ясно, что для больших уровней генерации пар носителей, значение критического потока не должно зависеть от плотности тока в пучке, что было подтверждено на опыте.

Таким образом можно сделать вывод, что увеличение числа центров конденсации под действием электронного облучения в отсутствии радиационной деструкции объясняется электрической зарядкой поверхности.

Обнаруженное понижение критического потока при облучении диэлектриков можно использовать для локального формирования диспергированных пленок металла при низких скоростях роста.

Изменение плотности центров конденсации неизбежно влияет и на структуру последующих слоев осадка, что нами было проверено экспериментально на примере пленок сурьмы и алюминия. Более мелкая структура пленок, получавшихся при электронном облучении, позволяет формировать плотные мелкоструктурные покрытия и при повышенных температурах подложки. При осаждении Sb на моно-кристаллическую поверхность $NaCl$, облучаемую электронным пучком, наблюдалось понижение температуры эпитаксии на 200°C и появление единой ориентации в диспергированной пленке, которая сохранилась в толстых слоях и соответствовала плоскости (112) сурьмы. В случае осаждения сурьмы на поверхность пленки аморфной моноокиси кремния, появления единой ориентации не наблюдалось.

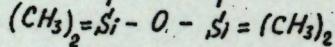
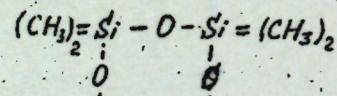
Третья часть работы посвящена разработке методов формирования проводящих слоев на основе тонких полимерных пленок, полученных методом электронно-лучевой полимеризации. Основным преимуществом метода является принципиально наиболее высокая локализация. Традиционное использование электронно-лучевой литографии заключается в изготовлении резистивной маски на поверхности твердого тела, которая выполняет защитные функции в процессах легирования, травления или окисления поверхности. В последнее время ведутся интенсивные поиски методов и материалов, с помощью которых возможно изготовление отдельных рабочих элементов схем непосредственно в результате электронно-лучевого воздействия. Одним из возможных решений задачи является использование явления электронно-лучевой полимеризации. Этот процесс существенно отличается от химических методов полимеризации и в первую очередь тем, что полимеризация происходит под действием высоковысоконапряженного инициатора реакции. Если при химических

методах в реакции участвуют определенные группы связей, то электронное облучение может привести к возбуждению любых, в том числе и не характерных для химически полимеризованного вещества, связей. Кроме того, в результате облучения заполимеризованного вещества, возможна радиационная десорбция легких фрагментов полимерной макромолекулы. В результате обоих процессов продукт реакции содержит большое число поперечных сшивок, что приводит к высокой стойкости его к действию растворителей и неизбежно влияет на электрические свойства.

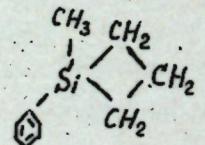
Для того, чтобы понять связь свойств полученных пленок с режимом их изготовления и структурой исходного соединения необходимо знать результат воздействия облучения на полимер. С этой целью был поставлен ряд опытов по облучению сформированной полимерной пленки в отсутствии поступающего на поверхность потока мономера.

Были детально испытаны три исходных вещества:

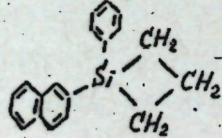
I. Тетраметилсилоксан



2. I - метил - I - мета - толил - I - силацикlobутан



3. I - & - I - нафтил - I - фенил - силацикlobутан



Оказалось, что при облучении пленки меняется коэффициент вторичной эмиссии её поверхности. На опыте наиболее просто измерялось напряжение второй единицы, то есть значение ускоряющего напряжения, при котором коэффициент вторичной эмиссии в области больших ускоряющих напряжений равен 1; при этом ток через полимерную пленку равен 0. Облучение поверхности сформированной пленки вызывает уменьшение напряжения второй единицы, что может свидетельствовать об изменении состава поверхности, в частности об обогащении поверхности кремнием и углеродом в результате десорбции водорода. Действительно, эти вещества имеют низкое значение U_{II} (400 В - кремний, 200 В - углерод), в то время как начальное значение U_{II} для исследованных соединений лежит в области 800 + 1000 В. Зависимость значения второй единицы от времени облучения позволила установить, что

$$U_{II} = U_{II}(f_c \cdot t)$$

где f_c - плотность потока электронов, то есть скорость десорбции пропорциональна плотности потока электронов.

Деструкция пленки в результате облучения подтверждается и данными оже-спектроскопии. При облучении пленки, по-видимому, за счет уменьшения степени экранировки его атомов, амплитуда оже-пика кремния возрастает на 20%, а положение пика смешается в область высоких энергий, что свидетельствует об изменении химической структуры соединения. Скорость десорбции вместе со скоростью роста определяют степень деструкции, а следовательно и электрические свойства соединения. Феноменологическая модель кинетики роста полимерной пленки предсказывает линейное возрастание скорости роста с увеличением плотности потока электронов в случае, когда скорость поступления молекул мономера на поверхность много больше скорости роста пленки; кроме того, в любом

случае скорость роста пропорциональна потоку молекул мономера. Для всех исследованных веществ скорость роста линейно зависела от плотности потока электронов, однако зависимость её от давления (потока) паров мономера оказалась сложнее: при давлениях $5 \cdot 10^{-6}$ торр наблюдалось увеличение скорости роста с давлением, однако при превышении этого значения возрастание скорости роста происходило только на 40% при увеличении потока до 10^{-4} торр. Это говорит о том, что концентрация молекул мономера на поверхности изменяется мало с изменением давления, то есть реализуется случай десорбции газа с большей энергией связи молекул с подложкой чем друг с другом.

Степень деструкции сформированной пленки также контролировалась по значению U_d . Оказалось, что U_d не зависит ни от плотности облучающего тока, ни от ускоряющего напряжения. Независимость от плотности тока связана с линейной зависимостью от этой величины скорости деструкции и роста пленки. Независимость от энергии электронов говорит о том, что зависимости сечений возбуждений, приводящих к деструкции и полимеризации, одни и те же. Изменить степень деструкции оказалось возможным вариацией потока мономера. Сопоставление свойств полученных пленок проводилось по отношению скорости роста к потоку электронов η , которое дает средний объемный прирост вещества на один электрон. С уменьшением η (увеличением степени деструкции) проводимость пленок, полученных на основе любого исследованного соединения, увеличивалась. Так, например, при получении пленок из вещества 2 оказалось возможным изменить удельную проводимость на 8 порядков величины за счет изменения η при напряженности поля 10^3 В/см. Проводимость полимерных покрытий, полученных при малых η , описывалась соотно-

$$\text{шением: } G = G_0 \exp - \frac{E_A}{kT}$$

Пленки, полученные при $\eta = 0,4 \text{ A}^0/\text{электрон}$, имели энергию активации $0,175$ эВ и проводимость при комнатной температуре $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С увеличением η в три раза удельная проводимость уменьшается на 2 порядка величины. Особый интерес представляет возможность получения высококачественных диэлектрических пленок на основе этого же вещества. Для этого оказалось необходимым поднять η до $1,6 \text{ A}^0/\text{электрон}$ и устранить процесс electrostaticской деструкции полимера в сильных электростатических полях, возникающих в результате зарядки поверхности, что достигалось стабилизацией в процессе роста пленки. Механизм проводимости пленок, полученных при больших исследовался в конденсаторных структурах. Линейность ВАХ во Френкелевых координатах говорит в пользу объемных механизмов проводимости, связанных с повышением энергии ионизации донорных центров в сильных ($3 \cdot 10^5$ В/см) полях.

Аналогичные результаты получены и для пленок на основе вещества 3. Удельная проводимость их при $\eta = 0,4 \text{ A}^0/\text{эл-н}$ на порядок выше ($10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре), а энергия активации $0,19$ эВ. Изолирующие покрытия из этого же соединения были детально исследованы ранее в работе С.С. Еловикова, где был установлен объемный механизм их проводимости. Повышение проводимости пленки с увеличением деструкции, температурная зависимость проводимости в слабых полях, подчиняющаяся соотношению $G = G_0 \exp - \frac{E_A}{kT}$, низкая энергия активации E_A и высокое значение удельной проводимости говорят о том, что при электронно-лучевой деструкции вещества 2 и 3, которые являются высоконенасыщенными соединениями, образуются полупроводниковые органические соединения. Полупроводниковые свойства вещества

приобретает, по-видимому, за счет наличия в исходной молекуле значительных участков полисопряжения. Деструкция приводит к расширению областей полисопряжения за счет возникновения их поперечных сшивок, что облегчает переход носителей с одной области на другую, за счет снижения ширины потенциального барьера. В пользу этого говорят и немонотонная зависимость удельной проводимости от температуры: для пленок соединения 3, полученных при больших η , наблюдается резкое возрастание проводимости с понижением температуры, которое возникает вблизи температуры стеклования. Рост проводимости с понижением температуры в этом случае можно объяснить уменьшением ширины потенциальных барьеров между отдельными областями полисопряжения, поскольку известно, что проводимость органических полупроводников сильно возрастает с повышением давления.

Таким образом, изменения режим полимеризации, возможно получить из одного и того же исходного соединения как высококачественные диэлектрические (большие η), так и полупроводниковые (малые η) пленки. При этом механизм электронно-лучевой деструкции аналогичен механизму термической деструкции, но имеет преимущества, связанные с высокой локальностью воздействия. При равных η проводимость пленок на основе высоконенасыщенных органических соединений тем выше, чем больше участков полисопряжения в исходной молекуле.

Резко отличными свойствами обладали полимерные пленки, полученные на основе вещества I, которое не имеет ненасыщенных связей и основная цепь которого состоит из атомов кремния и кислорода: $-Si-O-$. Полученные покрытия имели проводимость на 6 порядков меньшую при тех же η . В случае малых η (больших степеней деструкции) ВАХ пленок соответствовала току,

ограниченному объемным зарядом при наличии мелких ловушек ($0,26$ эВ). Повидимому деструкция политетраметилсилоксана приводит к формированию соединения, близкого к аморфной моноокиси кремния, что объясняется наибольшей устойчивостью основной цепи полимера, которая и определяет его предельную структуру.

Дальнейшее повышение проводимости покрытий и уменьшение энергии активации оказалось возможным, используя внедрение металла в растущую полимерную пленку этому вопросу посвящена четвертая часть работы. Для формирования проводящей пленки на подложку дополнительно направляли поток атомов металла из прямонакального кнудсеновского источника. Величину потока рассчитывали по температуре испарителя и стабилизировали с точностью 5%. Эксперимент проводили в цельнометаллической вакуумной камере, откачиваемой электроразрядными насосами при вакууме по активным газам (кислороду и азоту) $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ торр. В качестве исследуемых наполнителей использовались серебро и сурьма. Полученные пленки исследовались в электронном микроскопе УМ-100С. При этом оказалось, что, начиная с некоторого потока ν_3 , возникает разрастание островков серебра со временем напыления. Повидимому, это значение потока соответствует равенству скоростей роста металлической и полимерной компонент. Таким образом, имеются два характерных потока: ν_0 (критический поток пленкообразования) и ν_3 поток с которого возникает разрастание островков металла). При потоках, меньших ν_0 , то есть в закрытических условиях, роль металла, вводимого в полимер, аналогична роли легирующей примеси в полупроводнике, так как в этом случае мала вероятность образования металлических обединений. При $\nu_0 < \nu < \nu_3$ скорость роста полимерной пленки превышает

приобретает, по-видимому, за счет наличия в исходной молекуле значительных участков полисопряжения. Деструкция приводит к расширению областей полисопряжения за счет возникновения их поперечных сшивок, что облегчает переход носителей с одной области на другую, за счет снижения ширины потенциального барьера. В пользу этого говорят и немонотонная зависимость удельной проводимости от температуры: для пленок соединения 3, полученных при больших η , наблюдается резкое возрастание проводимости с понижением температуры, которое возникает вблизи температуры стеклования. Рост проводимости с понижением температуры в этом случае можно объяснить уменьшением ширины потенциальных барьеров между отдельными областями полисопряжения, поскольку известно, что проводимость органических полупроводников сильно возрастает с повышением давления.

Таким образом, изменения режим полимеризации, возможно получить из одного и того же исходного соединения как высококачественные диэлектрические (большие η), так и полупроводниковые (малые η) пленки. При этом механизм электронно-лучевой деструкции аналогичен механизму термической деструкции, но имеет преимущества, связанные с высокой локальностью воздействия. При равных η проводимость пленок на основе высоконенасыщенных органических соединений тем выше, чем больше участков полисопряжения в исходной молекуле.

Резко отличными свойствами обладали полимерные пленки, полученные на основе вещества I, которое не имеет ненасыщенных связей и основная цепь которого состоит из атомов кремния и кислорода: $-Si-O-$. Полученные покрытия имели проводимость на 6 порядков меньшую при тех же η . В случае малых η (больших степеней деструкции) ВАХ пленок соответствовала току,

ограниченному объемным зарядом при наличии мелких ловушек (0,26 эВ). Повидимому деструкция политетрафенилсилооксана приводит к формированию соединения, близкого к аморфной моноокиси кремния, что объясняется наибольшей устойчивостью основной цепи полимера, которая и определяет его предельную структуру.

Дальнейшее повышение проводимости покрытий и уменьшение энергии активации оказалось возможным, используя внедрение металла в растущую полимерную пленку этому вопросу посвящена четвертая часть работы. Для формирования проводящей пленки на подложку дополнительно направляли поток атомов металла из прямонакального кнудсеновского источника. Величину потока рассчитывали по температуре испарителя и стабилизировали с точностью 5%. Эксперимент проводили в цельнометаллической вакуумной камере, откачиваемой электроразрядными насосами при вакууме по активным газам (кислороду и азоту) $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ торр. В качестве исследуемых наполнителей использовались серебро и сурьма. Полученные пленки исследовались в электронном микроскопе УEM-100С. При этом оказалось, что, начиная с некоторого потока ν_3 , возникает разрастание островков серебра со временем напыления. По-видимому, это значение потока соответствует равенству скоростей роста металлической и полимерной компонент. Таким образом, имеются два характерных потока: ν_0 (критический поток пленкообразования) и ν_3 поток с которого возникает разрастание островков металла). При потоках, меньших ν_0 , то есть в закритических условиях, роль металла, вводимого в полимер, аналогична роли легирующей примеси в полупроводнике, так как в этом случае мала вероятность образования металлических единений. При $\nu_0 < \nu < \nu_3$ скорость роста полимерной пленки превышает

I4

скорость роста металлических островков, что лимитирует максимальный размер последних. Поскольку $\sqrt{3}$ связан со скоростью роста полимерной пленки, то при увеличении её значение $\sqrt{3}$ возрастает.

Поскольку наполнение пленки металлов управлялось изменением потока атомов металла, были проведены измерения коэффициента напыления с помощью оже-спектрометрии. Коэффициент наполнения измерялся как отношение оже-пика металла (серебра) к оже-пике кремния. Оказалось, что наполнение металлом происходит начиная с потоков, меньших критического и коэффициент наполнения пропорционален величине потока. С превышением $\sqrt{3}$ происходит резкое возрастание коэффициента наполнения, но зависимость его от потока атомов серебра остается вплоть до значения $\sqrt{3}$, при котором коэффициент наполнения не может быть измерен, поскольку металлическая компонента в пленке приобретает гранулированную структуру, размеры островка которой больше глубины выхода оже-электронов.

Металлополимерные пленки на основе соединения 2 и серебра имели симметрическую проводимость при полях до $3 \cdot 10^3$ В/ом и единую энергию активации проводимости в области температур $40 + 140^\circ\text{C}$. Зависимость энергии активации (1) и удельной проводимости при комнатной температуре (2) от потока атомов серебра приведены на рис. 2.

Изменение наклона кривых происходит вблизи значения $\sqrt{3}$. Внедрение металла в пленку приводит в основном к изменению E_A в то время как значение предэкспоненциального множителя G_0 изменяется незначительно.

Удельная проводимость пленки зависит от её толщины, причём вид размерного эффекта определяется потоком серебра. При потоках, меньших $\sqrt{3}$, и толщине пленки $> 1000 \text{ \AA}$ размерный эффект хорошо описывается соотношением:

$$G = G_\infty \left(1 - \frac{\lambda}{d}\right)$$

где G_∞ — проводимость массивного материала
 $\lambda = 400 + 500 \text{ \AA}$; d — толщина пленки в \AA .

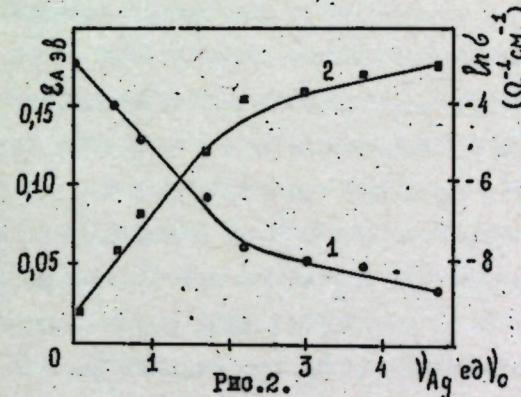


Рис.2.

При меньших толщинах наблюдался замедленный рост удельной проводимости с толщиной, что скорее всего связана с иным характером рассеяния носителей на границе с подложкой. Несколько лучшее согласие с экспериментом давало эмпирически полученное соотношение (при $d \geq 600 \text{ \AA}$).

$$G = G_\infty \left(1 + \frac{\lambda}{d-\Delta}\right)^{-1}$$

где $\lambda \approx \Delta \approx 400 + 500 \text{ \AA}$.

При потоках атомов металла $> \sqrt{3}$ характер размерного эффекта определялся изменением структуры пленки со временем напыления, которое связано с ростом островков металла.

Измерить поверхностную проводимость при внедрении металла и потоках $< \sqrt{3}$ в пленки политетраметилсилоксана (соединение I) не удалось, что и следовало ожидать, поскольку для этого сое-

димения характерны отсутствие насыщенных связей и широкая запрещенная зона, обусловленная более стабильной основной цепью полимера. Заметная проводимость таких пленок возникла только после превышения $\sqrt{J_3}$. С увеличением потока серебра вблизи $\sqrt{J_3}$ на 30% проводимость полимерного покрытия возрастала более чем на четыре порядка величины. Зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры имела нелинейный характер, что скорее всего связано со значительным разбросом работы выхода из островков из-за дисперсии их размеров. ВАХ линейны при малых потоках металла и нелинейны при больших. Анализ полученных результатов позволяет установить, что в этом случае характер изменения проводимости при внедрении металла в основном аналогичен керметным композициям диэлектрик-благородный металл.

Основные выводы.

1. Обнаружено явление электронно-лучевой стимуляции осаждения металла в случае аморфных подложек. Стимуляция наблюдается при неизменной энергии связи с центром конденсации за счет увеличения их плотности, что позволяет получать мелкоструктурные пленки при повышенных температурах подложки.

2. Изменением режимов электронно-лучевой полимеризации при получении полимерных пленок возможно формирование как высококачественных диэлектрических, так и проводящих слоев на основе высоконенасыщенных кремний органических соединений.

3. Проводимость сильнодеструктированного полимера, полученного методом электронно-лучевой полимеризации, определяется предельной структурой, которая связана со строением основной цепи.

4. При электронно-лучевой полимеризации высоконенасыщенных органических соединений за счет высоких степеней деструкции возможно локальное формирование пленок полупроводниковых органических соединений.

5. Наполнением пленок металлом можно изменить энергию активации проводимости в пределах $0,125 < \xi_A < 0,175$ эв. при потоках меньше критического, что позволяет изменять проводимость покрытия в режиме локального осаждения. В этом случае проводимость металлонаполненного полимера на основе деструктированных ненасыщенных органических соединений аналогична проводимости аморфных примесных полупроводников.

6. Проводимость гранулированных композиционных полимерных пленок аналогична проводимости керметных композиций на основе диэлектриков или полупроводников в зависимости от предельной структуры исходного соединения.



Основные результаты опубликованы в следующих
работах:

1. Дубинина Е.М., Еловиков С.С., Новожилов В.П.. Труды III Украинской республиканской конференции по электронной оптике и её применением. ч. II стр. 59-62, Харьков, 1974.
2. Е.М.Дубинина, В.П.Новожилов, С.С.Еловиков. Вестник Московского университета, физика астрономии, № I, стр.54-62, 1976 г.
3. E.M. Dubinina, S.S. Elovikov; V.P. Novojilov
Thin Solid Films, 37, (1976), 7-14.
4. Е.М.Дубинина, В.П.Новожилов, И.С.Будилова. Радиотехника и электроника, т. , вып.2, стр. 1977.

Докладывались.

1. На "Всесоюзной конференции по росту интегральных кристаллов и тонких пленок, 1974.(г.Воронеж)."
2. На "III Украинской республиканской конференции по электронной оптике и её применением", Харьков 1974.
3. На "X Всесоюзной конференции по электронной микроскопии"
г. Ташкент, 1976 г.
4. На симпозиуме "Активируемые процессы микроэлектроники"
МИЭТ, г.Москва, 1975 г.

Подп. к печати 14/IV.77г. л-89304 Ф.
Физ. п. л. 1,25 Уч.-изд. л. 1,0 Заказ 1345
Тираж 100

Изд-во Московского университета, Москва, К-9;
ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинград