

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

**МАТЕРИАЛЫ
ЭЛЕКТРОННОЙ
ТЕХНИКИ**

2'12

Индекс по каталогу АО «Роспечать» 47215

ISSN 1609–3597

Главный редактор
Ю. Н. Пархоменко

Заместители главного редактора
Ю. В. Осипов, С. П. Кобелева

Ответственный секретарь редакции
А. А. Космынина

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурин Р. Х., д-р техн. наук, проф.
Асеев А. Л., акад. РАН
Белогорохов А. И., д-р физ.-мат. наук, проф.
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф.
Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гармаш В. М., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гераськин В. В., д-р физ.-мат. наук, проф.
Гуляев Ю. В., акад. РАН
Дашевский М. Я., проф.
Двуреченский А. В., проф., член-кор. РАН
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф.
Кибизов Р. В., канд. физ.-мат. наук
Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф.

Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф.
Кузнецов Г. Д., д-р техн. наук, проф.
Кузнецов Ф. А., акад. РАН
Литовченко В. Г., акад. УК АН
Маняхин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф.
Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф.
Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф.
Новоторцев В. М., акад. РАН
Орликовский А. А., акад. РАН
Петров С. В., канд. техн. наук
Сафаралиев Г. К., проф., член-кор. РАН
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф.
Федотов А. К., проф.
Чаплыгин Ю. А., проф., член-кор. РАН

Правообладателем фотографий, размещенных на первой странице обложки,
является Медиацентр «MISIS media»

*Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических
и научно-технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых
рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание
ученой степени доктора наук».*

Журнал основан в 1998 г. Издается один раз в 3 месяца.

Почтовый адрес редакции: 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638-45-31, внутренний 040-68, e-mail: met.misis@inbox.ru.

Подписано в печать 25.06.2012. Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Бумага мелованная. Печ. л. 9,0.
Журнал зарегистрирован в Минпечати РФ, рег. № 016108 от 15.05.97.

Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
Набор М. В. Саморукова
Компьютерный дизайн, верстка А. А. Космынина

Отпечатано в ООО «Типография Мосполиграф», г. Москва, тел.: (495) 510-53-44.

© «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники», 2012
© «Издательский дом «Руда и Металлы», 2012
© НИТУ «МИСиС», 2012

СОДЕРЖАНИЕ №2(58), 2012

Ф. А. Кузнецов, Т. П. Смирнова, Н. И. Файнер, Н. Б. Морозова, И. К. Игуменов Новые металлоорганические прекурсоры и процессы химического осаждения из газовой фазы в технологиях наноматериалов	4
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ	
В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, Г. П. Колчина, М. В. Меженный, В. Я. Резник Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100]	13
В. Т. Бублик, А. И. Воронин, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова Изменение структуры приконтактной области термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута при повышенных температурах	17
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ	
О. А. Бузанов, Н. С. Козлова, Н. А. Симинел Люминесценция кристаллов лантан–галлиевого танталата	21
Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская Инициирование поляризованного состояния в тонких пленках ниобата лития, синтезированных на изолированные кремниевые подложки	25
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. В. Луканина, Д. Н. Читанов Управление микроструктурой и свойствами ферритов с помощью двухстадийного синтеза	30
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ	
Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев Моделирование влияния внутренних механических напряжений на скорость роста кислородных преципитатов в кремнии	37
Ю. Б. Васильев, Н. А. Вerezуб, М. В. Меженный, В. С. Просолович, А. И. Простомолотов, В. Я. Резник Особенности дефектообразования в процессе термообработки биздислокационных монокристаллических пластин кремния большого диаметра с заданным распределением в объеме кислородсодержащих геттерирующих центров	43
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ	
В. Я. Подвигалкин, П. А. Музалев, Н. М. Ушаков, И. Д. Кособудский Особенности жидкофазного нанесения полимерных толсто пленочных нанокомпозитных покрытий на твердотельные подстилающие поверхности	51
И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, М. Д. Малинкович, И. В. Щемеров, О. В. Торопова, Ю. Н. Пархоменко Механизмы электропроводности кремний–углеродных нанокомпозитов с наноразмерными включениями вольфрама в интервале температур 20—200 °С	58
Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов, В. А. Тарала Структурные особенности нанокомпозита FeNi ₃ /C, полученного при ИК–нагреве	61
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ	
А. Л. Глазов, В. А. Козлов, О. Корольков, К. Л. Муратиков Анализ процессов распространения тепла в структурах импульсных силовых приборов вблизи плоскостей спая кремниевых пластин в высоковольтные «столбы»	65
АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ СТАТЕЙ	70
CONTENTS AND ABSTRACTS	71
Федору Андреевичу Кузнецову — 80 лет!	2 стр. обложки

УДК 621.793.3

НОВЫЕ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ И ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2011 г. Ф. А. Кузнецов, Т. П. Смирнова, Н. И. Файнер, Н. Б. Морозова, И. К. Игуменов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН»

Разработаны процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD) металлических и диэлектрических (high-k и low-k) пленок с применением нетрадиционных исходных веществ (летучих комплексных и элементоорганических соединений). Проведено комплексное исследование химического и фазового состава, структуры пленок двойных оксидов $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Me}_2\text{O}_3)_x$ (где Me = Al, Sc), а также пленок карбонитридов и оксикарбонитридов кремния. Показано, что полученные материалы обладают комплексом уникальных функциональных свойств, что делает их перспективными для применения в микро-, нано- и оптоэлектронных устройствах.

Ключевые слова: метод МОСVD, металлические пленки, диэлектрические пленки, рентгеновская дифракция, фазовый состав, свойства.

Введение

Процессы осаждения из газовой фазы были существенной частью технологий, разработанных и примененных для создания современной твердотельной электроники. Дальнейший прогресс в электронике требует значительного улучшения используемых свойств и введения новых материалов. Необходимость контроля свойств материалов на атомном или близком к атомному уровням делает применение процессов, основанных на формировании твердых фаз из газовой фазы, еще более актуальным.

В последние десятилетия разделы химии материалов, ориентированные на проблемы технологии функциональных материалов, получили значительное развитие в части расширения использования процессов осаждения из газовой фазы. Новые результаты касаются методологии получения особо чистых веществ, синтеза разнообразных летучих соединений многих элементов периодической системы, понимания особенностей формирования твердых материалов из газовой фазы, содержащей сложные молекулы летучих веществ.

Ниже прогресс в этой области будет продемонстрирован на примере использования процессов химического осаждения из газовой фазы (CVD) в технологии устройств нанoeлектроники.

Накопленный коллективом авторов опыт полезен не только применительно к технологии нанoeлектроники, но также в ряде других отраслей высоких технологий, где требуется контроль свойств материала на наноуровне (катализаторы, оптические системы, прецизионное машиностроение).

В приборах MOSFET (полевой транзистор на основе структур металл—оксид—полупроводник) диоксид кремния SiO_2 использовали в двух качествах: как диэлектрик затвора и как изолятор межсоединений элементов интегральных схем. В приборах нанометрового диапазона этот диэлектрик должен быть заменен на два материала: диэлектрик с высоким значением диэлектрической постоянной в затворе (high-k) и диэлектрик с низким значением диэлектрической постоянной для использования в межсоединениях (low-k). В работах авторов процессы CVD с применением нетрадиционных исходных веществ (летучих комплексных и элементоорганических соединений) использовали для синтеза слоев диоксида гафния и твердых растворов диоксида гафния с некоторыми другими оксидами — перспективных high-k диэлектриков, слоев SiC_xN_y , имеющих диэлектрическую постоянную ниже, чем для SiO_2 . Процессы осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) применяли также для синтеза слоев Ru и Cu — высокопроводящих металлов.

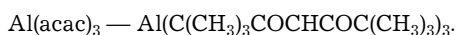
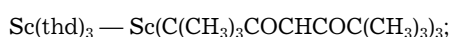
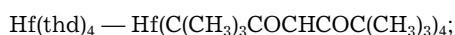
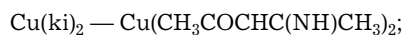
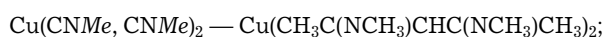
Программа исследований в целом включала следующие разделы:

- выбор летучих соединений элементов — компонентов материалов электронных устройств;
- разработка эффективных методов синтеза и глубокой очистки выбранных соединений;
- исследование физико-химических свойств прекурсоров и процессов их преобразования в условиях термической и нетермической активации;
- исследование процессов формирования материалов с использованием выбранных прекурсоров;
- исследование состава, структуры и функциональных характеристик синтезированных материалов.

Экспериментальная часть

Осаждение пленок осуществляли методом CVD при термической или плазмохимической активации процесса.

В качестве исходных веществ (прекурсоров) для осаждения металлических (Ru и Cu) и high- k диэлектрических пленок были использованы летучие бета-дикетонатные производные металлов:



Для получения изоляционных материалов с низкой диэлектрической константой (карбонитридов кремния) были выбраны азотсодержащие кремний-органические соединения, принадлежащие к классу силазанов (тетраметилдисилазан $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_4$ — **ТМДС**, гексаметилдисилазан $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$ — **ГМДС** и гексаметилциклотрисилазан $\text{Si}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_6$ — **ГМЦТС**, содержащие химические связи с меньшей поляризуемостью, чем связь Si—O (например, Si—C , C—C , C—H , Si—F и др.) или с созданными в материале пустотами (порами), заполненными воздухом, диэлектрическая константа которого составляет 1,0 [1—4].

Существенным достоинством бета-дикетонатов металлов является возможность целенаправленного изменения структуры лиганда путем введения в него различного типа заместителей и донорного атома и, таким образом, варьирования термических свойств образующегося комплекса. Для определения температурных интервалов, в которых комплексы Ru(III) сохраняют способность к парообразованию без изменения компонентного состава в твердой фазе, и оценки летучести использовали методы комплексного термического анализа: дифференциально-

термический анализ (**ДТА**) и термогравиметрический анализ (**ТГ**). Для бета-дикетонатов Ru(III), по данным ТГ, в атмосфере гелия наиболее летучими являются комплексы с фторированными и третбутильными заместителями в лиганде [5]. Эти хелаты переходят в газовую фазу без разложения в интервале температур 100—300 °С.

Для Ru(III), Cu(II), Hf(tdh)₄, Al(acac)₃, Sc(tdh)₄ проведено исследование процессов термораспада паров при взаимодействии с нагретой поверхностью методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии в приближении «изолированная молекула». Уникальная методика и механизмы термораспада этих соединений подробно описаны в работах [6—8].

Синтез пленок

Тонкие металлические слои рутения получали методом импульсного MOCVD на кремниевых подложках [9]. На основе проведенного физико-химического исследования в качестве прекурсора был выбран Ru(acac)₃. Эксперименты проводили при введении в реактор газа-реагента водорода. Температуру подложки варьировали от 300 до 370 °С, в зависимости от этого скорость роста пленок составляла 0,002—0,004 нм на цикл. Количество циклов варьировали от 1000 до 10000. Толщина слоя в зависимости от температуры подложки и количества циклов составляла от 5 до 25 нм. При температуре осаждения 340 °С, по данным просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**), была получена металлическая пленка рутения, имеющая компактную структуру.

Адгезионно-прочные медные покрытия получали на подложках Ta/Si с использованием в качестве прекурсора Cu(CNMe, CNMe)₂. Адгезию получаемых покрытий проверяли скотч-тестом при следующих условиях: температура подложки — 350 °С, температура испарителя — 110 °С, общее давление в реакторе — 10 торр (1 торр = 133,322 Па), толщина пленок — порядка 1,0 мкм [10]. Для сравнения были проведены эксперименты MOCVD с использованием кетимината Cu(II) Cu(ki)₂. В результате пленки меди, полученные в практически аналогичных условиях осаждения из Cu(ki)₂ и Cu(CNMe, CNMe)₂, резко отличались по адгезионным свойствам: в первом случае адгезия не наблюдалась, во втором были получены медные пленки с хорошей адгезией к подложке.

Пленки HfO₂ и двойных оксидов на его основе синтезировали методом MOCVD.

Синтез пленок осуществляли в реакторе с разделенными зонами испарителей исходных веществ. Подход к разработке процесса MOCVD основывался на экспериментальном поиске пределов варьирования параметров процесса (температуры подложки и испарителя, скорости потоков газа-носителя и газа-окислителя при условии фиксации остальных параметров процесса), позволяющих осаждать

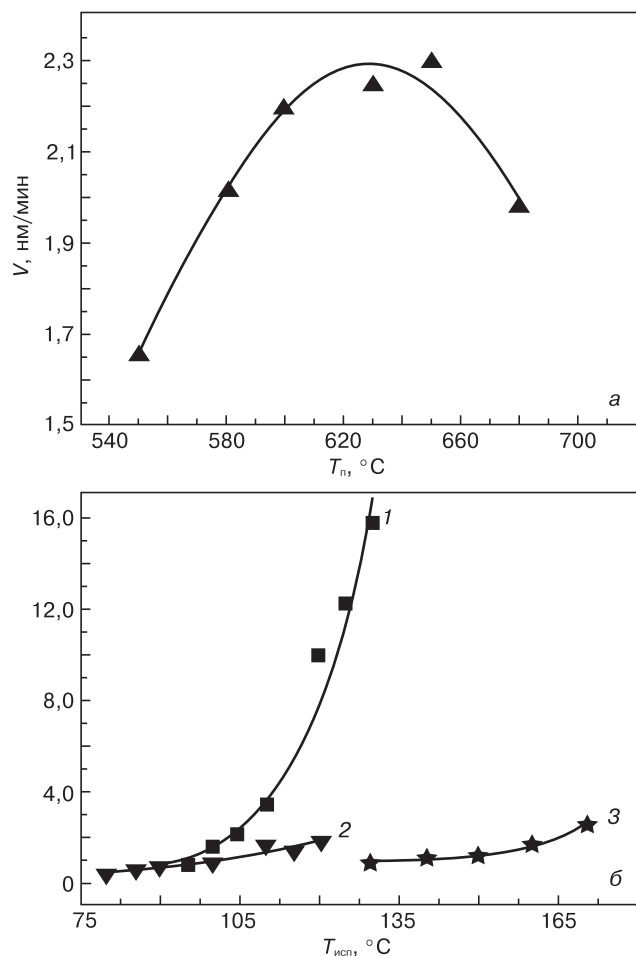


Рис. 1. Зависимости скорости роста V слоя от температуры подложки (а) и температуры испарителей (б): а — при $T_{\text{Hf(thd)4}} = 160^\circ\text{C}$ и $T_{\text{Sc(thd)3}} = 110^\circ\text{C}$; б — при $T_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$ (1 — Al; 2 — Hf; 3 — Sc). Скорость потоков аргона через испарители составляла $5\text{ см}^3/\text{мин}$

пленки с контролируемой скоростью роста и составом. Изменение концентрации Sc от ~1 до 36 % (ат.) осуществляли вариацией температуры источников Sc(thd)_3 , Hf(thd)_4 и Al(acac)_3 при постоянных потоках газа-носителя и кислорода. На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены характерные зависимости скоростей роста и состава пленок двойных оксидов от параметров процесса, позволяющие оптимизировать процессы с целью получения пленок заданного состава и свойств.

Синтез пленок карбонитридов и оксикарбонитридов кремния проводили с использованием плазмохимического разложения паров кремнийорганических соединений: ТМДС, ГМДС и ГМЦТС в смеси с гелием или азотом в интервале температур 373—973 К. Пленки синтезировали в кварцевом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы от ВЧ-генератора в радиочастотном диапазоне. Для уменьшения радиационного влияния плазмы на растущую поверхность зоны роста и возбуждения плазмы были разнесены по длине реактора, т. е. был реализован вариант плазмохимического процесса с удаленной плазмой

(remote plasma enhanced chemical vapor deposition). Пары прекурсоров подавали в кварцевый реактор из испарителя, находящегося при комнатной температуре. В качестве подложек применяли пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100), арсенида галлия с ориентацией (100) и плавленого кварца. В гетерогенном процессе выращивания слоев важное значение имеет структура и химическое состояние кристаллической поверхности. Поэтому для улучшения воспроизводимости экспериментальных данных проводили стандартизацию всех предварительных операций по подготовке подложек к эксперименту. Поверхность подложек проходила стандартную химическую обработку для удаления нарушенного слоя и загрязнений поверхности: обезжиривание в трихлорэтилене и ацетоне и химическое травление в соответствующих реагентах для каждого типа материала. Качество подготовленной поверхности проверяли методом эллипсометрии.

По данным эллипсометрии, толщина синтезированных слоев карбонитрида кремния составляла 100—1500 нм в зависимости от условий эксперимента. Погрешность измерения ± 1 нм. На рис. 3 приведены зависимости скорости роста этих слоев от температу-

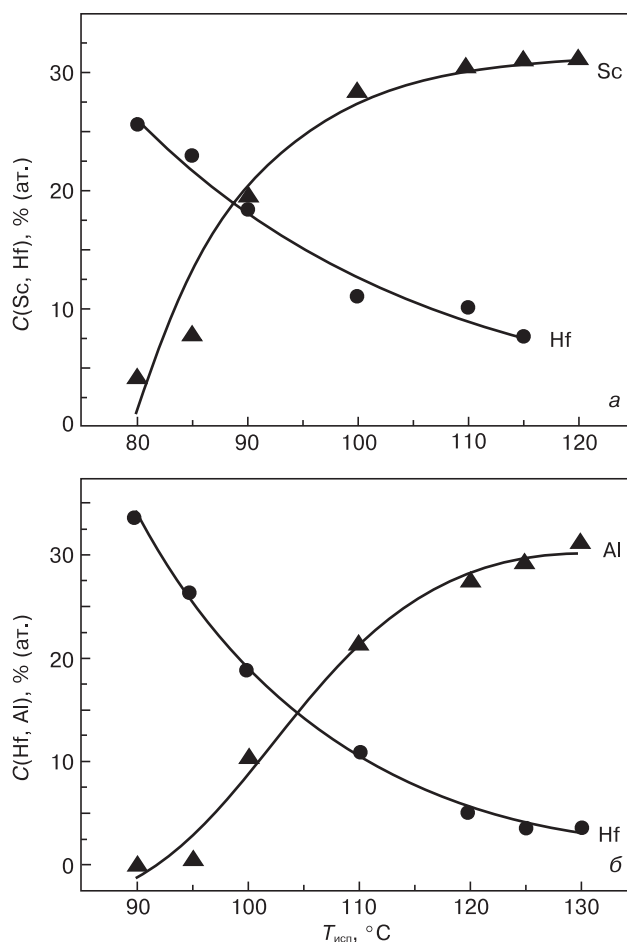


Рис. 2. Зависимости концентрации C элементов от температуры испарителей при $T_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$: а — Sc(thd)_3 ; б — Al(acac)_3 . Скорость потоков аргона через испарители составляла $5\text{ см}^3/\text{мин}$

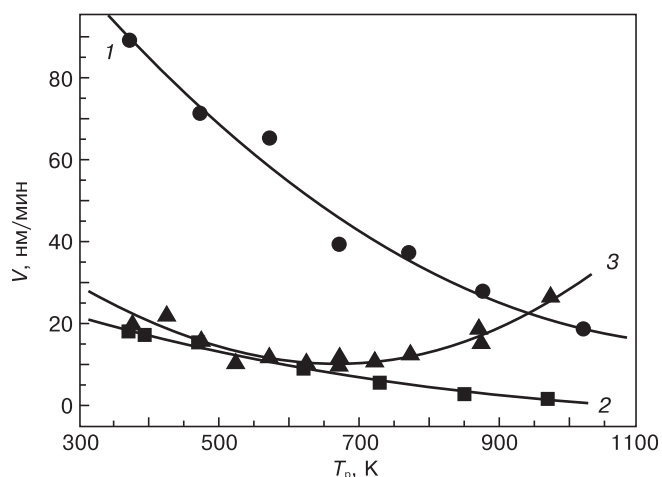


Рис. 3. Зависимости скорости роста V пленок карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

ры синтеза и исходного вещества-предшественника в смеси с гелием при одинаковом парциальном давлении $4,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Наблюдается общее уменьшение скорости роста слоев с увеличением температуры синтеза вне зависимости от дизайна кремний-органического соединения. Кроме того, необходимо отметить, что более высокую скорость роста имели слои, выращенные из газовой смеси (ГМЦТС + He), а более низкую — слои, полученные из смеси ТМДС и гелия [11]. Полученные кинетические закономерности являются результатом сложного многостадийного процесса плазмохимического разложения газообразного кремнийорганического прекурсора.

Методы исследования

Химический, фазовый состав и структуру полученных пленок исследовали комплексом методов: ИК-спектроскопией, методом комбинационного рассеяния света (КРС), рентгенофотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), Оже-электронной спектроскопией (ОЭС), энергодисперсионной спектроско-

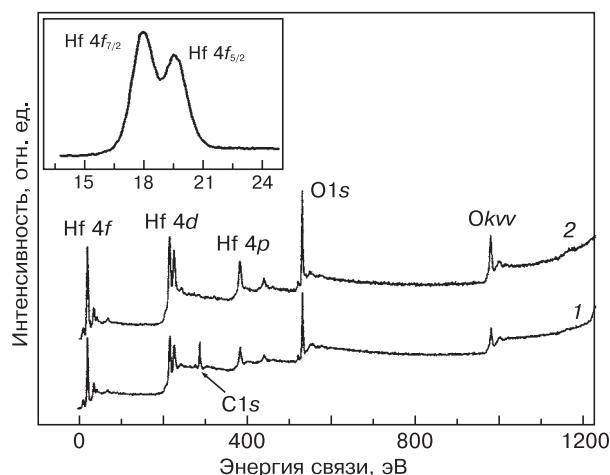


Рис. 4. Характерные обзорные РФЭ-спектры пленки HfO_2 : 1 — исходная поверхность; 2 — после ионного травления в течение 1 мин

пией (ЭДС), методами высокоразрешающей ПЭМ и растровой электронной микроскопии (БРЭМ), а также атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновской дифракции (РД) с использованием синхротронного излучения и электронографии. Для измерения электрофизических характеристик диэлектрических слоев, выращенных на подложках Si(100), на их поверхность наносили методом вакуумного напыления через маску алюминиевые электроды для создания структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП). Для определения диэлектрической константы k пленок измеряли высокочастотные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) этих МДП-структур. Для измерения удельного электрического сопротивления ρ диэлектрических слоев исследовали токи утечки через диэлектрик в электрических полях напряженностью $\sim 1 \cdot 10^6$ В/см.

Результаты и их обсуждение

Состав и структура пленок. Химическое строение пленок HfO_2 исследовали методом РФЭС. На рис. 4 приведены характерные обзорные РФЭ-спектры пленки HfO_2 . На исходной поверхности наблюдается линия C1s (спектр 1), но после травления по толщине в течение 1 мин концентрация углерода резко падает (спектр 2). Таким образом, пленки HfO_2 , синтезированные из $\text{Hf}(\text{tdh})_4$, не содержат углерод (на уровне чувствительности метода), что, по-видимому, связано с особенностями механизма термического разложения прекурсора [12].

Исследование распределения элементов по толщине показало, что состав пленок однороден и соответствует HfO_2 .

Пленки имеют моноклинную структуру и легко кристаллизуются при $T \sim 400$ °С. Это — основной недостаток этого материала, так как вакансии кислорода, располагающиеся по границам зерен, являются причиной высоких токов утечки в структурах с пленками HfO_2 [13]. Тем не менее, вследствие термодинамической совместимости HfO_2 с Si, большой ширины запрещенной зоны ($E_g = 5,6$ эВ) и разности положений дна зоны проводимости Si и HfO_2 ($\Delta E_c > 1$ эВ), диоксид гафния является базовым компонентом для разработки новых материалов, которые позволяют получить более высокие значения диэлектрической проницаемости и уменьшить токи утечки структур. Такими материалами являются пленки двойных оксидов на основе HfO_2 .

Пленки $(\text{HfO}_2)_{1-x} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_x$. Легирование пленок HfO_2 алюминием приводит к получению трехкомпонентного материала. Методика получения пленок описана в работе [14]. Соотношение $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ регулируется изменением температуры одного из испарителей — $\text{Hf}(\text{thd})_4$ или $\text{Al}(\text{thd})_3$. По данным РФЭС, в состав пленки входят Hf, Al и O. Детальный анализ РФЭ-спектров исследованных пленок проведен в работе [15].

Из измеренных ВФХ было определено, что значение диэлектрической проницаемости пленок $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ зависит от их химического состава и находится в диапазоне $k = 11\div 16$. Наблюдается тенденция к снижению значения k для пленок с более высоким содержанием Al. Измеренные вольт-амперные характеристики (ВАХ) показали существенное снижение плотности токов утечки через диэлектрик до значения $j = 10^{-6} \div 10^{-8} \text{ А/см}^2$ (уменьшение на 2—3 порядка по сравнению с токами утечки через пленки HfO_2).

Пленки $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. Увеличение диэлектрической константы можно осуществить легированием HfO_2 элементами редких и редкоземельных металлов [16]. Система Sc—Hf—O является одной из тех, которые представляют интерес для получения диэлектрика с более высоким, чем у HfO_2 , значением диэлектрической константы.

Исследование пленок методом РФЭС показало, что полученные пленки имеют равномерное по толщине распределение Sc, Hf и O, и их концентрация зависит от температуры испарителей $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и $\text{Hf}(\text{thd})_4$.

Методом РД установлено, что легирование пленки HfO_2 скандием изменяет ее структуру [17]. При совместном осаждении HfO_2 и Sc_2O_3 формируются однородные нанокристаллические пленки двойных оксидов $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$. Найдено, что в области концентраций скандия $9 < C_{\text{Sc}} < 14 \%$ (ат.) образуется соединение орторомбической модификации.

На тестовых структурах $\text{Al}/(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x/\text{Si}$ были исследованы вольт-емкостные характеристики ($C-V$) и ВАХ ($I-V$). Из $C-V$ -зависимостей была рассчитана диэлектрическая константа пленок с различным содержанием Sc, значения которой приведены ниже.

$C_{\text{Sc}}, \%$ (ат.)	k
4,4	18
8	24
8,7	44
14	42
20	18
27	11
36	13

Эти данные показывают, что наибольшее значение k наблюдается у пленок с концентрацией Sc от 9 до 14 % (ат.). Для пленок такого состава из $I-V$ -характеристик были рассчитаны токи утечки ($J \sim 10^{-8} \text{ А/см}^2$).

Пленки карбонитридов и оксикарбонитридов кремния. Элементный состав слоев карбонитрида кремния определяли с помощью методов ЭДС, ОЭС и РФЭС. К сожалению, все перечисленные методы не могут определять наличие водорода в слоях.

Результаты исследования подтвердили однородность химического состава синтезированных слоев

Таблица 1

Элементный состав пленок
карбонитрида кремния

Вещество-предшественник	Атомное отношение Si : C : N	Элементный состав, % (ат.)			
		Si	C	N	O
ТМДС	2 : 4 : 1	28,22	55,26	14,26	2,26
ГМДС	2 : 6 : 1	20,15	64,94	13,60	1,31
ГМЦТС	1 : 2 : 1	18,15	44,46	32,68	4,72

карбонитрида кремния, полученных химическим осаждением из газовой фазы. Высокая однородность химического состава слоев карбонитрида кремния позволяет сравнивать результаты различных аналитических методов, имеющих разную локальность и глубину проникновения.

Полученные данные по элементному составу пленок приведены в табл. 1. Кроме основных элементов Si, C и N, пленки карбонитрида кремния содержат кислород в качестве примеси. Поскольку метод ЭДС не позволяет определять водород, в таблице проведено сравнение элементного состава пленок, выращенных из разных веществ-предшественников при высокой температуре, когда слои практически не содержат водород. Как следует из представленных результатов, слои, выращенные из ТМДС, обладают самой высокой концентрацией кремния по сравнению с пленками, полученными из ГМДС и ГМЦТС, а пленки, полученные из ГМЦТС, имеют высокую концентрацию азота и наименьшую концентрацию углерода, что хорошо согласуется с химическим составом исходных кремнийорганических соединений.

Было установлено, что ИК-спектры низкотемпературных пленок карбонитрида кремния состоят из широкой адсорбционной полосы, представляющей суперпозицию валентных колебаний связей Si—C (800 см^{-1}), Si—N (950 см^{-1}), Si—O (1030 см^{-1}), и большого количества пиков, относящихся к водородсодержащим связям. Надо отметить, что ИК-спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих определять наличие водорода в пленках. В отличие от спектров низкотемпературных пленок, в спектрах высокотемпературных пленок отсутствуют полосы, относящиеся к водородсодержащим связям, и практически отсутствуют связи Si—O . Был проведен математический анализ этих спектров, который показал, что повышение температуры от 373 до 973 К ведет к монотонному увеличению отношения интегральных интенсивностей $T_{\text{Si—C}}/I_{\text{Si—N}}$ во всех пленках (рис. 5, а).

Как видно из рис. 5, б, с ростом температуры синтеза концентрация водородсодержащих связей в слоях уменьшается или вовсе исчезает. Пленки, полученные из ТМДС, имеют самую низкую их концентрацию, а пленки, выращенные из ГМЦТС, — самую высокую.

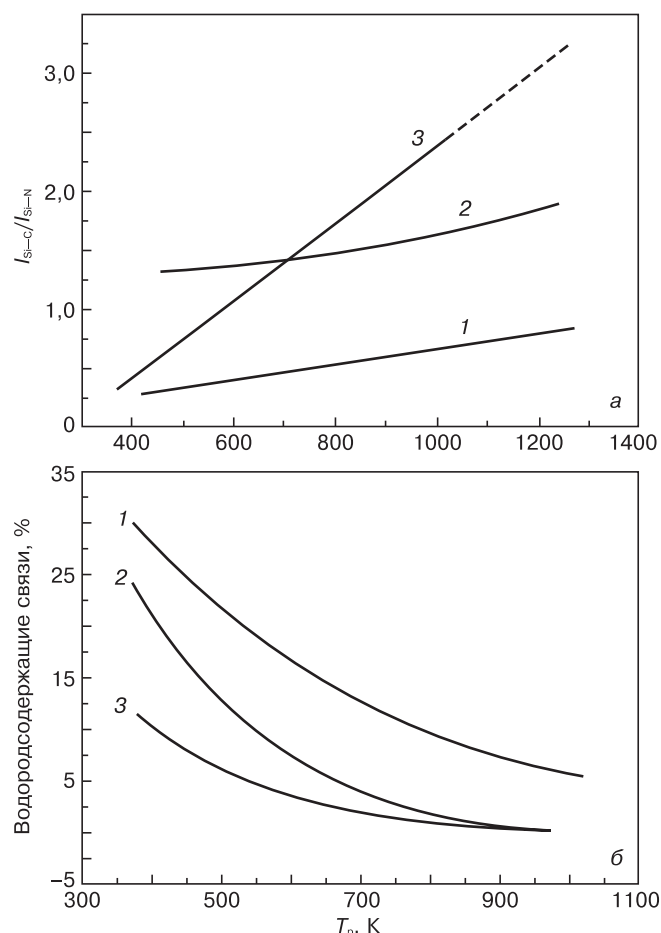


Рис. 5. Зависимости отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$ (а) и концентрации водородсодержащих связей (б) в пленках карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна молекулы веществ-предшественников: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ГМДС + He; 3 — ТМДС + He

Химический состав и типы химических связей определяли методом РФЭС. Анализ линий Si2p низкотемпературных пленок показал, что их химический состав более правильно описывается эмпирической формулой оксикарбонитрида кремния, а в случае высокотемпературных пленок — формулой

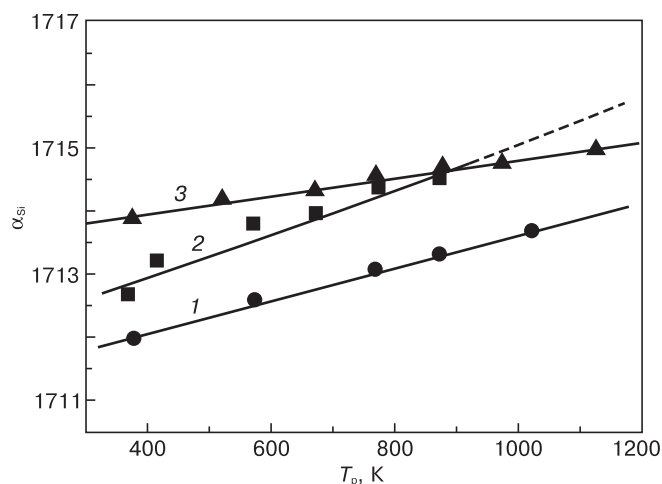


Рис. 6. Зависимости Оже-параметра кремния от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника: 1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

карбонитрида кремния. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что и в высокотемпературных пленках, и в большинстве низкотемпературных отсутствует связь Si—C с энергией связи 100,6 эВ, а реализуется случай образования связи с энергией ~101,1—101,3 эВ. Это значение занимает промежуточное положение между энергиями связей Si—C и Si—N (101,8—102,1 эВ), и в литературе ее относят к образованию тройной связи Si—C—N [18, 19]. Таким образом, существование смешанной связи Si—C—N указывает на образование полизамещенных тетраэдров ($\text{C}_n\text{SiN}_{4-n}$) из-за частичного замещения атомов азота в связи Si—N на атомы углерода. Было показано, что высокотемпературные пленки, полученные из ГМЦТС, близки к нитриду кремния, а из ГМДС или ТМДС соответствуют карбонитриду кремния.

Для определения химического окружения кремния в слоях карбонитрида кремния использовали метод определения Оже-параметра кремния α , представляющего собой разницу энергетических положений Оже-линий SiKLL и РФЭ-спектра Si2p. На рис. 6 приведены зависимости Оже-параметра кремния от температуры синтеза и дизайна молекул веществ-предшественников. Из литературы известно, что $\alpha(\text{Si}) = 1716,1$, $\alpha(\text{SiO}_2) = 1712,2$, $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1714,45$, $\alpha(\text{SiC}) = 1715,4$ эВ [20]. Приведенные на рис. 6 закономерности подтверждают эти выводы, сделанные из анализа данных ИК-спектроскопии и РФЭС. Низкотемпературные пленки, полученные из циклического соединения ГМЦТС, ближе к оксинитриду кремния, а из ГМДС — к оксикарбонитриду кремния. Высокотемпературные пленки, синтезированные из ТМДС, приближаются по составу к карбиду кремния; пленки, полученные из ГМДС, являются карбонитридом кремния; а пленки, выращенные из ГМЦТС, приближаются по составу к нитриду кремния. Образуются химические связи между всеми основными (Si, C, N) и примесными (O и H) элементами, и их химический состав соответствует формуле $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$. Химический состав высокотемпературных пленок соответствует формуле SiC_xN_y .

Фазовый состав пленок карбонитрида кремния изучали методами РД с использованием синхротронного излучения [21], КРС, ВРЭМ и микроэлектроннографии [22, 23]. Было показано, что пленки карбонитрида кремния являются нанокompозитным материалом, в аморфной матрице которого распределены нанокристаллы, имеющие фазовый состав, близкий к стандартной фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и фазе SiCN, а также имеются примесные включения нанокристаллического графита. Микроскопические исследования выявили высокую гладкость и плоскостность поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ со среднеквадратичной шероховатостью в 0,2—0,5 нм.

Для измерения оптических характеристик осаждение пленок карбонитрида кремния проводили на прозрачные подложки из плавленого кварца.

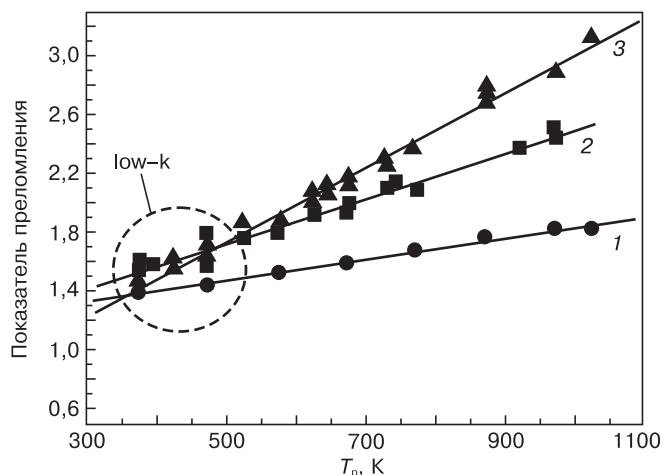


Рис. 7. Зависимости показателя преломления пленок карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна веществ-предшественников:
1 — ГМЦТС + He; 2 — ТМДС + He; 3 — ГМДС + He

Оптические свойства изучали с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии. На рис. 7 приведены температурные зависимости показателя преломления пленок, выращенных из разных веществ-предшественников. Увеличение температуры синтеза ведет к росту показателя преломления (от 1,45 до 3,15) пленок карбонитрида кремния, полученных из разных исходных соединений. Обнаружены более низкие значения показателя преломления пленок, синтезированных из циклического соединения ГМЦТС, что, по-видимому, связано с присутствием в них большего количества водорода и реализацией химического состава, приближенного к нитриду кремния. Значения показателя преломления пленок, осажденных из ТМДС, меньше значений показателя преломления пленок, выращенных из ГМДС, что объясняется большей концентрацией углерода в пленках в последнем случае [24]. Значения показателей преломления пленок, используемых в качестве low-k диэлектриков, варьируются в области значений 1,4—1,6.

С помощью спектрофотометрии было измерено оптическое пропускание пленок в интервале длин волн 200—2500 нм. Низкотемпературные пленки состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$, полученные из разных кремнийорганических соединений, обладают выдающимся пропусканием в УФ, видимой и ИК-областях спектра:

- пленки, выращенные из газовой смеси ТМДС + He, обладают наилучшим коэффициентом пропускания ~ 98 % в широкой области длин волн от 270 до 2500 нм;
- пленки, выращенные из газовой смеси ГМЦТС + He, имеют коэффициент пропускания 95—96 % в области длин волн 300—2500 нм;
- пленки, полученные из газовой смеси ГМДС + He, имеют коэффициент пропускания 90—92 % в области длин волн 400—2500 нм.

Высокотемпературные пленки состава SiC_xN_y менее прозрачны, у них наблюдается сдвиг края

полосы поглощения в красную область спектра, по-видимому, вследствие образования включений свободного графита при высоких температурах синтеза. Таким образом, вариация химического состава пленок, обусловленная температурой синтеза и дизайном вещества-предшественника, проявляется в разнообразии полученных оптических свойств.

Из спектров пропускания по методу Таука [25] была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны, которая для пленок, полученных из ГМЦТС, имела интервал изменения E_g от 5,4 до 3,4 эВ, из ТМДС — от 5,0 до 2,5 эВ, и из ГМДС — от 4,3 до 2,0 эВ. Значение E_g резко уменьшается с ростом температуры синтеза, что может быть связано с увеличением концентрации графита в пленках.

Для изучения электрофизических свойств слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ были измерены ВФХ и ВАХ. Низкотемпературные пленки являются low-k диэлектриками со значениями k , равными 2,5—3,8. На рис. 8 показаны зависимости диэлектрической константы и удельного сопротивления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ от температуры синтеза для различных исходных кремнийорганических соединений. Из рис. 8 видно, что пленки, полученные из ГМЦТС, обладают самой

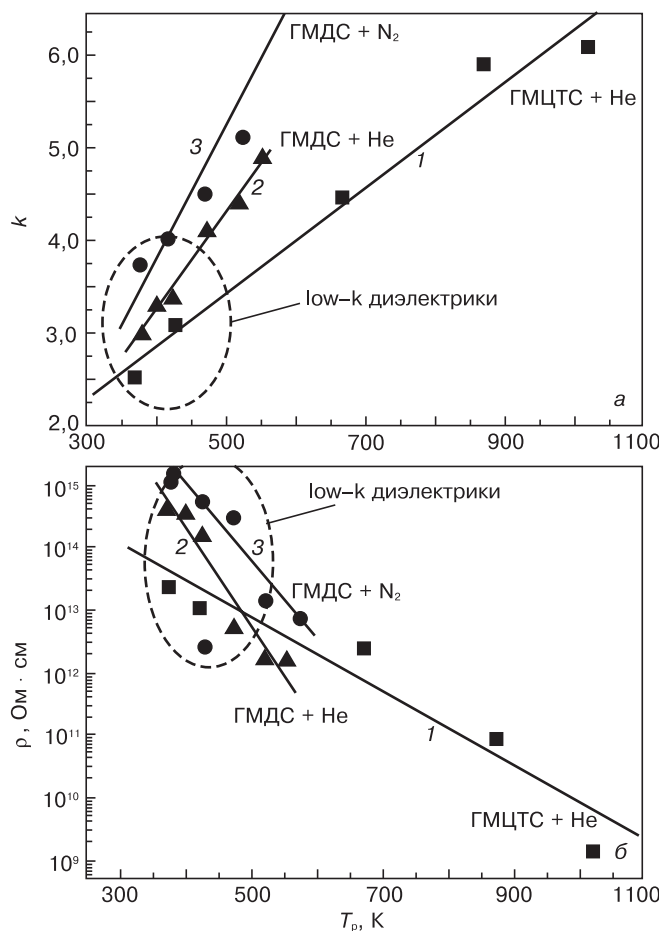


Рис. 8. Зависимости диэлектрической константы (а) и удельного сопротивления (б) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ от дизайна исходного кремнийорганического соединения и температуры синтеза:
1 — ГМЦТС + He; 2 — ГМДС + He; 3 — ГМДС + N_2

Таблица 2

**Механические характеристики
синтезированных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$**

Вещество– предшественник	Твердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
ТМДС	3,8—15	21—88
ГМДС	2—15	12—88
ГМЦТС	0,3—6	2,4—50

низкой диэлектрической проницаемостью, вероятно, вследствие высокой концентрации в них водорода и заметной примеси кислорода.

Однако стремление к уменьшению диэлектрической проницаемости приводит к снижению механической прочности и твердости материала, из-за чего low-k и ultra-low-k диэлектрики могут не перенести важную в процессе изготовления интегральных схем химико-механическую планаризацию. Все они, в общем, имеют худшие, по сравнению с классическим диоксидом кремния, механические характеристики. Методом наноиндентирования были определены твердость H и модуль Юнга E пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$, синтезированных из ТМДС, ГМДС и ГМЦТС в области температур 373—673 К (табл. 2).

Самые твердые пленки получают из ТМДС. Полученные значения превышают аналогичные характеристики для известных low-k материалов:

- Dow Chemical SiLK ($H = 0,4$ ГПа, $E = 3,8$ ГПа);
- технический алмаз ($H = 0,13 \div 3,6$ ГПа, $E = 7,76$ ГПа);
- oxazola dielectric ($H = 0,4$ ГПа, $E = 2,6$ ГПа);
- пористый SiLK ($H = 0,16 \div 0,19$ ГПа, $E = 1,5$ ГПа).

Заключение

Синтезированы летучие бета-дикетонатные производные Ru, Cu, Hf, Al, Sc — прекурсоры для реализации процессов осаждения металлических и оксидных слоев методом МOCVD. На основе результатов исследования выбраны параметры МOCVD-процессов

Из комплексных соединений $\text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и $\text{Al}(\text{acac})_3$ синтезированы пленки HfO_2 и двойных оксидов $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$.

Синтез пленок контролируемого состава осуществлен на основании исследования их химического, фазового состава и структуры в зависимости от параметров процесса.

Установлено, что в системе Hf—Sc—O формируются нанокристаллические пленки двойных оксидов; получено соединение переменного состава с областью гомогенности от 9 до 14 % (ат.) по Sc, которое имеет орторомбическую структуру и характеризуется высоким значением диэлектриче-

ской константы (42—44) и низкими токами утечки (10^{-8} А/см²). В системе Hf—Al—O образуются аморфные пленки твердых растворов, характеризующиеся значением диэлектрической константы (9—14) и более низкими, чем у пленок HfO_2 , токами утечки (10^{-6} — 10^{-8} А/см²).

Установлено, что пленки карбонитрида и оксикарбонитрида кремния являются материалами, обладающими совокупностью таких уникальных свойств, как регулируемая область значений показателя преломления (от 1,46 до 3,15), регулируемая прозрачность в УФ-видимой и ИК-областях спектра (80—98 %), перестраиваемая оптическая ширина запрещенной зоны от (5,4 до 2,0 эВ), низкие значения диэлектрической константы (2,5—3,8), высокие значения удельного сопротивления (10^{11} — 10^{16} Ом·см), высокие значения твердости для пленок состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ ($H = 2 \div 15$ ГПа) и SiC_xN_y ($H = 18 \div 36$ ГПа). Перечисленный набор свойств позволяет рассматривать пленки состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z : \text{H}$ в качестве пассивирующих слоев, low-k диэлектриков и в качестве барьерного слоя в случае медных металлических межсоединений в ультрабольших интегральных схемах, а также как прерыватель травления и твердую маску в микро- и нанoeлектронике. Кроме того, эти пленки могут быть использованы в оптоэлектронных устройствах как детекторы УФ-излучения или низковольтные электролюминесцентные диоды в сине-голубом спектре.

Тугоплавкие пленки, обладающие высокой твердостью, высокой прозрачностью и коррозионной стойкостью, перспективны как защитные упрочняющие покрытия деталей для широкого круга промышленных приложений.

Библиографический список

1. Fainer, N. Low-k dielectrics on base of silicon carbon nitride films / N. Fainer, Y. Rumyantsev, M. Kosinova, E. Maximovski, V. Kesler, V. Kirienko, F. Kuznetsov // Surface and Coat. Tech. – 2007. – V. 201, N 22–23. – P. 9269—9274.
2. Файнер, Н. И. Использование гексаметилциклотрисилазана для получения прозрачных пленок сложного состава / Н. И. Файнер, А. Н. Голубенко, Ю. М. Румянцев, Е. А. Максимовский // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35. – С. 351—364.
3. Fainer, N. I. Synthesis and thermal stability of nanocomposite $\text{SiC}_x\text{N}_y : \text{H}$ films from cycle siliconorganic precursor / N. I. Fainer, Yu. M. Rumyantsev, V. G. Kesler, E. A. Maximovski, F. A. Kuznetsov // ECS Trans. – 2009. – V. 25. – P. 921—926.
4. Кеслер, В. Г. Синтез диэлектрических пленок карбонитрида кремния с улучшенными оптическими и механическими свойствами из тетраметилдисилазана / В. Г. Кеслер, Е. А. Максимовский, Б. М. Аюпов, Ф. А. Кузнецов // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38, № 4. – (в печати).
5. Морозова, Н. Б. Бета-дикетонаты рутения(III) / Н. Б. Морозова, В. Н. Митькин, И. К. Игуменов, С. В. Земсков, О. Г. Потапова // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 110—115.
6. Semyannikov, P. P. In situ mass spectrometry during thermal CVD of the tris-acetylacetonates of 3-d transition metal / P. P. Semyannikov, I. K. Igumenov, S. V. Trubin, I. P. Asanov // J. Phys. IV. – 2001. – V. 11. – P. Pr3–995—Pr3–1003.
7. Морозова, Н. Б. Синтез, структура и термические свойства летучих комплексов меди(II) с бета-диминонными производными ацетилацетона и строение кристаллов 2-(метиламино)-4-(метилимино)-2-пентена / Н. Б. Морозова, П. А. Стабников,

И. А. Байдина, П. П. Семьянников, С. В. Трубин, И. К. Игуменов // Журн. структ. химии. – 2007. – Т. 48, № 5. – С. 947–956.

8. **Bykov, A. F.** Investigation of thermal properties of ruthenium(III) β -diketonate precursors for preparation of RuO_2 films by CVD / A. F. Bykov, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, S. V. Sysoev // J. Therm. Anal. – 1996. – V. 46. – P. 1551–1565.

9. **Igumenov, I. K.** Approach to control deposition of ultra thin films from metal organic precursors: Ru deposition / I. K. Igumenov, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, N. B. Morozova, N. V. Gelfond, A. V. Mischenko, J. A. Norman // Surface and Coatings Technol. – 2007. – V. 201, N 22–23. – P. 9003–9008.

10. **Morozova, N. B.** Synthesis and properties of volatile Cu(II) complexes with beta-diiminate derived from acetylacetone — new precursors for MOCVD processes / N. B. Morozova, N. V. Gelfond, T. I. Liskovskaya, P. A. Stabnikov, P. P. Semyannikov, S. V. Trubin, A. V. Mischenko, I. K. Igumenov, J. A. Norman. – NJ (USA) : Electrochemical Society. – Proc. V. 2005–09. – P. 667–674.

11. **Файнер, Н. И.** От кремнийорганических соединений — предшественников — к многофункциональному карбонитриду кремния / Н. И. Файнер // ЖОХ. – 2012. – Т. 82, № 1. – С. 47–56.

12. **Smirnova, T. P.** MO CVD and physicochemical characterization of $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ thin films / T. P. Smirnova, M. S. Lebedev, N. B. Morozova, P. P. Semyannikov, K. V. Zherikova, V. V. Kaichev, Yu. V. Dubinin // Chemical Vapor Deposition. – 2010. – V. 16. – P. 185–190.

13. **Смирнова, Т. П.** Химическое строение пленок оксида гафния на кремнии / Т. П. Смирнова, В. В. Каичев, Л. В. Яковкина, В. И. Косяков, С. А. Белошапкин, Ф. А. Кузнецов, М. С. Лебедев, В. А. Гриценко // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1086–1092.

14. **М. С. Лебедев.** Тонкопленочные композиции на основе диоксида гафния и оксида алюминия: синтез и характеристика: Дисс. ... канд. хим. наук. – Новосибирск, 2010.

15. **Smirnova, T. P.** MO CVD and physicochemical characterization of $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ thin films / T. P. Smirnova, M. S. Lebedev, N. B. Morozova, P. P. Semyannikov, K. V. Zherikova, V. V. Kaichev, Yu. V. Dubinin // Chem. Vapor. Deposition. – 2010. – V. 16. – P. 185–190.

16. Dielectric films for advanced microelectronics / Ed. by M. Baklanov, M. Green, K. Maex. – Berlin : Wiley, 2007. – 510 p.

17. **Яковкина, Л. В.** Структура и свойства пленок на основе двойных оксидов $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ / Л. В. Яковкина, Т. П. Смирнова, В. О. Борисов, С.-J. Hwan, Н. Б. Морозова, В. Н. Кичай, А. В. Смирнов // ЖСХ. – 2011. – Т. 52, № 4. – С. 764–768.

18. **Beneddouch, A.** Structural characterization of amorphous SiC_xN_y chemical vapor deposited coatings / A. Beneddouch, R. Berjoan, E. Beche, T. Merle-Mejean, S. Schamm, V. Serin, G. Taillades, A. Pradel, R. Hillel // J. Appl. Phys. – 1997. – V. 81. – P. 6147–6154.

19. **He, X. M.** Bonding structure and properties of ion enhanced reactive magnetron sputtered silicon carbonitride films / X. M. He, T. N. Taylor, R. S. Lillard, K. C. Walter, M. Nastasi // J. Phys. : Condens. Matter. – 2000. – V. 12. – P. L591–L597.

20. **Wagner, C. D.** Photoelectron and auger energies and the auger parameter — a data set / C. D. Wagner // Practical surface analysis 1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. – Chichester : Wiley, 1990.

21. **Fainer, N. I.** Study of structure and phase composition of nanocrystal silicon carbonitride films / N. I. Fainer, E. A. Maximovskii, Yu. M. Rumyantsev, M. L. Kosinova, F. A. Kuznetsov // NIMA. – 2001. – V. 470. – P. 193–197.

22. **Fainer, N. I.** Nanocrystalline films of silicon carbonitride: chemical composition and bonding and functional properties / N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, B. M. Ayupov, B. A. Kolesov, F. A. Kuznetsov, V. G. Kesler, M. Terauchi, K. Shibata, F. Satoh, Z. X. Cao. // Proc. Fifteenth Europ. Conf. on Chemical Vapor Deposition. EURO CVD-15. – 2005. – V. 2005–09. – P. 1074–1081.

23. **Fainer, N. I.** Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials / N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Rumyantsev, E. A. Maximovskii, F. A. Kuznetsov // J. Phys. and Chem. of Solids. – 2008. – V. 69. – P. 661–668.

24. **Chen, C. W.** Optical properties and photoconductivity of amorphous silicon carbon nitride thin film and its application for UV detection / C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su // Diamond Relat. Mater. – 2005. – V. 14. – P. 1010–1013.

25. **Tauc, J.** Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // Phys. status solid. – 1966. – V. 15. – P. 627–637.



ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ

Издательский Дом МИСиС предлагает:

ФОТОЛЕТОПИСЬ. 1919–2010. – М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 360 с. (Серия МИСиС и ВРЕМЯ)
ISBN 978-5-87623-353-0



Это уникальная книга. Все многолетие учебы или работы в университете недостаточно описать словами, поэтому, чтобы вспомнить, пережить, испытать чувство гордости за себя и за свою Alma-mater — МИСиС мы издали эту книгу.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет



Адрес: Ленинский проспект, д. 4,
главный корпус МИСиС,
цокольный этаж.
Тел.: (495) 638-44-28,
(495) 638-45-31

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

УДК 621.315.592:548.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРУПНОГАБАРИТНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АНТИМОНИДА ИНДИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО В КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОМ НАПРАВЛЕНИИ [100]

Проведено исследование свойств нелегированных и легированных крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] с целью использования их в качестве материала для подложек при создании ИК фотоприемных устройств нового поколения. Установлено, что неоднородность электрических свойств в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида индия, ориентированных в направлении [100], не превышает 10–16 %. Средняя плотность дислокаций в этих монокристаллах составляет $7,0 \cdot 10^1 \text{ см}^{-2}$, и распределение их по диаметру пластин с ориентацией (100) гораздо более равномерно, чем в пластинах с ориентацией (211). Проведено исследование микроструктуры сильнолегированных теллуром монокристаллов антимонида индия. Установлено, что средняя плотность дислокаций в них не превышает значения $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Введение теллура в количестве, обеспечивающем концентрацию основных носителей более $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, приводит к появлению включений второй фазы. Показано, что в образцах с концентрацией носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина оптического пропускания в интервале длин волн 3–5 мкм составляет не менее 40 %.

Ключевые слова: антимонид индия, монокристалл, Чохральский, дефекты, оптическое пропускание, неоднородность.

© 2012 г. В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, Г. П. Колчина, М. В. Меженный*, В. Я. Резник*
ОАО «Гиредмет»
*ГНУ «ИХПМ»

Введение

Антимонид индия является одним из наиболее востребованных материалов для изготовления линейных и матричных фотоприемников, работающих в спектральном диапазоне длин волн 3–5 мкм [1]. Создание матричных фотоприемников с постоянно увеличивающимся числом элементов, а также появление качественно новых монокристаллов с оптическим сканированием выдвигает требования по увеличению диаметра используемых монокристаллов и сохранению при этом их высокого структурного совершенства и однородности электрофизических свойств [2, 3]. Кроме того, в настоящее время антимонид индия находит широкое применение в транзисторах, используемых в приборах цифровой техники [4].

В последнее время возрос интерес к монокристаллам InSb, легированным теллуром до концентраций, близких к пределу растворимости этой примеси ($\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), в связи с существенным увеличением в таком материале оптического пропускания в интервале длин волн 3–5 мкм (эф-

фект Бурштейна—Мосса). Использование таких кристаллов в качестве оптически прозрачных подложек в гомоэпитаксиальных структурах InSb позволяет создать малоразмерные фотодиоды в матричном исполнении с почти предельными фотоэлектрическими параметрами при засветке со стороны подложки [5–7]. Как правило, наращивание гомоэпитаксиальных слоев антимонида индия проводят на подложки, ориентированные в кристаллографической плоскости (100). Очевидно, что с экономической точки зрения рационально выращивать монокристаллы в кристаллографическом направлении [100], которое, помимо этого, в других соединениях $A^{III}B^V$ (GaSb, GaAs, InAs) обеспечивает более высокое совершенство структуры [8].

Цель работы — разработка способа получения крупногабаритных (диаметром не менее 60 мм) нелегированных и сильнолегированных теллуром монокристаллов антимонида индия методом Чохральского в направлении [100], а также изучение их электрофизических и структурных свойств.

Экспериментальная часть

В настоящее время на мировом рынке предлагаются пластины антимонида индия диаметром 2—4 дюйма (1 дюйм = 2,54 см) с ориентацией (100). Фирма Firebird Technologies Inc. (Канада) [9] выпускает пластины в широком диапазоне концентраций основных носителей заряда ($1 \cdot 10^{14}$ — $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 77 К) с плотностью дислокаций менее 10^2 см⁻². Однако, судя по представленным рекламным материалам, предлагаемые пластины ориентации (100) вырезают из монокристаллов, выращенных в направлении [211]. Такая технология является нерациональной, так как приводит к большим потерям материала при изготовлении пластин.

Стабильность роста монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [211] достигается за счет создания осевого градиента температуры на фронте кристаллизации ~10—15 К/см. Получение монокристаллов антимонида индия в кристаллографическом направлении [100] при использовании таких градиентов в течение длительного времени считалось практически невозможным вследствие нестабильного роста, связанного с выпуклым в расплав фронтом кристаллизации [10].

Использование теплового узла модифицированной «облегченной» конструкции позволило достичь осевого градиента температуры на фронте ~30 К/см. При удалении от фронта кристаллизации он монотонно уменьшается и на конце цилиндрической части (на расстоянии 6 см от фронта кристаллизации) достигает 10 К/см. Прогиб фронта кристаллизации на оси слитка при использовании модифицированного теплового узла уменьшается до 2 мм (в сторону расплава), а сам фронт приобретает W-образный характер.

Монокристаллы антимонида индия получали в двухстадийном процессе в условиях статического вакуума. На первой стадии процесса проводили синтез и выращивание поликристаллического антимонида индия на затравку. На второй стадии из полученного поликристалла методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] выращивали монокристалл с заданными свойствами. Выращенные кристаллы подвергали посткристаллизационной термообработке в установке для выращивания. Вес полученных монокристаллов составлял ~2000 г, диаметр монокристаллов варьировали в диапазоне 60—70 мм.

Образцы для исследования вырезали перпендикулярно к оси роста из верхней и нижней части слитка. Отрезанные шайбы шлифовали и подвергали химическому травлению сначала в полирующем травителе СР-4, а затем в селективном травителе состава $\text{HCl}_{\text{конц}} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$ (время травления 5 мин) [11].

Распределение плотности дислокаций контролировали с помощью оптической микроскопии в режиме контраста по Номарскому. Измерения электрофизических параметров (концентрация и подвижность

носителей заряда) выполняли методом Ван дер Пау при температуре 77 К для нелегированных монокристаллов и при 300 К для сильнолегированных. Из пластин нелегированного антимонида индия вырезали образцы в форме параллелепипедов размером $30 \times 4 \times 2$ мм³, которые использовали для исследования электрической неоднородности полученных монокристаллов.

Оценку электрической неоднородности нелегированных монокристаллов антимонида индия проводили по удельному сопротивлению с помощью однозондового потенциального метода [12] с разрешением 100 мкм при 77 К и случайной погрешностью определения неоднородности ± 20 % от измеряемой величины. Для оценки электрической неоднородности рассчитывали значение коэффициента вариации δ , характеризующего величину отклонения удельного сопротивления образца ρ от среднего значения сопротивления $\rho_{\text{ср}}$ и равного $\delta = 1/\rho_{\text{ср}}[\sum(\rho - \rho_{\text{ср}})^2/(N - 1)]^{1/2}$, где N — число измеренных точек. Значения коэффициентов вариации для микро- и макро-неоднородности были рассчитаны, исходя из экспериментально полученных значений периодичности неоднородности электрического сопротивления в исследованных образцах.

Исследования оптического пропускания пластин сильнолегированного антимонида индия проводили путем измерения коэффициента пропускания, определяемого как отношение интенсивности излучения, прошедшего через образец, к интенсивности излучения, падающего на образец. Измерения проводили на спектрофотометре Perkin Elmer 983G с погрешностью, не превышающей 1,0 %.

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлен внешний вид нелегированного монокристалла антимонида индия диаметром 62—64 мм и длиной 120 мм, выращенного в кристаллографическом направлении [100]. Очевидно, что такая форма монокристалла наиболее рациональна при резке слитка на пластины для изготовления



Рис. 1. Внешний вид нелегированного монокристалла антимонида индия диаметром 62—64 мм, выращенного в кристаллографическом направлении [100]

подложек и свидетельствует о том, что режимы его получения являются оптимальными.

В табл. 1 приведены результаты электрофизических измерений и значения средней плотности дислокаций в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100].

Результаты измерений показали, что значения электрофизических параметров крупногабаритных нелегированных монокристаллов антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100], находятся на уровне аналогичных параметров монокристаллов, полученных по стандартной технологии в кристаллографическом направлении [211] диаметром до 40 мм (концентрация электронов $n = 8 \cdot 10^{13} \div 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, проводимость электронов $\mu = (5,0 \div 3,0) \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К). Как свидетельствуют результаты, приведенные в табл. 1, средняя плотность дислокаций в монокристаллах диаметром до 70 мм, выращенных в кристаллографическом направлении [100], не превышает $2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. В то же время в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, полученных в кристаллографическом направлении [211], средняя плотность дислокаций составляет не менее $5,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ [13].

На рис. 2 представлено распределение плотности дислокаций по диаметру нелегированных монокристаллов антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [211] и [100]. Как следует из приведенных на рис. 2 результатов, распределение плотности дислокаций по диаметру пластин с ориентацией (100) гораздо более равномерное, чем в

Таблица 1

Электрофизические параметры и средняя плотность дислокаций в нелегированных монокристаллах антимонида индия, выращенных в направлении [100]

№ слитка	Диаметр, мм	Концентрация электронов (77 К), 10^{14} см^{-3}	Подвижность электронов, (77 К), $10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Плотность дислокаций, 10^1 см^{-2}
1: верх	60,3	0,85	5,6	6,0
низ	63,5	5,0	4,0	8,3
2: верх	63,8	0,88	5,8	7,1
низ	67,2	5,3	4,2	8,3
3: верх	65,2	1,5	5,0	5,3
низ	68,5	10,0	0,32	6,9
4: верх	62,0	1,6	5,2	7,0
низ	65,8	9,6	3,5	9,2
5: верх	68,5	1,5	5,8	8,0
низ	70,2	12,0	3,0	8,5
6: верх	65,2	3,0	4,8	6,4
низ	68,0	9,0	4,0	7,5

пластинах с ориентацией (211), в которых оно имеет выраженный W-образный характер.

В табл. 2 приведены результаты оценки неоднородности удельного сопротивления δ в исследованных монокристаллах.

Как видно из приведенных в табл. 2 результатов, электрическая неоднородность крупногабаритных (60—70 мм) нелегированных монокристаллов антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [100], не превышает 10—16 %, что находится на уровне значений этого параметра в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, выращенных в кристаллографическом направлении [211] [13]. При этом основной вклад в значение этой величины вносит микросоставляющая неоднородности, которая определяется условиями процесса выращивания.

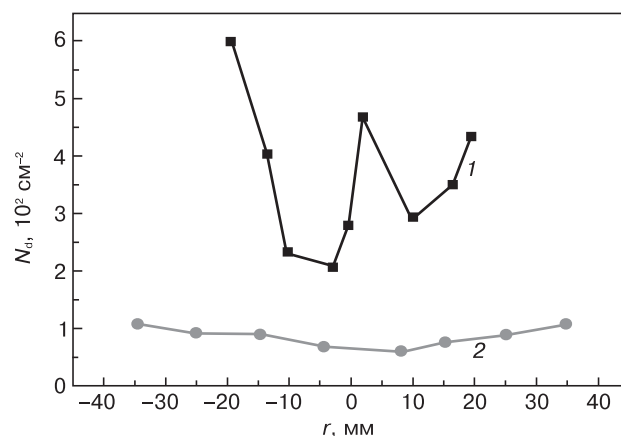


Рис. 2. Распределение плотности дислокаций по диаметру нелегированных монокристаллов антимонида индия, выращенных в кристаллографическом направлении [211] (1) и [100] (2)

Таблица 2

Значения неоднородности и концентрации носителей заряда в нелегированных монокристаллах антимонида индия

№ слитка	Концентрация электронов (77 К), 10^{14} см^{-3}	δ , %		
		Микро	Макро	Общее
1: верх	0,85	10,3	1,6	10,5
низ	5,0	12,9	2,7	13,2
2: верх	0,88	10,9	1,2	11,0
низ	5,3	13,2	2,5	13,5
3: верх	1,5	13,5	2,0	13,7
низ	10,0	15,6	4,1	16,0
4: верх	1,6	13,0	2,2	13,2
низ	9,6	15,5	2,3	15,8
5: верх	1,5	12,6	3,1	12,9
низ	12,0	15,5	3,8	15,9
6: верх	3,0	13,2	2,3	13,4
низ	9,0	15,2	3,7	15,6

Таблица 3

Электрофизические параметры и средняя плотность дислокаций в сильнолегированных монокристаллах антимонида индия, выращенных в направлении [100]

№ слитка	Диаметр, мм	Концентрация электронов (300 К), 10^{17} см^{-3}	Подвижность электронов (77 К), $10^4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Плотность дислокаций, 10^2 см^{-2}
7: верх	62,3	3,2	3,4	0,9
7: низ	64,5	7,3	2,5	1,0
8: верх	62,0	6,9	2,9	1,0
8: низ	65,1	12,0	2,4	1,0
9: верх	63,2	9,0	2,3	1,0
9: низ	68,5	15,0	1,5	1,0

Результаты исследования электрофизических свойств и плотности дислокаций в монокристаллах антимонида индия, легированных теллуром в интервале концентраций основных носителей заряда $2,0 \cdot 10^{17}$ — $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, приведены в табл. 3.

Средняя плотность дислокаций в образцах, представленных в табл. 3, не превышала $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее увеличение содержания теллура ($n > 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) приводит к появлению включений второй фазы.

На рис. 3 представлена типичная фотография поверхности образца монокристалла, выращенного в направлении [100] с концентрацией носителей заряда на уровне $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, после проведения селективного травления. Наблюдаемые фигуры травления свидетельствуют о наличии в образце наклонных дислокаций с плотностью $\sim 1,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ и кластеров примесных и собственных точечных дефектов («мелкоточечного фона») с плотностью $\sim 1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Известно, что монокристаллы InSb, выращенные в направлении [211] в аналогичных тепловых условиях, обладают повышенной плотностью как дислокаций ($\sim 4,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$), так и «мелкоточечного фона» ($\sim 1 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$), что характерно и для других соединений $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaSb) [10]. Таким образом, монокристаллы InSb, легированные теллуром, выращенные в направлении [100], обладают более совершенной структурой по сравнению с кристаллами, выращенными в направлении [211]. Это весьма существенно при использовании материала в качестве подложки для эпитаксиальных структур.

На рис. 4 представлен спектр пропускания образца монокристалла антимонида индия с концентрацией основных носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ толщиной 60 мкм при комнатной температуре (295 К) и температуре жидкого азота (77 К). Как следует из рис. 4, величина оптического пропускания в интервале длин волн 3—5 мкм превышает 40 %, что является более чем достаточным при использовании материала в качестве оптически прозрачной подложки.

Заключение

Методом Чохральского получены крупногабаритные (60—70 мм) нелегированные и сильнолегированные (до $1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристаллы антимонида индия в кристаллографическом направлении [100]. Установлено, что в крупногабаритных нелегированных монокристаллах антимонида индия, ориентированных в направлении [100], электрическая неоднородность не превышает 10—16 %, что находится на уровне значений этого параметра в монокристаллах диаметром ≤ 40 мм, ориентированных в направлении [211]. Показано, что средняя плотность дислокаций в нелегированных монокристаллах с ориентацией (100) диаметром 60—70 мм не превышает $7,0 \times 10^1 \text{ см}^{-2}$, тогда как в монокристаллах с ориентацией (211) диаметром ≤ 40 мм средняя плотность дислокаций составляет не менее $3,5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Распределение плотности дислокаций по диаметру пластин с ориентацией (100) более равномерно, чем на пластинах с ориентацией (211), в которых это распределение носит W-образный характер.

С помощью металлографических исследований образцов крупногабаритных сильнолегированных теллуром монокристаллов антимонида индия с

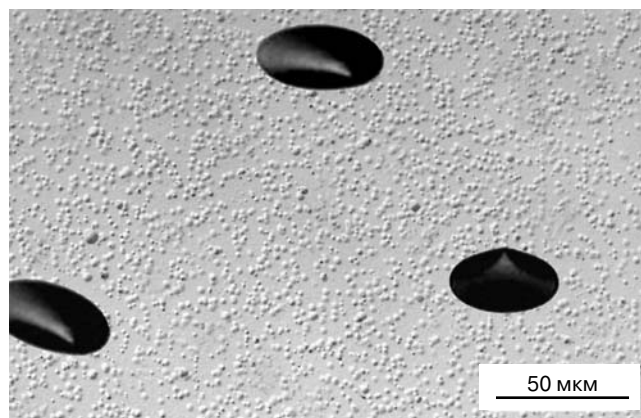


Рис. 3. Типичная картина травления поверхности образца монокристалла InSb, выращенного в направлении [100] с концентрацией носителей заряда на уровне $\sim 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

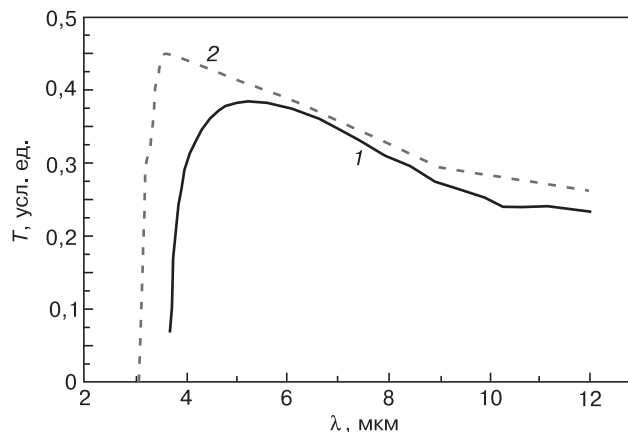


Рис. 4. Спектры пропускания образца монокристалла антимонида индия с концентрацией основных носителей $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ толщиной 60 мкм при комнатной температуре (1) и температуре жидкого азота (2)

ориентацией (100) установлено, что средняя плотность дислокаций в них не превышает значения $1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$.

Показали, что для сильнолегированного ($\sim 9,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) образца антимонида индия при комнатной температуре и температуре жидкого азота показали, что значение оптического пропускания в интервале длин волн 3—5 мкм составляет не менее 40 %.

Библиографический список

1. Гринченко, Л. Я. Современное состояние и перспективы ИК-фотоэлектроники / Л. Я. Гринченко, В. П. Пономаренко, А. М. Филачев // Прикладная физика. – 2009. – № 2. – С. 57–62.
2. Wafer Technology Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Bucks : Wafer Technology Ltd, 2011. // <http://www.wafertech.co.uk>
3. Galaxy Compound Semiconductors, Inc.: [Электронный ресурс]. – Website. Spokane, WA: Galaxy Compound Semiconductors, 2006. // <http://www.galaxywafer.com/>
4. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research: [Электронный ресурс]. – Website: Intel, 2005. // <http://www.intel.com/pressroom/arihive/releass/2005/20050208corp.htm> // Рекламные материалы фирмы Intel, 2005.
5. Филачев, А. М. Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы / А. М. Филачев, И. И. Таубкин, М. А. Тришенков. – М. : Физматкнига, 2005. – 236 с.
6. Астахов, В. П. Планарные фотодиоды с эффектом Бурштейна—Мосса на основе жидкофазных эпитаксиальных структур из антимонида индия / В. П. Астахов, В. В. Карпов, В. В. Крапучин, В. Ф. Чишко, А. А. Шлёнский // Тез. докл. 21 Междунар. науч.-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – М., 2010. – С. 152–253.
7. Delauney, P. Y. Substrate removal for high quantum efficiency back side illuminated type-II InAs/GaSb photodetectors / P. Y. Delauney, B. M. Nguyen, D. Hofman, M. Razeghi // J. Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91, N 23. – P. 231106–231109.
8. Мильвидский, М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М. Г. Мильвидский. – М. : Наука, 1986. – 144 с.
9. Firebird Semiconductors Ltd [Электронный ресурс]. – Website. Trail : Firebird Technologies Inc., 2008 – // <http://www.firebird.bc.ca/>
10. Мильвидский, М. Г. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. – М. : Металлургия, 1984. – 256 с.
11. Бублик, В. Т. Нестехиометрия и собственные точечные дефекты в GaSb / В. Т. Бублик, А. Н. Морозов, В. М. Смирнов, А. Г. Мильвидская // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 6. – С. 1542–1550.
12. Юрова, Е. С. Потенциальный однозондовый метод измерения неоднородности антимонида и арсенида индия / Е. С. Юрова, А. Ш. Аронов, И. М. Юрьева и др. // Заводская лаборатория. – 1979. – № 4. – С. 344–347.
13. Громова, Т. И. Неоднородность антимонида индия, легированного теллуром, германием, кадмием и кремнием / Т. И. Громова, М. Н. Кеворков, А. Н. Попков и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1985. – № 12. – С. 2080–2081.

Авторы выражают благодарность Л. А. Балагурову и А. Г. Белову за проведение измерений оптического пропускания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Госконтракта № 16.513.12.3024.

УДК 621.315.592:548.73

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИКОНТАКТНОЙ ОБЛАСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2012 г. В. Т. Бублик, А. И. Воронин, В. Ф. Пономарев*, Н. Ю. Табачкова
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
*ООО «НПО «Кристалл»

Выявлены разрушения термоэлектрического материала на основе теллурида висмута под воздействием высоких температур, что препятствует применению этих материалов для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Предложены механизмы протекающих процессов. Показано, что промышленная технология электроискровой резки материала приводит к возникновению нарушенного слоя, который при последующей пайке термоэлементов способствует проникновению припоя в объем термоэлектрического материала.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, теллурид висмута, структура.

Введение

Для утилизации бросового тепла и его преобразования в электрическую энергию в настоящее время активно используют термоэлектрические преобразователи, работа которых основана на эффекте Зеебека. Преобразователь (генератор) состоит из модулей, которые создают разность потенциалов в градиенте температур. Модуль представляет

собой совокупность термоэлементов, состоящих из твердых растворов на основе теллурида висмута с нанесенными на рабочие поверхности металлическими антидиффузионными и контактными слоями, электрически соединенных, как правило, последовательно. В стандартном термоэлектрическом модуле термоэлементы помещены между двумя плоскими «керамическими пластинами» на основе оксида алюминия (рис. 1) [1].

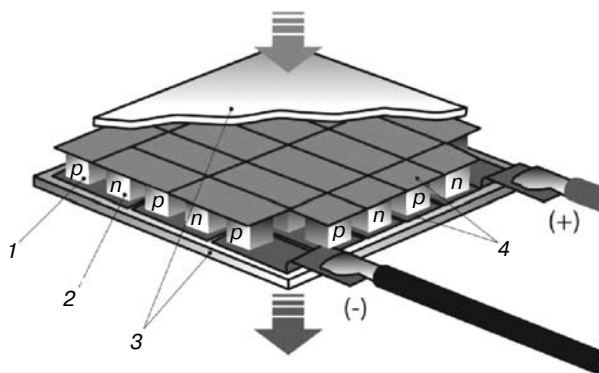


Рис. 1. Стандартный термоэлектрический модуль:
1 — полупроводник *p*-типа проводимости; 2 — полупроводник *n*-типа; 3 — керамические пластины; 4 — коммутационные шины

Принцип действия модуля основан на эффекте Зеебека — прямом преобразовании тепловой энергии в электрическую. Температурные режимы работы генератора предъявляют серьезные требования к качеству материала, его устойчивости к воздействию перепадов температур, качеству антидиффузионного покрытия. Халькогениды висмута и сурьмы характеризуются слоистой структурой (типа тетрадимита), что является предпосылкой сильной анизотропии электрофизических свойств, и легко раскалываются по плоскостям спайности при механическом воздействии или резком перепаде температур. Достижение низкого контактного сопротивления и высокой адгезионной способности коммутационных слоев является одной из важнейших задач технологии термоэлектрических преобразователей.

Применяемый в работе метод получения материала (метод Бриджмена) позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств для достижения высокой добротности. Однако в процессе эксплуатации термоэлектрических генераторных модулей были выявлены случаи выхода из строя модуля при температуре 170 °С. Причиной отказа послужили необратимые изменения структуры приконтактного слоя. Трещины, образовавшиеся вдоль плоскостей спайности, приводили к разрушению всей поверхности контакта металл—полупроводник, что обуславливало резкое увеличение контактного сопротивления. Разрушения термоэлектрического материала исключают использование генераторных модулей при температурах 170 °С и более, что не отвечает современным требованиям к генераторным модулям. Цель работы — выяснение причин разрушения термоэлементов в результате воздействия температур от 170 °С.

Образцы и методы исследования

Образцы для исследований представляли 12 последовательно спаянных при помощи припоя SnSb термоэлементов размером $1,4 \times 1,4 \times 1,6$ мм³ с коммутационными и антидиффузионными покрытиями.

Были проведены ресурсные испытания контрольных образцов микромодулей в виде отжига при температуре 150 и 170 °С на протяжении 1000 ч. Контрольные измерения термоэлектрической добротности и электрического сопротивления проводили каждые 200 ч методом Хармана [2]. Образцы были запаяны под вакуумом в кварцевой ампуле, после чего помещены в печь при постоянной температуре. Контроль температуры осуществляли с точностью $\pm 0,5$ °С.

Фазовый анализ материала выполняли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Brucker, Германия). Составы используемых материалов были следующие:

- $\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3$ — *n*-тип проводимости;
- $[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3$ — *p*-тип.

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе отжига образцов при 170 °С были выявлены нарушения геометрии, в приконтактной области появились трещины, вследствие чего образцы деформировались. Этот эффект наблюдали исключительно на материале *n*-типа проводимости. На рис. 2 представлен внешний вид термоэлектрического материала (**ТЭМ**) в месте контакта с припоем после отжига при 170 °С. Заметна область, в которой структура и состав иные, чем в объеме материала. Микромодули, прошедшие отжиг при 150 °С, не были повреждены и выдержали полный отжиг в течение 1000 ч.

В случае отжига аналогичных микромодулей при 200 °С, но с использованием припоя BiSb, не было выявлено критических деформаций, приводящих к разрушениям термоэлементов.

На рис. 3 представлены карты, полученные с области материала, приведенной на рис. 2, в излучении элементов висмута (б), теллура (в) и олова (г) методом энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) JSM-6480LV. В объеме



Рис. 2. Металлографическое изображение внешнего вида ТЭМ без припоя после отжига

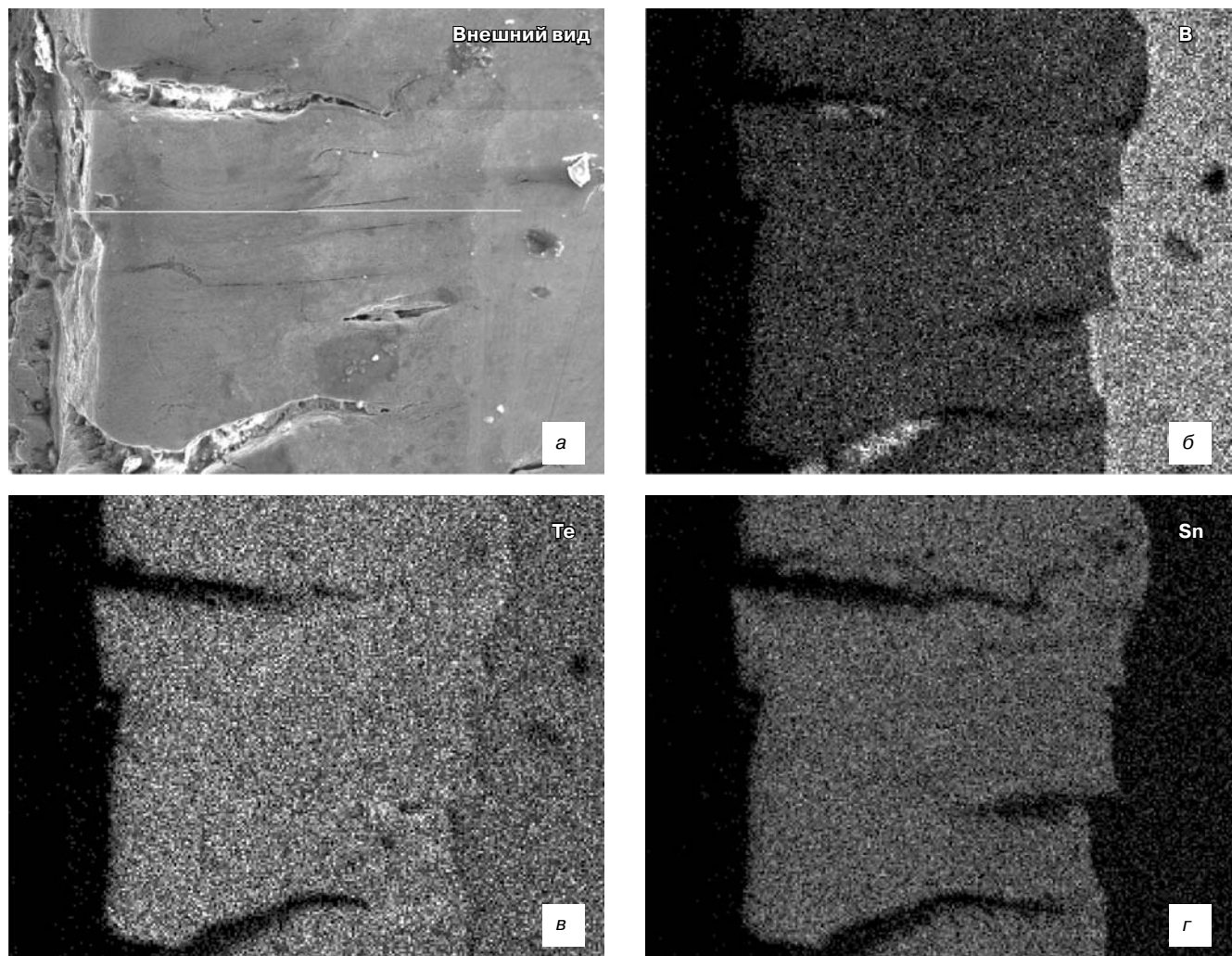


Рис. 3. РЭМ-изображение с поверхности образца:
а — общий вид; б—г — изображение в лучах теллура, висмута и олова соответственно

материала появился участок, обогащенный оловом, в этом же участке уменьшилась концентрация висмута. Об этом свидетельствует изменение яркости изображения.

На рис. 4 приведено изображение области контакта ТЭМ n -типа проводимости с припоем. Припой после отжига представляет собой сильно неоднородную среду. В отдельных участках припоя наблюдаются пустоты. В поверхностных слоях ТЭМ имеются трещины, которые начинаются от поверхности в месте затекания припоя на незащищенную антидиффузионным слоем никеля боковую поверхность ТЭМ.

При использовании метода Бриджмена полученный ТЭМ обладает сильно выраженной текстурой, что позволяет получать структуру, при которой плоскости спайности ориентированы не только параллельно оси роста, но и параллельно грани пластины [3, 4]. Трещины не могут идти поперек плоскостей спайности в недеформированной структуре, они развиваются вдоль нарушенного слоя, образованного в процессе электроэрозионной резки пластин ТЭМ на термоэлементы [5]. Нарушенный слой представля-

ет собой область глубиной до 15 мкм с плоскостями спайности, ориентированными под углом к плоскостям спайности объема материала. В работе [6] было высказано предположение, что одной из причин

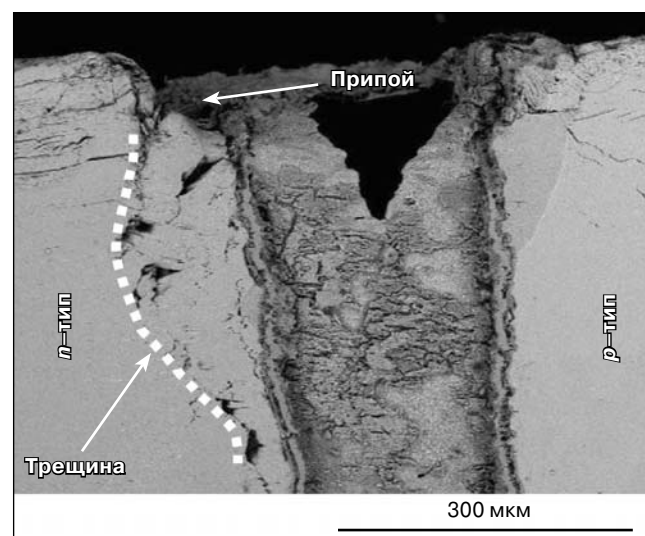


Рис. 4. Изображение области контакта ТЭМ n -типа проводимости с припоем после отжига

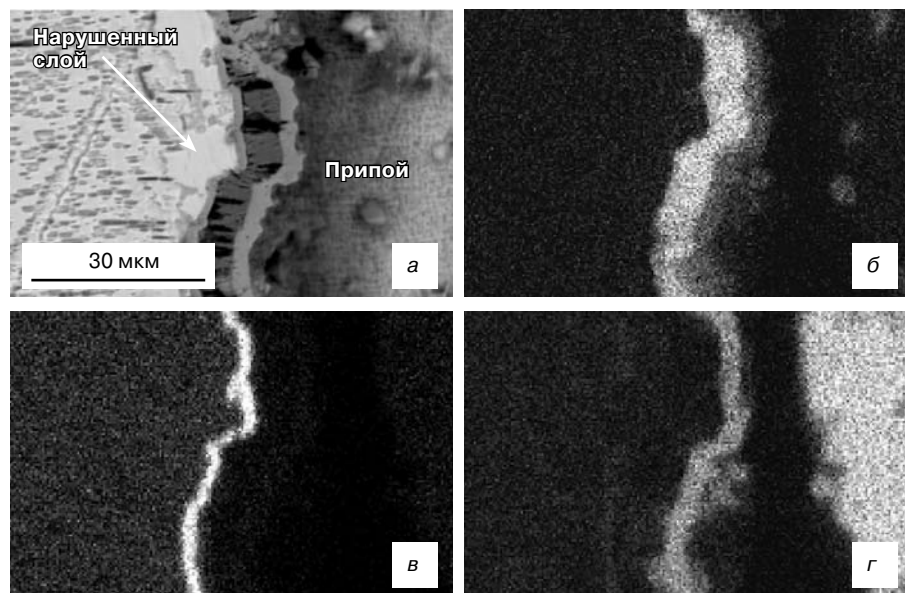


Рис. 5. Изображение участка переходной области «ТЭМ — металл — припой»: а — общий вид; б—г — изображение в лучах Ni, Mo и Sn соответственно

разрушения материала является проникновение олова сквозь антидиффузионный слой. Однако исследования с помощью РЭМ показали, что это предположение неверно.

На рис. 5 приведено изображение участка перехода «ТЭМ — металлический слой — припой» после травления. Можно различить область со структурой объема материала (видны следы травления по плоскостям спайности) и нарушенный слой, не имеющий четкой структуры. На рис. 5 также приведено изображение этого же участка переходной области, полученное в лучах Ni, Mo и Sn.

По картированию видно, что никель и после отжига является антидиффузионным покрытием и препятствует проникновению элементов припоя в ТЭМ. Вероятно, деформации возникают в процессе затекания припоя на боковую поверхность термоэлемента, а не путем проникновения сквозь антидиффузионное покрытие. При температуре 170 °С это может быть связано с поверхностной диффузией в твердой фазе из объема материала. В материале *n*-типа проводимости висмута значительно больше по сравнению с материалом *p*-типа, разрушение которого не наблюдали. На рис. 3 видно уменьшение концентрации висмута в приконтактной области.

Фазовый анализ материала переходной области после отжига показал, что, кроме дифракционных максимумов, соответствующих тройному твердому раствору ТЭМ, были обнаружены фазы SnTe, BiSn и Bi, которые образуются в процессе отжига. Сродство олова к теллуру более высокое, чем к висмуту. Стехиометрия переходной области нарушается из-

за «вытягивания» Те из объема материала, сверхстехиометрический Bi взаимодействует с Sn. Такие результаты позволяют предположить следующий механизм процессов, приводящих к разрушению. Свободный висмут может взаимодействовать с оловом из припоя с образованием легкоплавкой эвтектики BiSn (58 % Bi и 42 % Sn), которая проникает в объем материала по трещинам вдоль нарушенного слоя. Глубина проникновения увеличивается за счет капиллярного эффекта.

Заключение

На основе анализа причин отказа термоэлектрических модулей в результате разрушения термоэлементов *n*-типа проводимости показано, что при $T \geq 170$ °С за счет поверхностной диффузии олова из припоя по незащищенной поверхности термоэлемента происходит образование легкоплавкой эвтектики BiSn, которая проникает в глубь материала по нарушенному слою, образованному в процессе электроэрозионной резки. За счет эффекта смачивания глубина проникновения эвтектики BiSn по трещинам вдоль плоскостей спайности увеличивается, что приводит к разрушению материала.

Библиографический список

1. Zebbarjadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebbarjadi, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy and Environmental Sci.* – 2012. – N 5.
2. Castillo, E. E. Thermoelectric characterization by transient Harman method under nonideal contact and boundary conditions / E. E. Castillo, C. L. Hapenciuc, T. Borca-Tasciuc // *Rev. Sci. Instrum.* – 2010. – V. 81.
3. Keawprak, N. Thermoelectric properties of Bi(2)Se(x)Te(3-x) prepared by Bridgman method / N. Keawprak, S. Lao-Ubol, C. Eamchotchawalit, Z. M. Sun // *J. Alloys and Compounds.* – 2011. – V. 509. – P. 9296—9301.
4. Бублик, В. Т. Влияние условий выращивания слитков твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ на анизотропию физических свойств / В. Т. Бублик, А. И. Воронин, Е. А. Выговская, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова, О. В. Торопова // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* – 2010. – № 1. – С. 50—54.
5. Voronin, A. I. Structure of profiled crystals based on solid solutions of Bi_2Te_3 and their X-ray diagnostics. / A. I. Voronin, V. T. Bublik, N. Yu. Tabachkova, Yu. M. Belov // *J. Electronic Mater.* – 2011. – V. 40. – P. 794.
6. Бублик, В. Т. Использование анализа текстуры в крупнозернистых пластинах халькогенидов Bi и Sb для определения формы фронта кристаллизации и глубины нарушенных поверхностных слоев / Ю. М. Белов, В. Т. Бублик, А. И. Воронин, Е. А. Выговская, В. Ф. Пономарев, Н. Ю. Табачкова, О. В. Торопова // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 2009. – № 5. – С. 28—31.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (г. к. 16.552.11.7009).

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

УДК 621.315.61:535.3

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ЛАНТАН–ГАЛЛИЕВОГО ТАНТАЛАТА

© 2012 г. О. А. Бузанов, Н. С. Козлова*, Н. А. Симинел*
ОАО «Фомос–Материалс»,
*ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Лантан–галлиевый танталат (LGT) рассмотрен в качестве потенциального материала для изготовления активных элементов для лазерных сред. Впервые получены люминесцентные свойства кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере. Обнаружено существенное влияние атмосферы выращивания на люминесцентные характеристики данных кристаллов. Люминесцентные свойства исследованы при температуре 95 и 300 К.

Ключевые слова: лангатат, лантан–галлиевый танталат, люминесценция, оптические свойства.

Введение

Первоначально кристаллы лантан–галлиевого танталата $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ (лангатат, LGT) были синтезированы как перспективный материал для изготовления активных элементов лазерных сред [1]. Однако условия получения этого материала не позволяли выращивать кристаллы высокого оптического качества, что ограничивало их использование в данной области. Кроме того, до настоящего времени не удавалось получить люминесцентных характеристик монокристаллических образцов LGT, ни под действием термической активации, ни под действием других источников возбуждения.

В настоящее время качество кристаллов LGT значительно улучшилось. Это может обусловить новый виток поиска путей их использования в качестве активной среды для лазеров, и, следовательно, исследования люминесцентных свойств данных кристаллов представляют особый интерес.

Цель работы — изучение люминесценции кристаллов лангатата, оценка влияния атмосферы выращивания на люминесцентные свойства кристаллов, а также анализ влияния параметров возбуждения на

спектры люминесценции. Впервые исследованы спектры люминесценции кристаллов лантан–галлиевого танталата.

Экспериментальная часть

Спектры поглощения и диффузного отражения в области длин волн 250—700 нм измеряли на спектрофотометре Cary 5000 (Varian, Австралия), оснащенном приставкой фотометрического шара, DRA 2500 (Labsphere, США).

Спектры люминесценции при возбуждении третьей гармоникой (длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм) лазера YAG : Nd³⁺ изучали с использованием монохроматора МДР23 со встроенным шаговым двигателем, дифракционной решеткой 1200–П мм^{–1} и приемником сигнала ФЭУ–79. Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Частота и время импульса — 10 Гц и 5 мс соответственно. Измерения выполняли при температуре 95 и 300 К.

Измерения проводили от плоскопараллельной поверхности кристаллов LGT полярного среза {10 $\bar{1}$ 0}, выращенных в различных атмосферах. Исследованные кристаллы были получены на фирме ОАО «Фомос–Материалс» методом Чохральского

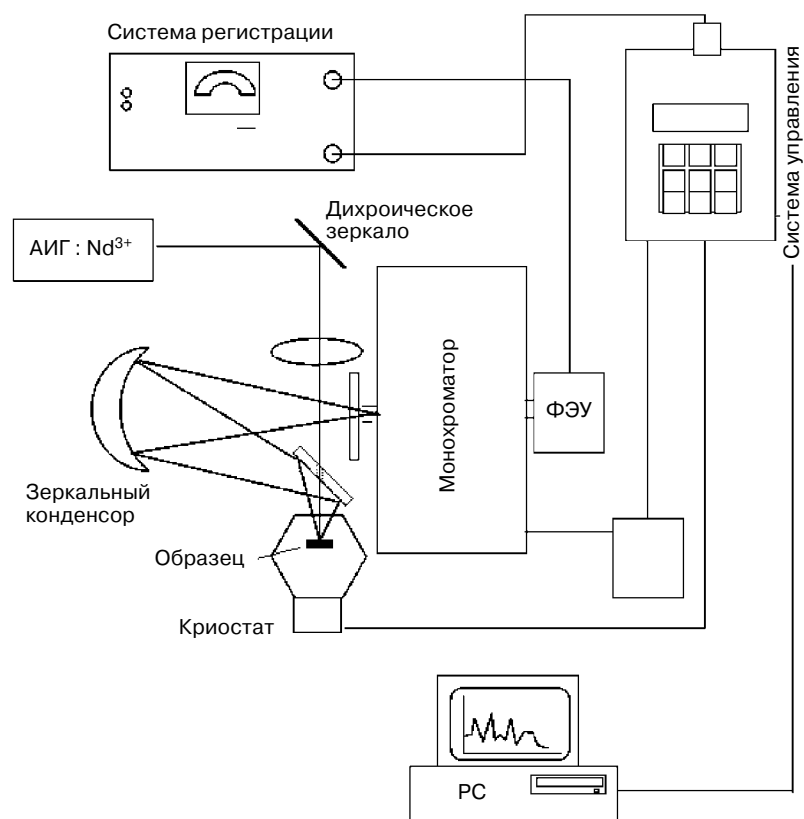


Рис. 1. Схема установки по измерению спектров люминесценции

в иридиевых тиглях в атмосфере Ar, Ar + 0,5 % O₂ и Ar + 2 % O₂.

Результаты и их обсуждение

Спектры люминесценции кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере при температуре $T = 95$ и 300 К представлены на рис. 2.

При комнатной температуре люминесценция наблюдается в широком спектральном диапазоне от 375 до 650 нм (от 3,2 до 2 эВ) с максимумом люминесценции в районе 440 нм (2,8 эВ). Выявлено как ми-

нимум пять люминесцентных пиков на длинах волн 380, 420, 440, 460 и 500 нм, которые слабо проявляются при комнатной температуре, по-видимому, из-за процесса температурного тушения. Эти люминесцентные пики обнаружены на всех изученных кристаллах. Однако с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания пики люминесценции смещаются в длинноволновую область спектра на ~6 нм (~0,04 эВ).

При температуре жидкого азота люминесценция кристаллов наблюдается в таком же широком спектральном диапазоне (от 375 до 650 нм). Однако максимумы пиков люминесценции проявляются более ярко, при этом они смещены в коротковолновую область спектра на ~16 нм (~0,1 эВ) относительно обнаруженных при комнатной температуре. Как при 300 К, так и при 95 К интенсивность люминесценции уменьшается с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания. Вероятно, это связано с концентрационным тушением люминесценции по кислороду.

Данное явление схоже с тем, как кристаллы LGT поглощают оптическое излучение [2]. Так, на длинах волн 360, 420 и 480 нм обнаружены полосы поглощения, интенсивность которых растет с увеличением концентрации кислорода в атмосфере выращивания (рис. 3). Эти полосы связаны с образованием дефектной структуры в кристаллах LGT, а именно: центров окраски.

В силу того, что оптические спектры поглощения $\alpha(\lambda)$ дают интегральную характеристику поглощения и отражения, был проведен расчет спектров поглощения по соотношению Кубелки—Мунка $F(R)$

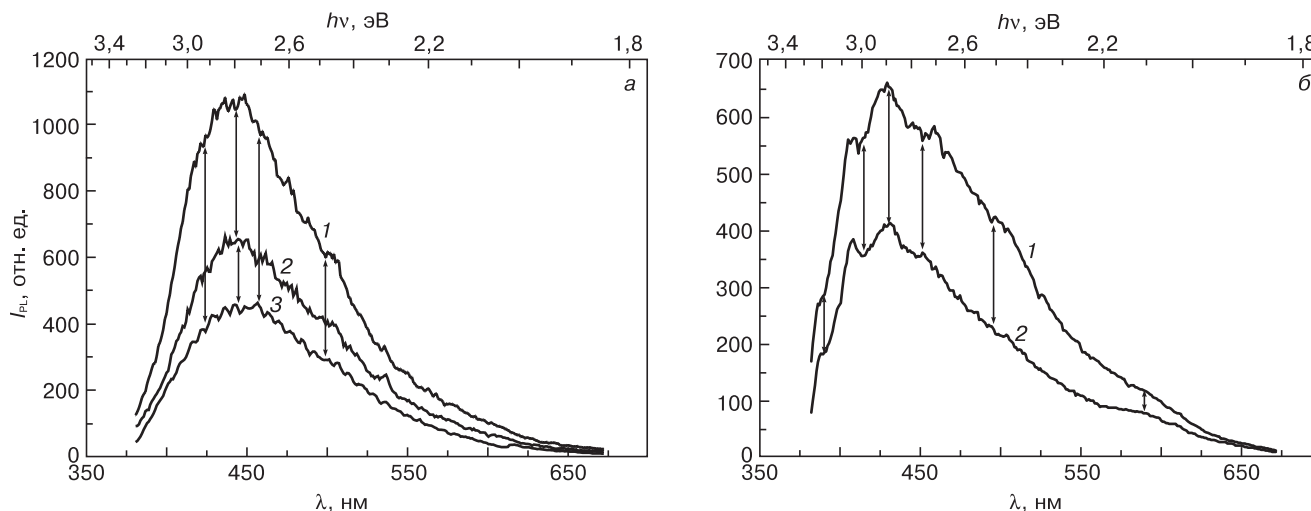


Рис. 2. Спектры люминесценции при $\lambda_{\text{вх}} = 355$ нм и температуре 300 (а) и 95 (б) К кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере:

а: 1 — Ar; 2 — Ar + 0,5 % O₂; 3 — Ar + 2 % O₂; б: 1 — Ar; 2 — Ar + 2 % O₂

из экспериментальных спектров диффузного отражения [3]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s},$$

где R — коэффициент диффузного отражения; α — коэффициент поглощения; s — коэффициент рассеяния света.

Данные спектральные зависимости поглощения обеспечивают лучшее разрешение во всем диапазоне измеренных частот и позволяют получить более точные значения энергий межзонных электронных переходов [4].

На рис. 4 представлены спектры поглощения, люминесценции и диффузного отражения. Наблюдается корреляция между положениями отдельных пиков люминесценции и основных полос поглощения 420 и 480 нм с соответствующим стоксовым сдвигом на ~20 нм (~0,2 эВ) для кристаллов, выращенных в различных атмосферах.

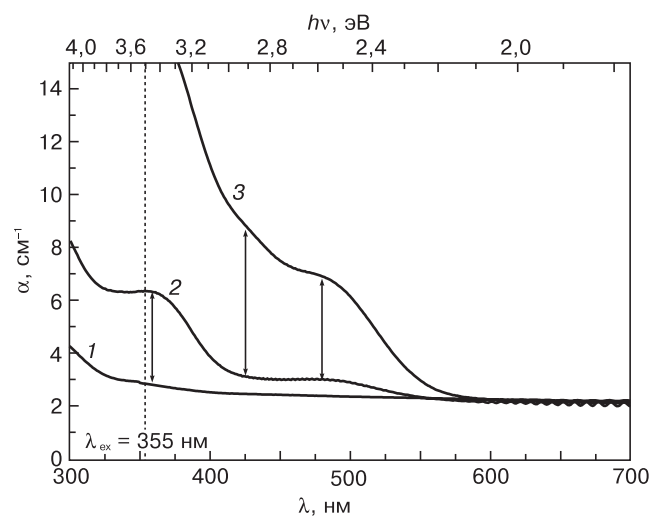


Рис. 3. Спектры поглощения LGT, выращенных в различной атмосфере: 1 — Ar; 2 — Ar + 0,5 % O₂; 3 — Ar + 2 % O₂

Особенностью спектров люминесценции всех рассмотренных выше кристаллов является мелкодисперсная структура, состоящая из небольших дискретных пиков люминесценции, отстоящих друг от друга в среднем на 0,03 эВ. Аналогичная структура спектра наблюдалась и на пересчитанных по формуле Кубелки—Мунка спектрах поглощения. Дискретность этих пиков позволяет предположить, что за них ответственны экситонные пары.

Результаты Гаусс-анализа с вычислением положения максимумов для каждого из спектров люминесценции сведены в табл. 1.

Было установлено, что с ростом концентрации кислорода в атмосфере выращивания, независимо от параметров возбуждения, максимум пика люминесценции смещается в длинноволновую область спектра, что говорит об изменении состояния центров, ответственных за люминесценцию.

Спектры люминесценции, возбужденные при 300 К неэлементарны (см. рис. 2, а) и могут быть разложены на три гауссовы составляющие. Положение их максимумов (С) и значение полуширины (Δ) приведены в табл. 2. Наличие трех гауссиан позволяет сделать предположение о наличии трех различных механизмов, вовлеченных в процесс люминесцен-

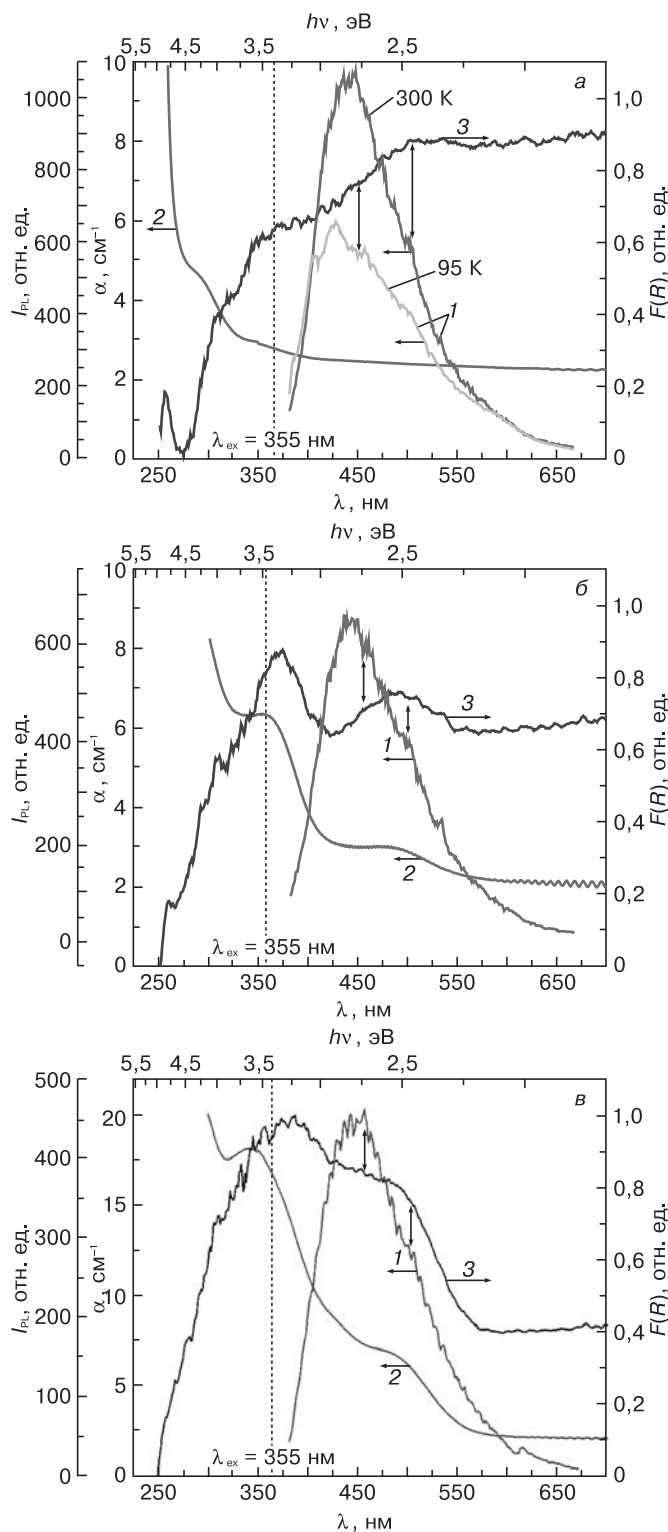


Рис. 4. Спектры люминесценции I_{PL} (1), поглощения α (2) и функции Кубелки—Мунка $F(R)$ (3) для кристаллов LGT, выращенных в различной атмосфере: а — Ar; б — Ar + 0,5 % O₂; в — Ar + 2 % O₂

Таблица 1

**Расположение максимумов спектров
люминесценции в зависимости от атмосферы
выращивания и температуры возбуждения**

Атмосфера выращивания	λ , нм	
	300 К	95 К
Ar	439	428
Ar + 0,5 % O ₂	442	429
Ar + 2 % O ₂	445	430

Таблица 2

**Положение максимумов и полуширина
гауссовых пиков люминесценции в зависимости
от атмосферы выращивания при температуре
возбуждения 300 К**

Номер пика	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм
	Ar		Ar + 0,5 % O ₂		Ar + 2 % O ₂	
1	428	48	433	45	414	32
2	471	71	485	65	444	53
3	534	115	541	97	487	98

Таблица 3

**Положение максимумов и полуширина
отдельных пиков люминесценции в зависимости
от атмосферы выращивания при температуре
возбуждения 95 К**

Номер пика	C, нм	Δ , нм	C, нм	Δ , нм
	Ar		Ar + 2 % O ₂	
1	386	14	414	8
2	402	14	411	25
3	421	25	431	9
4	449	39	451	31
5	489	55	492	115
6	541	107	589	54

ции. Для кристаллов, выращенных в атмосфере Ar + 0,5 % O₂, гауссовы пики смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с кристаллом, выращенным в атмосфере Ar, а полуширина этих пиков уменьшается. При увеличении концентрации кислорода в атмосфере выращивания до 2 % положение максимумов гауссиан смещается в коротковолновую область спектра, а их полуширина значительно уменьшается.

При температуре жидкого азота на спектрах люминесценции разрешаются целых шесть гауссо-

вых пиков. В отличие от измерения при комнатной температуре, при увеличении кислорода в атмосфере выращивания до 2 % положение максимумов гауссиан смещено в длинноволновую область спектра (табл. 3), а их полуширина значительно меньше для большинства пиков.

На основании полученных результатов можно предположить, что в процесс люминесценции кристаллов лантан-галлиевого танталата вовлечено множество механизмов, которые требуют более детального изучения.

Заключение

Впервые получены люминесцентные характеристики монокристаллов лангатата, выращенных в различной атмосфере. Исследованы люминесцентные и оптические свойства кристаллов лантан-галлиевого танталата при температуре 95 и 300 К в зависимости от атмосферы выращивания.

Обнаружено сильное влияние атмосферы выращивания на интенсивность люминесценции: с ростом концентрации кислорода в атмосфере выращивания интенсивность люминесценции падает в результате концентрационного тушения. Установлено, что особенностью спектров люминесценции изученных кристаллов является мелкодисперсная структура, состоящая из небольших дискретных пиков люминесценции, в среднем отстоящих друг от друга на 0,03 эВ и предположительно связанных с экситонной структурой центров свечения.

На основе Гаусс-анализа установлено, что при увеличении концентрации кислорода в атмосфере выращивания лангатата максимум пика люминесценции этих кристаллов смещается в длинноволновую область спектра. Процесс люминесценции кристаллов LGT является комплексным процессом, в который вовлечено несколько механизмов излучения, требующих более тщательного изучения.

Библиографический список

1. Каминский, А. А. Генерация стимулированного излучения ионов Nd³⁺ в тригональном ацентрическом кристалле La₃Ga₅SiO₄ / А. А. Каминский, С. Э. Саркисов, Б. В. Милль // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 264, № 1. – С. 93–95.
2. Бузанов, О. А. Оптические свойства лантан-галлиевого танталата в связи с условиями выращивания и послеростовой обработки / О. А. Бузанов, Е. В. Забелина, Н. С. Козлова // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 716–721.
3. Симинел, Н. А. Спектроскопия диффузного отражения для исследования различных материалов / Н. А. Симинел, Н. С. Козлова, М. И. Петржик // Сб. тр. III Всеросс. науч.-техн. конф. с междунар. участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». – Екатеринбург, 2011. – С. 156–157.
4. Спасский, Д. А. Особенности люминесценции и оптические свойства кристаллов MgMoO₄ и MgMoO₄ : Yb / Д. А. Спасский, В. Н. Колобанов, В. В. Михайлин, Л. Ю. Березовская, Л. И. Ивлева, И. С. Воронин // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т. 106, № 4. – С. 625–632.

УДК 621.793:621.315.61

ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НИОБАТА ЛИТИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИЗОЛИРОВАННЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ

© 2012 г. Д. А. Киселев, Р. Н. Жуков, А. С. Быков,
М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Методом атомно–силовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоотклика и Кельвин–моды построены картины распределения индуцированного состояния и поверхностного потенциала в тонких пленках ниобата лития, полученных осаждением на оксидированную подложку Si (100) методом высокочастотного магнетронного распыления. Используя электрическое поле, прикладываемое с помощью проводящего кантилевера, показано, что возможно сформировать и затем визуализировать индуцированное состояние поляризации. Установлено, что при измерении в режиме Кельвин–моды индуцированное состояние сохраняется значительно дольше, чем в режиме силовой микроскопии пьезоотклика.

Ключевые слова: тонкие пленки, метод зонда Кельвина, силовая микроскопия пьезоотклика, поверхностный потенциал, ниобат лития

Введение

Тонкие ориентированные поликристаллические пленки ниобата лития (LiNbO_3) представляют большой интерес для различных электро- и акустооптических приложений [1–3]. Преимущество приборов на основе таких пленок по сравнению с приборами на основе монокристаллов, применяемых в настоящее время, состоит в следующем:

- возможность использования большой разницы показателей преломления пленки и подложки;
- возможность монолитного интегрирования с широко используемыми микро- и оптоэлектронными компонентами приборов;
- более высокая оптическая стойкость пленок [3].

Наиболее перспективно, по-видимому, получение высококачественных (ориентированных и обладающих малыми оптическими потерями) тонких пленок LiNbO_3 на кремнии, так как пластины кремния представляют собой жесткую и плоскую основу, идеальную для производства методами литографии разного рода приборов, использующих электрооптические свойства ниобата лития.

Для определения сегнетоэлектрических свойств тонких пленок широко применяют метод силовой микроскопии пьезоотклика, который позволяет выявить направление поляризации и локальное распределение доменов [4]. В работах

[5, 6] показано, что этот метод может быть использован для получения результатов о характере поляризации в пленках LiNbO_3 на проводящей подложке, тогда как на диэлектрических и содержащих толстый слой SiO_2 подложках кремния данный метод неприменим.

Ниже представлены результаты исследований методами сканирующей зондовой микроскопии, которые являются продолжением работы [7] о сегнетоэлектрической активности состаренных тонких пленок LiNbO_3 , полученных ВЧ магнетронным распылением на окисленную подложку кремния.

Образцы и методы исследования

Пленки толщиной 150 нм получали методом ВЧ магнетронного распыления пластины монокристалла ниобата лития, выращенного методом Чохральского. Распыление осуществляли в атмосфере аргона ($6 \cdot 10^{-1}$ Па) при мощности магнетрона 150 Вт. Разброс по толщине пленки составлял ± 5 нм. Подробное описание технологии синтеза пленок LiNbO_3 изложено в работе [7].

Локальные пьезоэлектрические свойства были изучены методом силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) на сканирующей зондовой нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия). СМП–изображения получали в контактной моде путем приложения переменного напряжения амплитудой 10 В и частотой

150 кГц. Для СМП-измерений использовали проводящие зонды (жесткость $12 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, резонансная частота 240 кГц, NSG10/Pt, NT-MDT) длиной 15 мкм и радиусом кривизны иглы кантилевера $\sim 30 \text{ нм}$. Постоянное напряжение в процессе поляризации прикладывали к образцу, в то время как зонд был заземлен. Профили поверхностного потенциала (Кельвин-мода — **КМ**) получены в полуконтактном режиме сканирования. «Остаточная» петля гистерезиса пьезоотклика—напряжение (зависимость эффективного модуля от напряжения) была получена в импульсном режиме. Локальной реполяризации тонких пленок достигали путем подачи на зонд постоянного напряжения различной амплитуды с последующей визуализацией изображений в режимах СМП и КМ.

Результаты и их обсуждение

Сканирующая зондовая микроскопия в контактной моде является эффективной методикой, применяемой как для визуализации доменов, так и для неразрушающей оценки в наномасштабе пьезоэлектрических свойств тонких пленок LiNbO_3 [7, 8]. На рис. 1 приведены изображения топографии и пьезоотклика неполяризованной области пленки, выращенной на подложке (100) Si. На изображении топографии пленки хорошо видны зерна, размер которых варьируется в пределах от 100 до 170 нм. Из статистического анализа топографии получено, что шероховатость тонких пленок ниобата лития составляет менее 13 нм, что свидетельствует о высоком качестве поверхности.

Картина пьезоотклика (см. рис. 1, б) на поликристаллической гетероструктуре $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ не позволяет выявить пьезоконтраст отдельных зерен, которые отражают распределение доменов в подобных разориентированных сегнетоэлектрических пленках. Однако визуализация доменного состояния возможна после поляризации пленки подачей постоянного напряжения на систему кантилевер — пленка — подложка (рис. 2, а). Для этого поверхность пленки (размером $6 \times 6 \text{ мкм}^2$) поляризовали сначала постоянным напряжением $\pm 20 \text{ В}$, а затем сканировали больший участок пленки в режиме пьезоотклика ($7 \times 7 \text{ мкм}^2$). Результаты исследований представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что индуцированные области повторяют профиль, заданный зондом в процессе сканирования. «Темные» и «светлые» области свидетельствуют о противоположном направлении вектора поляризации. Анализ фазы пьезоотклика показал, что темные области соответствуют доменам с вектором поляризации, направленным от зонда (далее обозначены как «отрицательные» домены), светлые — доменам, направленным к зонду (далее обозначены как «положительные» домены). Профили остаточного сигнала пьезоотклика (см. рис. 2, б) отражают эволюцию во времени созданной индуцирован-

ной структуры в тонких пленках LiNbO_3 . В отличие от полученных ранее результатов по релаксации заполяризованных областей в свежеприготовленных пленках LiNbO_3 [7], где на фоне уменьшения амплитуды индуцированной области также происходит эволюция ее площади, на состаренных образцах эффекта «превращения» квадратной области в круг не наблюдается. Зависимость амплитуды сигнала пьезоотклика для «положительных» и «отрицательных» индуцированных областей как функции времени представлена на рис. 2, в. Сплошные линии на рис. 2, в соответствуют эмпирической зависимости [9]

$$y = y_0 + C \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right). \quad (1)$$

Время релаксации t_0 «положительной» области составило 7,7 мин, «отрицательной» — 7,6 мин.

Следующим шагом было исследование стабильности полученной индуцированной структуры во времени в зависимости от режимов измерения: СМП (контактный), и КМ (бесконтактный) режимы. На исходной (предварительно неполяризованной) структуре не было выявлено фазового контраста как в КМ, так и в СМП-изображении. Поэтому была осуществлена поляризация области пленки размером $6 \times 6 \text{ мкм}^2$ сканированием зонда по поверхности

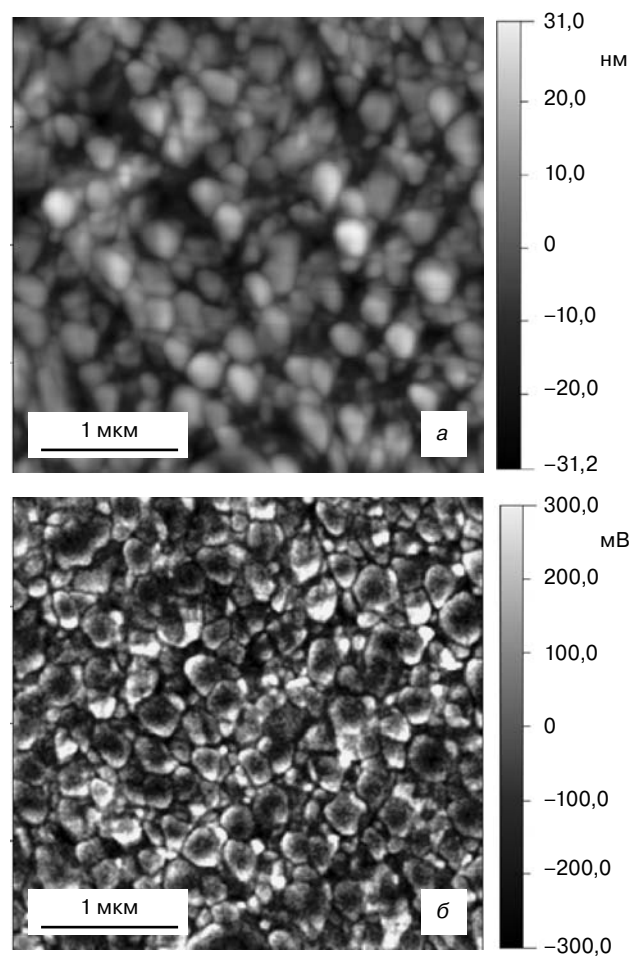


Рис. 1. Топография (а) и сигнал пьезоотклика (б) гетероструктуры $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

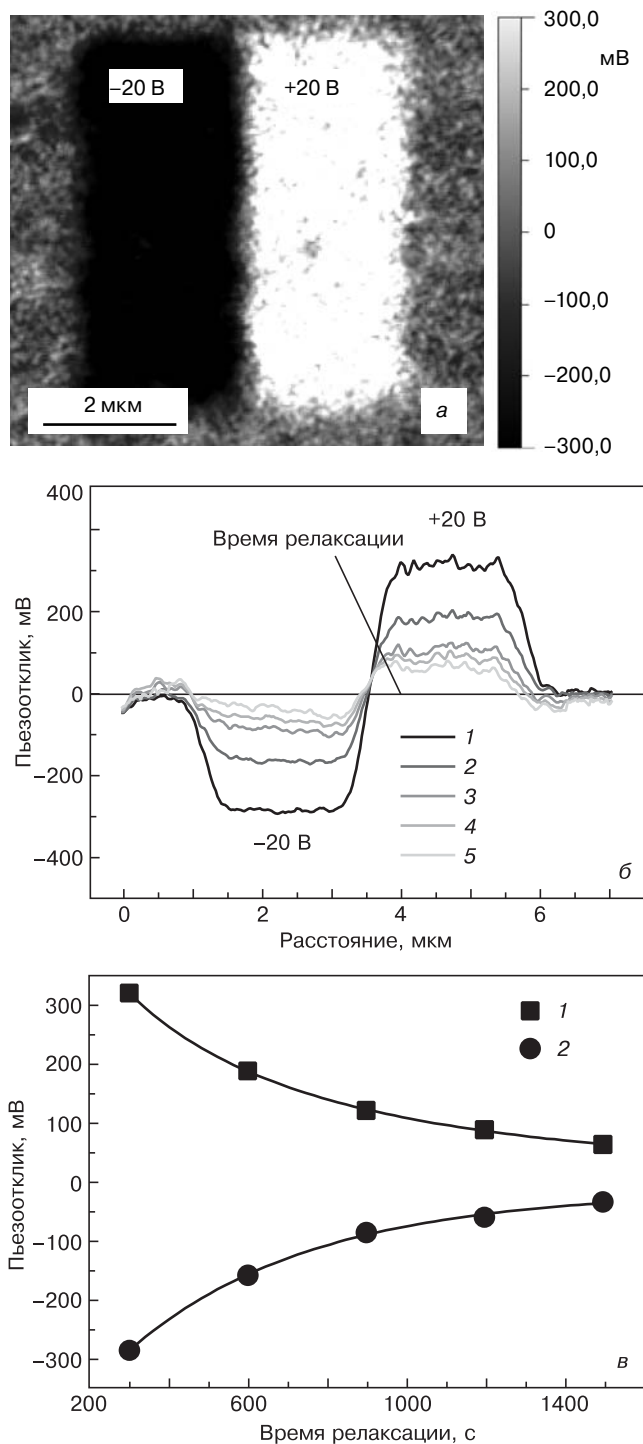


Рис. 2. Вертикальная компонента пьезоотклика гетероструктуры $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ после поляризации напряжением ± 20 В (а), профили сигнала пьезоотклика при различном времени t , прошедшем после процесса поляризации (б), и релаксационные зависимости сигнала пьезоотклика для «светлой» и «темной» областей (в): б: 1 — $t = 5$ мин; 2 — 10; 3 — 15; 4 — 20; 5 — 25; в: 1 — «светлая» область; 2 — «темная»

в контактной моде. В процессе поляризации между зондом и образцом подавали напряжение ± 10 , ± 15 и ± 20 В, в результате были созданы 6 полос размером 1×6 мкм² (рис. 3). Как видно из рис. 3, амплитуда сигнала пьезоотклика и значение поверхностного потенциала напрямую зависят от поляризующего

потенциала [10]: контраст поляризованных областей возрастает с увеличением поляризующего потенциала. Картины пьезоотклика и потенциала поверхности модифицированной области были получены в СМП- и КМ-режимах сразу после формирования индуцированного состояния (см. рис. 3). На полученной КМ-картине виден явный контраст, обусловленный разностью потенциалов между участком образца, находящимся под зондом, и самим зондом, которая возникла вследствие нескомпенсированного зарядового состояния доменов. Сигнал пьезоотклика и контраст поверхностного потенциала (для модифицированной области $+20$ В, 1×6 мкм²) как функция времени показаны на рис. 4. Контраст поверхностного потенциала для напряжения поляризации $+20$ В убывает от 2 до 1,1 В за 144 мин. Уменьшение контраста поверхностного потенциала наиболее сильно в начальный момент времени и в большинстве своем связано с миграцией заряда в соседние области. Наибольшую скорость релаксации поляризованного состояния наблюдали в режиме СМП. Полученные экспериментальные значения для сигналов КМ и СМП, представленные на рис. 4, аппроксимировали уравнением (1) (сплошные линии), описывающим релаксационное поведение системы. Время релакса-

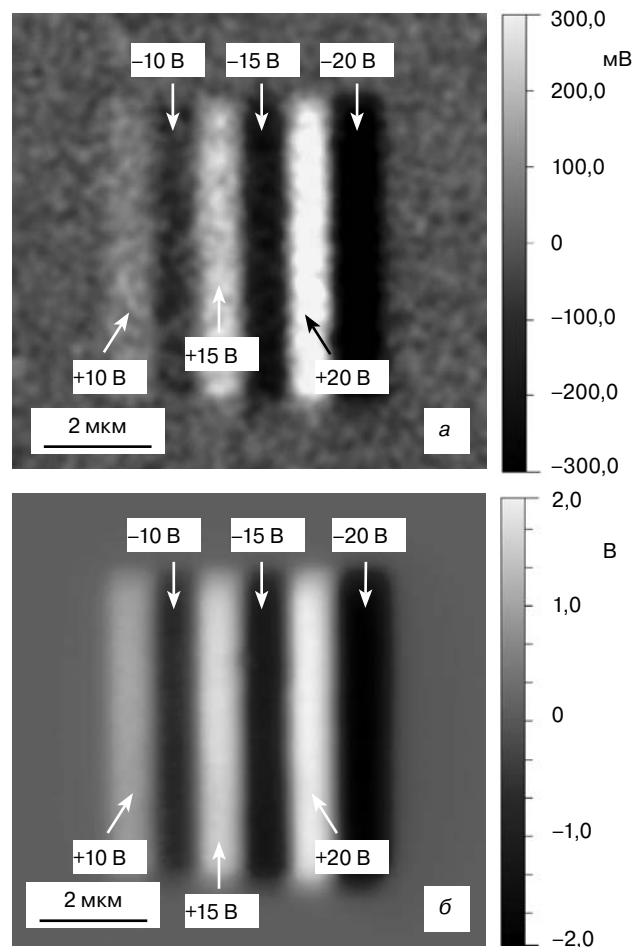


Рис. 3. Остаточный сигнал пьезоотклика (а) и карта распределения потенциала (б) заполяризованных областей, сформированных при различном поляризующем напряжении

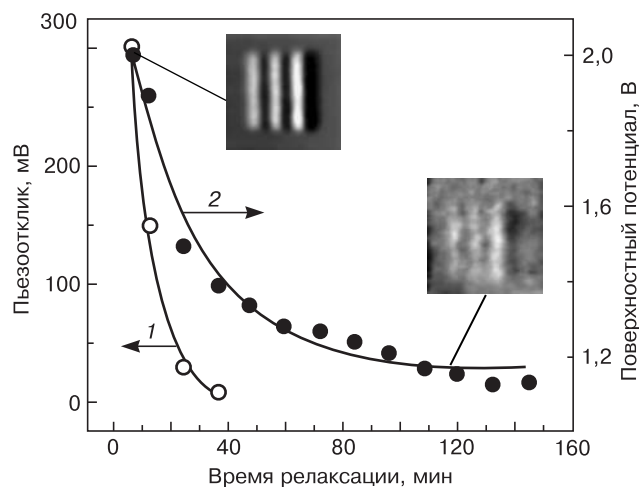


Рис. 4. Сравнение релаксационных кривых амплитуд поляризованной линии при напряжении +20 В, снятых методами СМП (1) и КМ (2). Вставка — сканы КМ, полученные в начальный момент измерения (слева) и спустя 2 ч после процесса поляризации (справа)

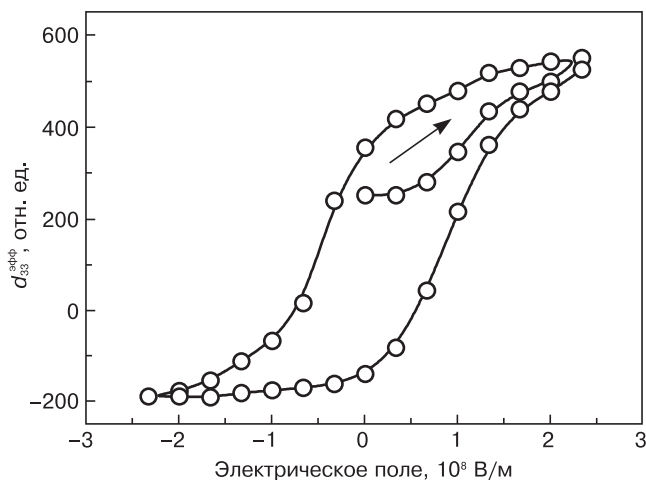


Рис. 5. Локальная петля пьезоэлектрического гистерезиса для пленки LiNbO_3 толщиной 150 нм

ции t_0 составило 25 мин для сигнала в КМ и ~8 мин для СМП-изображения.

Как видно из рис. 4, поляризованные области, просканированные в контактной моде, быстро, в течение нескольких минут, релаксировали, тогда как контраст таких же индуцированных областей, визуализированный в КМ сохранялся в течение нескольких часов. Эффект быстрого, по сравнению с экспериментами в КМ, процесса релаксации индуцированного состояния в СМП-измерениях связан с тем, что регистрация сигнала пьезоотклика происходит в непосредственном контакте зонда с поверхностью пленки при приложении переменного напряжения амплитудой 10 В. Если считать, что проводящий зонд играет роль верхнего электрода, то в рассматриваемом случае получим значение напряженности поля под кантилевером, равное 0,6 МВ/см. Это значение близко к коэрцитивному полю для тонких гетероструктур металл — сегнетоэлектрик — полупроводник на основе ниобата лития [11], что способствует

процессу деполяризации индуцированной области непосредственно в процессе сканирования.

Одновременно релаксация поверхностного потенциала происходит из-за кулоновского отталкивания, т. е. если вокруг доменов имеется достаточно большая область заряда, сила кулоновского отталкивания делает их нестабильными и заставляет сдвигаться в сторону от исходной. Другими словами, если имеется большой заряд на поверхности домена, он может стать нестабильным в силу кулоновского взаимодействия, и в таком случае система будет стремиться к своему исходному состоянию, понижая свой потенциал.

Также были проведены исследования полевых зависимостей локального пьезоотклика, т. е. получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса [12] в исследуемом образце. В этом случае измерения сигнала остаточного пьезоотклика проводили спустя 10 с после снятия поляризующего импульса постоянного напряжения длительностью 10 с. На рис. 5 представлена петля гистерезиса, полученная на тонкой пленке LiNbO_3 при циклическом приложении к зонду напряжения в диапазоне от -35 В до +35 В с шагом 5 В. Даже при небольшом напряжении, приложенном к зонду, возможно получить напряженность поля величиной до нескольких сотен МВ/м. Такое высокое электрическое поле достаточно для переполаризации доменов площадью, сравнимой с радиусом кривизны зонда, и остаточный СМП-сигнал, полученный на тонкой пленке LiNbO_3 , позволяет говорить о ее сегнетоэлектрической природе. Таким образом, можно предположить, что петля гистерезиса вызвана локальной переполаризацией доменов под зондом.

Заключение

С помощью сканирующей зондовой микроскопии на наномасштабном уровне исследованы качественные характеристики состаренных тонких пленок LiNbO_3 , полученных методом ВЧ магнетронного распыления на изолированных кремниевых подложках. На основе наличия индуцированного поляризованного состояния и остаточной петли пьезоэлектрического гистерезиса доказана возможность локальной переполаризации образца. Методом зонда Кельвина показано, что заряд, т. е. поляризованное состояние, сохраняется в течение нескольких часов, в то время как при измерении в режиме СМП имеет место быстрая (с постоянной времени 8 мин) релаксация поляризации. Из этого следует, что сам процесс измерения в режиме СМП способствует деполяризации доменов вследствие высоких значений напряженности электрического поля на тонких структурах даже при небольших потенциалах. Экспериментально получено качественное отличие «состаренных» образцов от исходных — отсутствие эффекта распространения (растекания) области поляризованного состояния,

вероятно, вследствие постепенного (медленного) экранирования зарядов доменов.

Установлено, что имеется возможность относительно устойчивой поляризации тонких слоев ниобата лития на электрически изолированных подложках и формирования новых типов гетероструктур, сочетающих сегнетоэлектрические и электрооптические свойства LiNbO_3 для применения в современной электронной технике.

Библиографический список

1. Feigelson, R. S. Epitaxial growth of lithium niobate thin films by the solid source MOCVD method / R. S. Feigelson // J. Cryst. Growth. – 1996. – V. 166. – P. 1.
2. Tsukada, I. Pulsed-laser deposition of LiNbO_3 in low gas pressure using pure ozone / I. Tsukada, S. Higuchi. // Jap. J. Appl. Phys. – 2004. – V. 43. – P. 5307.
3. Lee, S. Y. Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density / S. Y. Lee, R. S. Feigelson // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 186. – P. 594.
4. Киселев, Д. А. Пьезо- и пьезоэлектрические петли гистерезиса униполярных тонких пленок цирконата-титаната свинца / Д. А. Киселев, А. Л. Холкин, А. А. Богомолов, О. Н. Сергеева, Е. Ю. Каптелов, И. П. Пронин // ПЖТФ. – 2008. – Т. 34. – С. 28.
5. Gautier, B. Nanoscale observation of the distribution of the polarization orientation of ferroelectric domains in lithium niobate thin films / B. Gautier, V. Bornand // Thin Solid Films – 2006. – V. 515. – P. 1592.
6. Bornand, V. Growth and nanoscale ferroelectric investigation of radiofrequency-sputtered LiNbO_3 thin films / V. Bornand, B. Gautier, Ph. Papet // Mater. Chem. and Phys. – 2004. – V. 86. – P. 340.
7. Жуков, Р. Н. Распространение поляризации сегнетоэлектрических зерен в электрически изолированных пленках ниобата лития / Р. Н. Жуков, Д. А. Киселев, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Е. А. Выговская, О. В. Торопова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники – 2011. – № 4. – С. 12–16.
8. Bornand, V. Growth technologies and studies of ferroelectric thin films—application to LiTaO_3 and LiNbO_3 materials / V. Bornand, Ph. Papet // Ferroelectrics. – 2003. – V. 288. – P. 187.
9. Jonscher, A. K. Universal relaxation law / A. K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1996. – 415 p.
10. Hong, S. Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope / S. Hong, J. Woo, H. Shin, J. U. Jeon, Y. E. Pak, E. L. Colla, N. Setter, E. Kim, K. No // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 1377.
11. Lim, D. G. Characteristics of LiNbO_3 memory capacitors fabricated using a low thermal budget process / D. G. Lim, B. S. Jang, S. I. Moon, C. Y. Won, J. Yi // Solid-State Electr. – 2001. – V. 45. – P. 1159.
12. Gautier, B. Nanoscale study of the ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films grown by pulsed laser deposition on epitaxial Pt electrodes using atomic force microscope / B. Gautier, J.-R. Ducle-reb, M. Guillaux-Viry // Appl. Surf. Sci. – 2003. – V. 217. – P. 108.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (контракт № 16.513.12.3023).

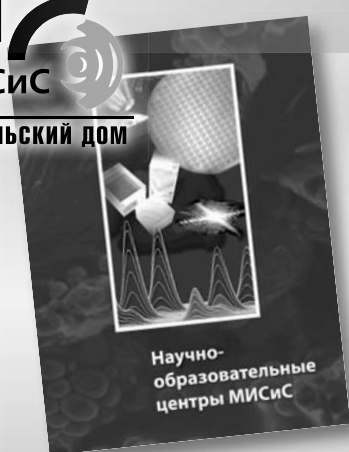
Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы».

* * *



МИСиС

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ



Адрес: Ленинский проспект, д. 4,
главный корпус МИСиС,
цокольный этаж.
Тел.: (495) 638-44-28,
(495) 638-45-31

Издательский Дом МИСиС предлагает:

Научно-образовательные центры МИСиС / Колл. авторов.
– М. : Издательский дом МИСиС, 2010. – 176 с.
ISBN 978-5-87623-363-9

Представлена информация о научно-образовательных центрах различного профиля Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», ориентированных на потребителя как научной продукции, так и образовательных услуг. Подобные центры — новая форма организации научно-исследовательской и учебной работы в системе высшего образования в современных рыночных условиях.

Книга представляет большой интерес для научных и инженерно-технических работников, производителей наукоемкой продукции и специалистов, занятых в областях разработки новых материалов и высоких технологий, а также для руководителей организаций и предприятий, заинтересованных в целевой подготовке высококвалифицированных специалистов.

Книгу можно приобрести за наличный и безналичный расчет

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.318.1:548.53

УПРАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ФЕРРИТОВ С ПОМОЩЬЮ ДВУХСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА

© 2011 г. И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев*,
А. Н. Николаев*, Е. В. Луканина, Д. Н. Читанов
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,

*Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал)
Пензенского государственного университета

Исследовано влияние двухстадийного синтеза на микроструктуру и свойства ферритов различного назначения. Показано, что мелкодисперсный компонент, вводимый на второй стадии (при измельчении), эффективно тормозит рост зерен, способствуя получению плотных, однородных, мелкозернистых ферритовых материалов. При этом существенно повышаются начальная магнитная проницаемость, механическая прочность и их воспроизводимость, а магнитные потери уменьшаются. Изменение режимов спекания позволяет получать крупнозернистые однородные материалы. Ниже рассмотрено влияние двухстадийного синтеза на микроструктуру и свойства никель-цинковых и магний-цинковых феррошпинелей.

Ключевые слова: двухстадийный синтез, микроструктура, мелкодисперсные компоненты, ферритовые материалы, магнитные потери.

Введение

Низкочастотные никель-цинковые и магний-цинковые ферриты находят широкое применение в различных областях магнитоэлектроники. Требования к свойствам этих ферритов постоянно ужесточаются, усилия технологов направлены прежде всего на повышение магнитной проницаемости и уменьшение уровня потерь [1], а также на уменьшение габаритов изделий и повышение их стабильности и надежности.

Магнитные и механические свойства ферритов являются структурно-чувствительными [2]. В настоящее время для управления параметрами микроструктуры керамических материалов широко используют метод добавок. Однако воздействие одной и той же добавки на ферриты различного химического состава трудно предсказать. В работе [3] описан метод двухстадийного синтеза (ДС), являющийся фактически разновидностью метода добавок. При ДС один из компонентов феррита вводится в 2 приема (большая часть при смешении, меньшая часть при измельчении; это так называемая

мая дошихтовка). При этом вторая часть компонента, вводимая при измельчении, играет роль добавки, расположенной по границам зерен и препятствующей их росту до момента своего растворения. Преимущество перед методом добавок состоит в том, что в феррит вводится не чужеродный элемент, а один из компонентов. При этом на формирование микроструктуры могут оказывать влияние три механизма:

- барьерный;
- диффузионный, основанный на эффекте Френкеля—Киркендала;
- объемный, основанный на разности удельных объемов ферритовой матрицы и компонента, вводимого на второй стадии.

Ниже приведены результаты исследования влияния ДС на микроструктуру и свойства ферритов.

Образцы и методы исследования

Исследования проводили на образцах никель-цинкового феррита марки 100НН и магний-цинкового феррита марки 600НН, полученных по стандартной керамической технологии (СКТ) и методом ДС.

Начальную магнитную проницаемость вычисляли по величине индуктивности обмотки, содержащей кольцеобразный сердечник исследуемого феррита. Объем выборки для измерений, определяемый согласно ГОСТу 25360–82, составлял не менее 10 ед. из каждой партии [4].

Измерения проводили на измерителе индуктивности ЭМ18–2, относительная ошибка измерений в интервале частот 10–200 кГц не превышала 1 % при доверительной вероятности 0,97. Температурный интервал измерений в пределах от –70 до +180 °С обеспечивали с помощью камеры тепла и холода КТХ 0,4–004 с точностью ± 1 °С. Тангенс угла потерь измеряли на установке для испытания магнитных материалов УИММ–3; относительная ошибка измерений не превышала 2 % при доверительной вероятности 0,97.

Микроструктуру образцов изучали на оптическом микроскопе «Эпивал» с фотонасадкой ФН–II и сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000. Прочность на изгиб измеряли на установке МИП–10 по схеме чистого изгиба [4]. Точность измерений составляла 3 % с доверительной вероятностью 0,97.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, пористость оценивали с помощью Квантимета–720.

Размер частиц оксидов определяли методом электронной микроскопии, удельный объем и его изменение при двухстадийном введении одного из компонентов рассчитывали по методике, описанной в работе [5]. Оптимальное количество оксида, необходимое для эффективной работы барьерного механизма, рассчитывали при допущении, что частицы как феррита, так и оксида имеют шарообразную форму. При этом поверхность частиц феррита должна быть равномерно покрыта частицами дошихтуемого компонента.

Фрактографический анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Stereoscan 150 [6].

Результаты и их обсуждение

Никель–цинковый феррит марки 100НН. Никель–цинковые ферриты, в том числе и марки 100НН, применяют в разнообразной аппаратуре, работающей

в слабых полях в диапазоне частот до нескольких мегагерц. Для ряда применений, кроме требований к магнитным свойствам, добавляются повышенные требования к механической прочности.

Ниже проведено сравнение микроструктуры, магнитных и механических свойств образцов Ni–Zn–феррита, полученных по СКТ и методом ДС. Формула феррита — $\text{Ni}_{0,463}\text{Zn}_{0,404}\text{Cu}_{0,119}\text{Co}_{0,04}\text{Fe}_{1,973}\text{O}_4$.

Данные для оксидов, входящих в состав этого феррита, позволяющие оценить вклад каждого из трех механизмов в уплотнение материала при получении его методом ДС, представлены в табл. 1. При ДС наибольшего эффекта уплотнения следует ожидать при дошихтовке тем компонентом, который является наиболее дисперсным и термически стабильным, скорость диффузии которого в феррит больше, чем из феррита в этот оксид, и удельный объем которого меньше удельного объема феррита.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показал, что при ДС возможна реализация барьерного механизма при дошихтовке любым из компонентов. Вклад объемного механизма в уплотнение феррита может быть значительным при дошихтовке оксидом NiO.

Растворение оксида железа в феррите должно приводить к отрицательному результату — уменьшению объема, тогда как «выдавливанию вакансий» и уплотнения можно ожидать лишь в случае увеличения объема [3].

На рис. 1 представлена микроструктура и распределение зерен по размерам образца, полученного по СКТ. Низкая плотность d_c , наличие внутризеренной пористости, разнотернистость являются характерными признаками вторичной рекристаллизации. Основная причина развития процесса вторичной рекристаллизации — неоднородное распределение и растворение частиц второй фазы [3]; в ферритах роль второй фазы играют поры. Такой микроструктуре соответствует низкая прочность на изгиб ($\sigma_{\text{и}} = 50$ МПа), причем наблюдается значительный разброс результатов измерений (10–70 МПа). Магнитные свойства находятся вблизи нижних допустимых пределов.

На рис. 2 показана микроструктура образцов, полученных ДС. Существенное различие в микроструктуре этих образцов подтверждает вывод о том,

Таблица 1

Характеристики оксидов — компонентов феррита марки 100НН

Оксид	Размер частиц, мкм	Удельный объем, см ³ /моль	Изменение удельного объема, %	Оптимальное количество оксида, %
NiO	0,06	11	2,5	7,5
ZnO	0,1	14,3	0,05	1,8
Fe ₂ O ₃	0,1	30,4	–0,3	0,5
Феррит	0,46	44,3	—	—

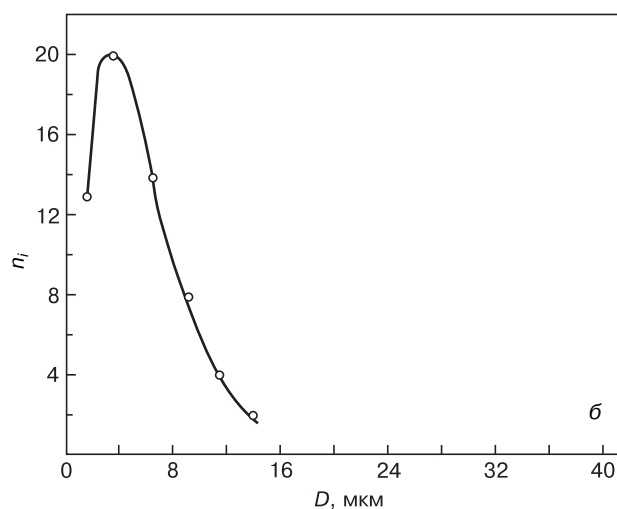
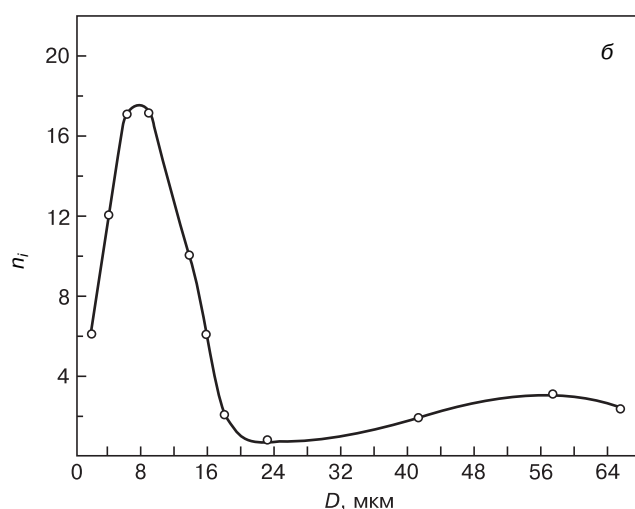
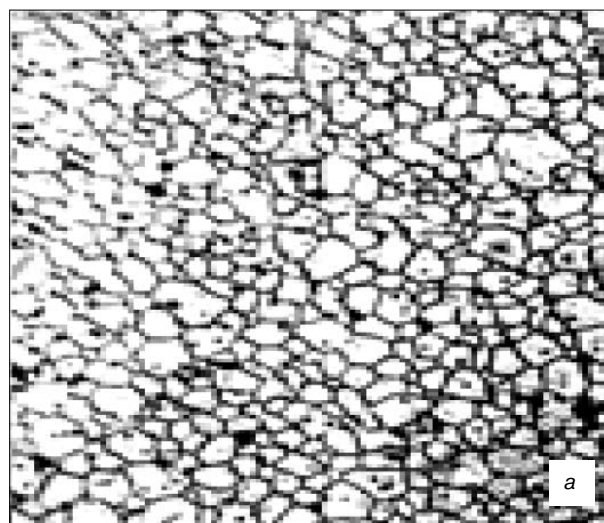
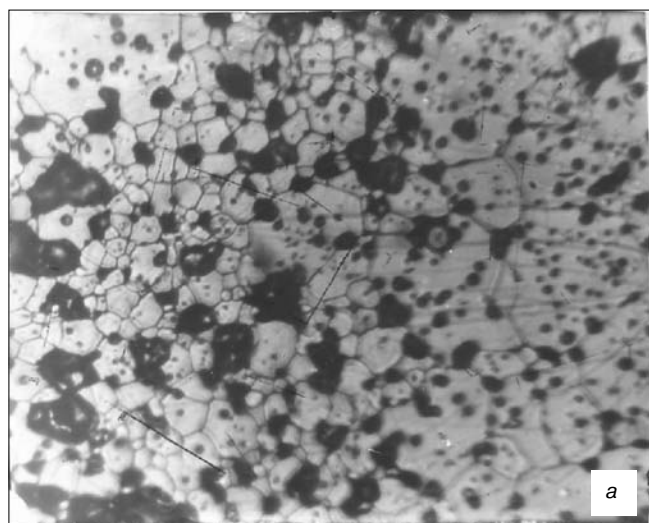


Рис. 1. Микроструктура ($\times 700$) (а) и распределение зерен по размерам (б) феррита марки 100HH (СКТ):
 $D_{\min} = 3$ мкм, $D_{\max} = 60$ мкм; $K_{\text{разн}} = 40$; $d_c = 90$ %;
 $\sigma_H = 50$ МПа

Рис. 2. Микроструктура ($\times 700$) и распределение зерен по размерам феррита марки 100HH (ДС с дошихтовкой ZnO).
 $D_{\min} = 3$ мкм, $D_{\max} = 15$ мкм; $K_{\text{разн}} = 5$; $d_c = 95$ %;
 $\sigma_H = 90$ МПа

что ДС — эффективный способ управления процессами рекристаллизации [3]. Магнитные и механические свойства этих образцов также резко различны (табл. 2).

При ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 получен ферритовый материал с однородной мелкозернистой микроструктурой, что свидетельствует о реализации ба-

рьерного механизма. Однако плотность и прочность феррита ($\sigma_H = 40$ МПа) низкие, наблюдаются крупные взаимосвязанные поры. Этот результат, который может быть объяснен отрицательным действием объемного механизма и эффектом Френкеля—Киркендала, позволил убедиться в правильности модельного представления о ДС [3].

Таблица 2

Свойства образцов феррита марки 100HH, полученных различными способами

Способ получения	Плотность, %	Размер зерна, мкм	Начальная магнитная проницаемость, Гс/Э	Магнитная индукция		Прочность на изгиб, МПа
				H = 10 Э	H = 50 Э	
СКТ	90	15	60—90	3500	4050	50
ДС (Fe_2O_3)	72	8	30—40	2000	3700	40
ДС (NiO)	95	80	95—110	3900	4500	90
ДС (ZnO)	95	9	90—95	3600	4400	90
ДС (ZnO+ ПИВ)	97	9	90—95	4070	4540	120
Требования ОСТ	—	—	100 ± 20	3400	4100	—

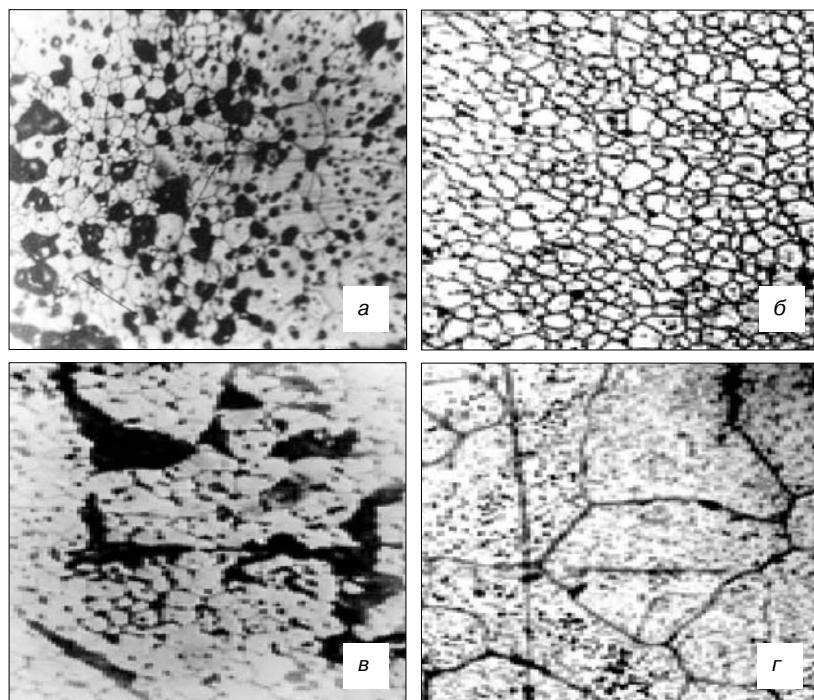


Рис. 3. Микроструктура феррита марки 100NH ($\times 500$):
а — СКТ; б — ДС с дошихтовкой ZnO; в — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 ;
г — ДС с дошихтовкой NiO

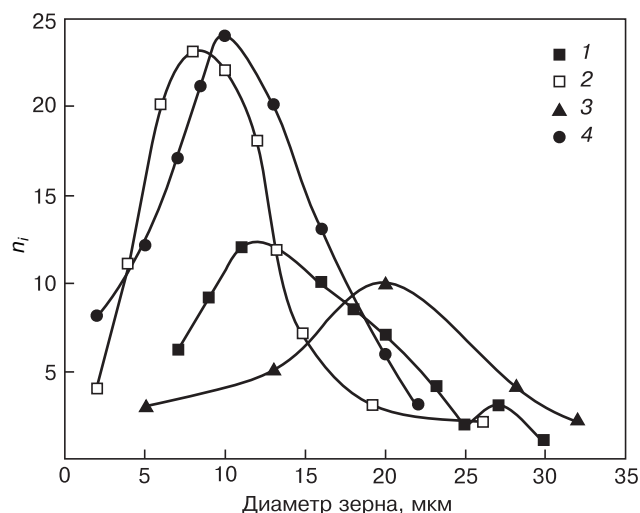


Рис. 4. Распределение зерен по размерам образцов, приготовленных по СКТ (1) и методом ДС (2—4):
1 — СКТ; 2 — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 ; 3 — ДС с дошихтовкой NiO; 4 — ДС с дошихтовкой ZnO

При двухстадийном введении оксида никеля наблюдается высокий эффект уплотнения и изменения параметров микроструктуры, что обеспечило повышение начальной магнитной проницаемости μ_n и магнитной индукции B . Наличие крупнозернистой микроструктуры (средний размер зерна $\bar{D} = 80$ мкм) при стандартном режиме спекания можно объяснить интенсивным ростом зерен после прекращения действия барьерного механизма вследствие быстрого растворения мелкодисперсных частиц NiO (а не медленным их растворением, что обеспечило бы высокую эффективность барьерного механизма). Интенсивный рост зерен начинается уже при тем-

пературе $T = 1000$ °С. Прочность таких образцов составила 90 МПа.

Распределение зерен по размерам образцов, приготовленных по СКТ и методом ДС, показано на рис. 3.

Оптимальную микроструктуру с точки зрения прочностных характеристик имеет образец, соответствующий дошихтовке оксидом цинка [7, 8]. Прочность на изгиб в этом случае составляет $\sigma_{\text{и}} = 90$ МПа, причем результаты измерений имеют малый разброс значений, что объясняется высокой плотностью, малым размером зерна и однородностью микроструктуры (рис. 4).

Положительный эффект, достигнутый при использовании ДС с дошихтовкой ZnO, объясняется действием барьерного механизма: мелкодисперсные частицы ZnO (0,1 мкм), располагаясь по границам зерен феррита (1 мкм), препятствуют их росту до момента своего растворения (рис. 5). На приведенных микрофотографиях отчетливо видны мелкодисперсные частицы ZnO, препятствующие росту

зерен феррита.

На рис. 6 показана динамика изменения характера микроструктуры исследованного феррита. При



Рис. 5. Микрофотографии ферритов, полученных методом ДС с дошихтовкой ZnO:
а — $\times 10000$, $d_c = 95\%$, $\sigma_{\text{и}} = 73$ МПа, $T = 1140$ °С, $t = 6$ ч;
б — $\times 9000$, $d_c = 97\%$, $\sigma_{\text{и}} = 114$ МПа, $T = 1140$ °С, $t = 6$ ч + ПИВ (1030–6).

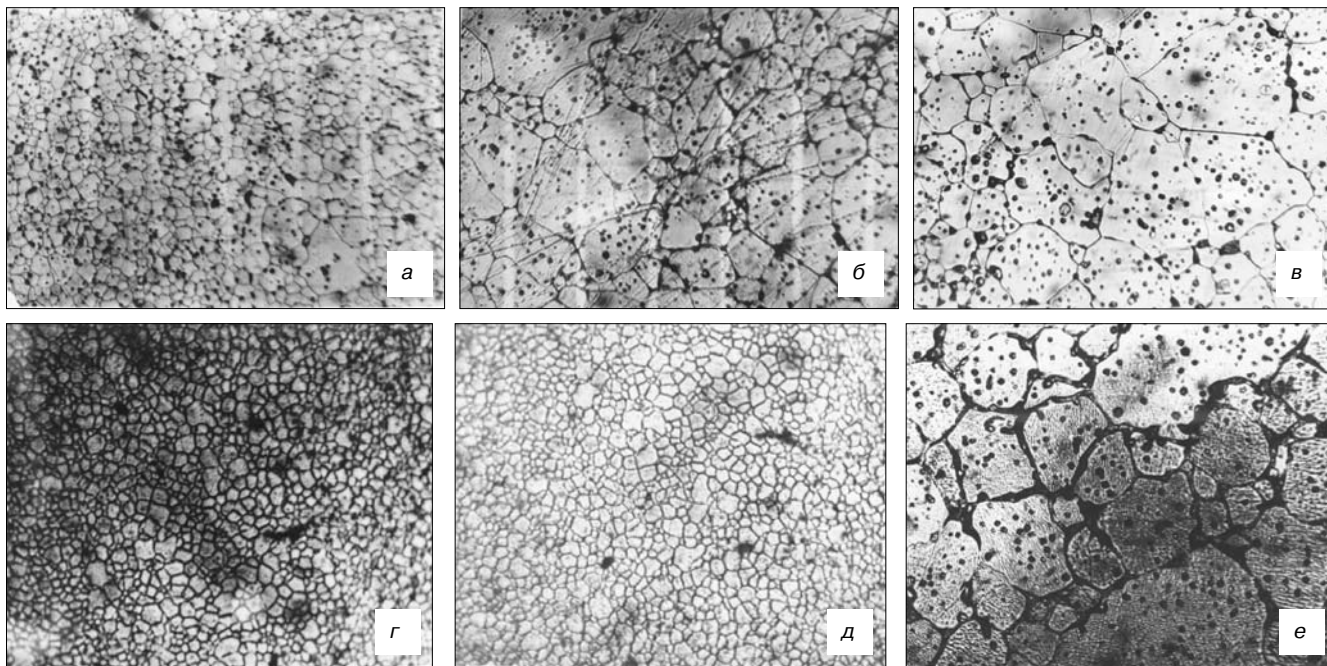


Рис. 6. Микроструктура феррита 100НН, полученного при СКТ (а—в) и ДС с дошихтовкой ZnO (г—е) при различных температурах: а—в — $Q = 48$ ккал/моль; г—е — $Q = 108$ ккал/моль; (а, г — $T = 1100$ °C, $t = 2$ ч; б, д — 1150 °C, 1 ч; в, е — 1200 °C, 1 ч)

использовании СКТ аномально крупные зерна с внутризеренной пористостью, характерные для развития процесса вторичной рекристаллизации, появляются при $T = 1150$ °C. При $T = 1200$ °C микроструктура огрублена, неоднородна. Энергия активации роста зерен в интервале температур 1100 — 1150 °C мала и составляет $Q = 48$ ккал/моль, что согласуется с литературными данными [9].

Динамика изменения характера микроструктуры при дошихтовке ZnO совсем иная. Очевидно, что до $T = 1150$ °C рост зерен заторможен, наблюдается однородная мелкозернистая микроструктура. При $T \geq 1150$ °C происходит растворение мелкодисперсной ZnO, при этом наблюдается равномерный рост зерен, характерный для собирательной рекристаллизации. Энергия активации роста зерен в интервале 1100 — 1150 °C составляет $Q = 108$ ккал/моль, т. е. более чем в 2 раза превышает Q для СКТ, что является прямым доказательством действия барьерного механизма. При дошихтовке NiO действие барьерного механизма прекращается на 100 °C раньше, чем при дошихтовке ZnO, что приводит к формированию при стандартном режиме спекания крупнозернистой микроструктуры.

В работе [10] показано, что прочность керамики зависит от размера зерна и пористости:

$$\sigma = kD^{-a} \cdot \exp(-bP),$$

где D — средний размер зерна; P — пористость; k , a , b — экспериментально определяемые постоянные.

Образцы, полученные ДС при дошихтовке ZnO и NiO, имеют резкое различие в размерах зерен, однако прочность их одинакова. Это может быть

объяснено тем, что при одинаковом значении плотности характер распределения пор и их размеры существенно различаются. Так, при дошихтовке ZnO пористость межзеренная, а при дошихтовке NiO — мелкодисперсная внутризеренная (рис. 7). Согласно данным работы [10], мелкодисперсные включения (в рассматриваемом случае поры играют роль включений) могут значительно повысить прочность керамики.

Для дальнейшего повышения плотности при ДС с дошихтовкой ZnO использовали ступенчатый нагрев под спекание с промежуточной изотермической выдержкой (ПИВ) при $T = 1030$ °C в течение 6 ч, когда процесс рекристаллизации еще заторможен. При использовании ПИВ при нагреве керамических

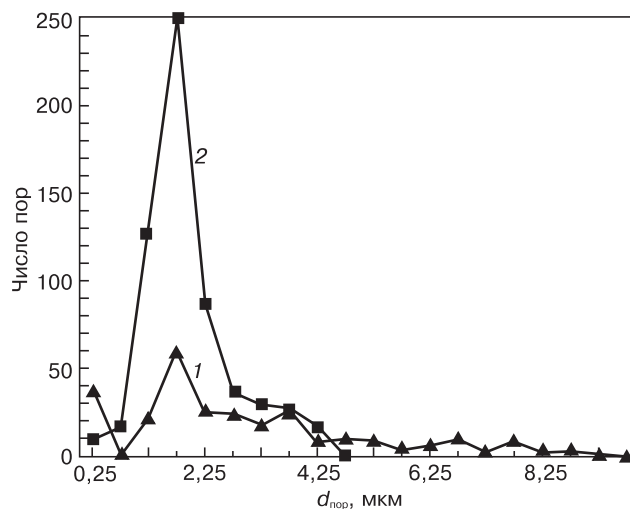


Рис. 7. Распределение пор по размерам: 1 — СКТ, $P = 10\%$, $d_{\text{пор}} = 0,25 \div 10$ мкм; 2 — ДС с дошихтовкой NiO, $P = 5\%$, $d_{\text{пор}} = 0,25 \div 5$ мкм

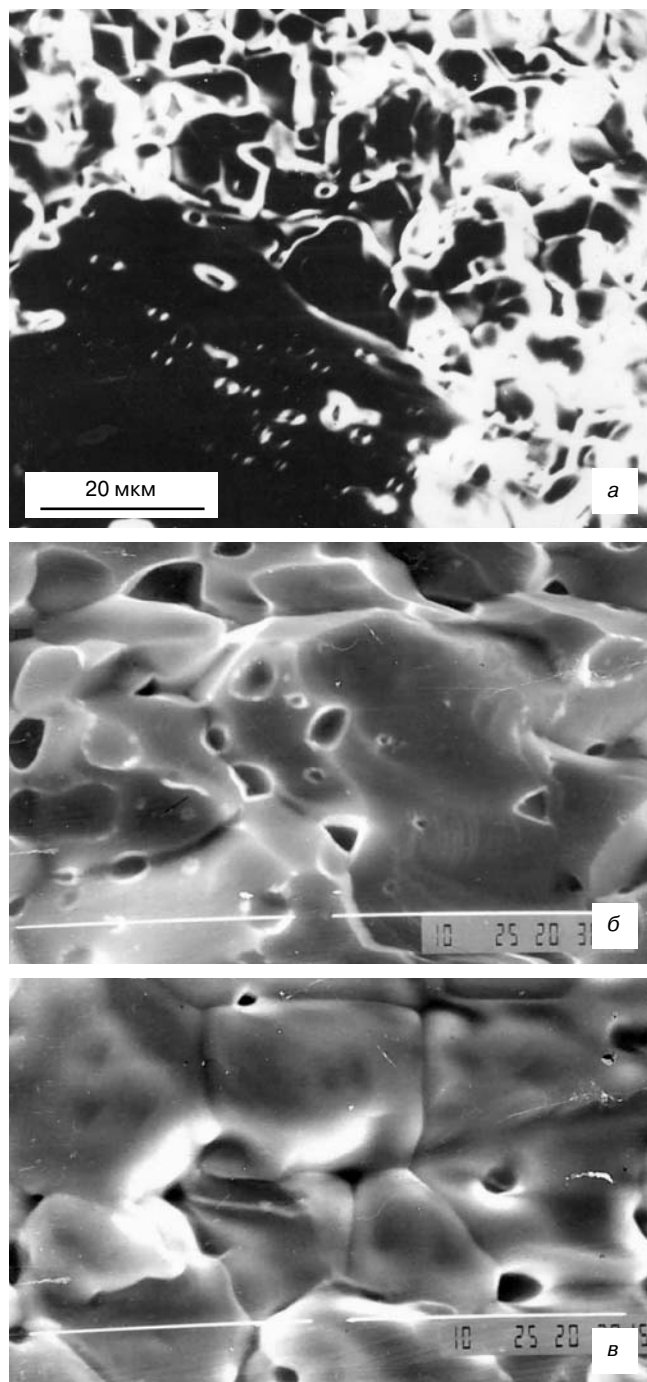


Рис. 8. Фрактограммы образцов феррита марки 100НН:
а — СКТ; б — ДС с дошихтовкой ZnO; в — ДС с дошихтовкой ZnO + ПИВ

материалов под спекание происходит выведение пористости через развитую сеть границ зерен, ограничение зерен, более однородное распределение пор и примесей по границам зерен. Такой технологический прием привел к дополнительному повышению однородности микроструктуры, плотности ($d_c = 97\%$) и прочности ($\sigma_{\text{н}} = 120$ МПа).

Применение вместо СКТ ДС с дошихтовкой ZnO привело к получению плотной однородной мелкозернистой микроструктуры, что позволило в 1,5 раза, а при использовании ПИВ в 2,5 раза повысить механическую прочность Ni—Zn-феррита.

Для изучения связи характера разрушения со структурой материала использовали фрактографический анализ [6]. Сопоставление данных фрактографического исследования и данных механических испытаний показало, что более низкая прочность свойственна образцам, разрушающимся по границам зерен.

Так, скол исходного образца (СКТ) проходит по границам мелких зерен и через крупные зерна. Разрушение носит вязкий характер. На сколах крупных зерен видны внутризеренные поры (рис. 8, а). При ДС с дошихтовкой ZnO количество участков с разрушениями по границам зерен незначительно, что связано с высокой плотностью материала. Фасетки хрупкого скола идут по нескольким зернам (рис. 8, б). При дошихтовке NiO наблюдается низкая межзеренная пористость. Излом проходит по зернам. Видны характерные фасетки хрупкого скола. Доля зернограницных разрушений очень незначительна (рис. 9, а). При ДС с дошихтовкой Fe_2O_3 обнаружена значительная доля зернограницных разрушений, что связано с высокой пористостью материала. Зернограницные разрушения имеют минимальное значение энергоемкости, сопровождающееся минимальным расходом энергии деформации. На площади сколов видны поры (рис. 9, б).

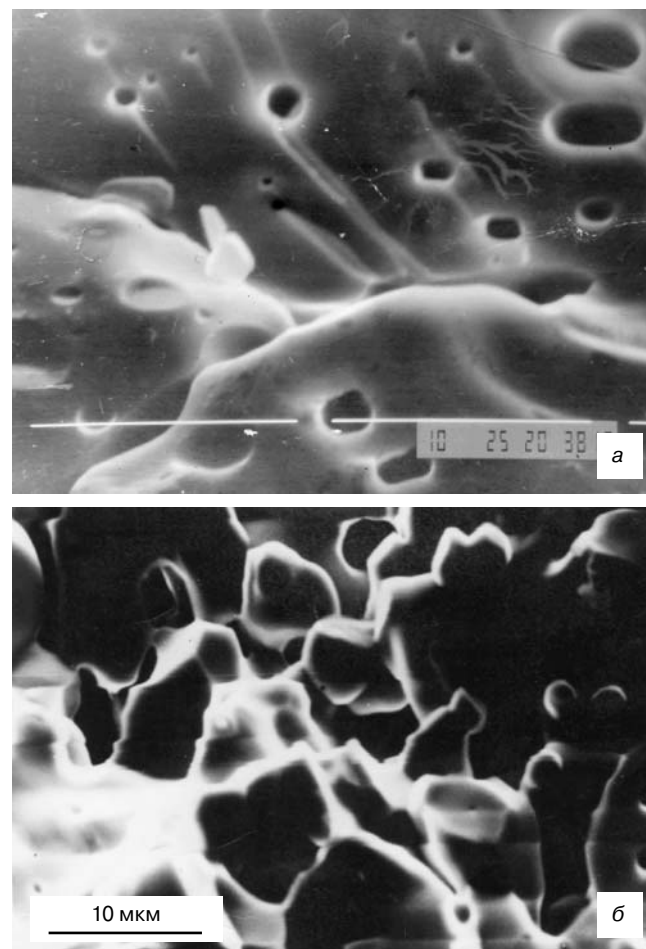


Рис. 9. Фрактограммы образцов феррита марки 100НН:
а — ДС с дошихтовкой NiO; б — ДС с дошихтовкой Fe_2O_3

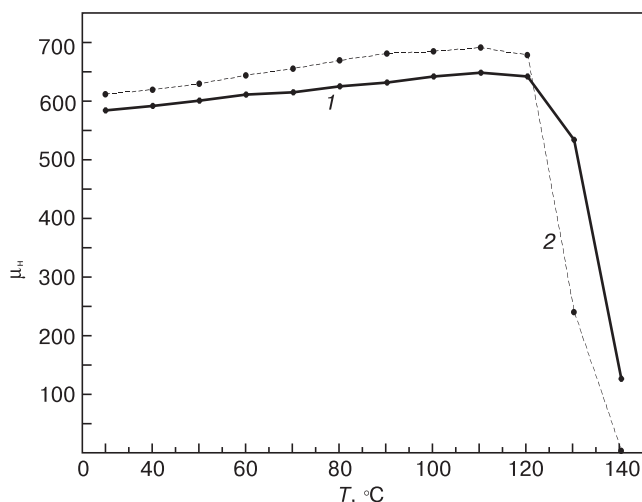


Рис. 10. Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости Mg—Zn-феррита марки 600НН, полученного по СКТ (1) и методом ДС (2)

Таблица 3

Свойства образцов Mg—Zn-феррита, полученных различными методами

Технологическая схема	μ_n (20 °C), ГС/Э	$\text{tg}(\delta(\mu/\mu_n)) \cdot 10^6$ (20 °C)	
		$H = 0,8 \text{ А/м}$	$H = 8 \text{ А/м}$
СКТ	582—609	25	78
ДС	698—704	19	62
ТУ	600^{+200}_{-100}	22	75

Магний-цинковый феррит марки 600 НН.

Никель-цинковые ферриты постепенно вытесняются близкими им по свойствам магний-цинковыми, являющимися более дешевыми и экологически безопасными [11].

В табл. 3 приведены свойства образцов Mg—Zn-феррита, полученных по СКТ и методом ДС. При использовании СКТ магнитная проницаемость μ удовлетворяет требованиям технических условий, однако наблюдается значительный разброс значений μ , а значения потерь $\delta(\mu/\mu_n)$ превышают допустимые для этой марки феррита. При использовании ДС потери снижаются, магнитная проницаемость и ее воспроизводимость существенно повышаются.

На рис. 10 представлена температурная зависимость магнитной проницаемости исследуемых образцов. Характер зависимости образцов, полученных по различным технологическим схемам, практически одинаков. Результаты исследований могут быть объяснены формированием при ДС более однородной микроструктуры.

Заключение

Подтверждено, что использование ДС взамен СКТ является эффективным способом управления

параметрами микроструктуры и свойствами керамических материалов.

Показано, что для образцов феррита марки 100НН, полученных методом ДС с дошихтовкой оксидами никеля и цинка, наблюдается уплотнение материала вследствие суммарного действия барьерного и объемного механизмов, что приводит к формированию плотной и однородной микроструктуры с повышенной прочностью; а при дошихтовке Fe_2O_3 создан материал с крупной пористостью, низкими значениями плотности и прочности, при этом начальная магнитная проницаемость резко уменьшается. Этот результат может быть объяснен отрицательным действием объемного и диффузионного механизмов.

Установлено, что применение вместо стандартной технологии ДС с дошихтовкой ZnO позволило в 1,5 раза, а при использовании ступенчатого нагрева в 2,5 раза повысить механическую прочность Ni—Zn-феррита. При этом магнитные параметры удовлетворяют требованиям технических условий, а повторяемость как механических, так и магнитных свойств существенно увеличивается.

Использование ДС для Mg—Zn-феррита марки 600НН также привело к повышению однородности микроструктуры, повышению начальной магнитной проницаемости и ее воспроизводимости.

Библиографический список

1. Анциферов, В. Н. Проблемы порошкового материаловедения / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, В. Г. Костишин, А. Н. Дубров, А. В. Гончар, А. И. Сатин — Екатеринбург : УрО РАН, 2004. — Ч. IV. — 395 с.
2. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. М. Капуткина — М. : МИСиС, 2005. — 432 с.
3. Горелик, С. С. Формирование микроструктуры и свойств ферритов в процессе рекристаллизации / С. С. Горелик, Э. А. Бабич, Л. М. Летюк — М. : Металлургия, 1984. — 110 с.
4. Биктяков, Р. М. Стабильность свойств ферритов (Анализ физических свойств при внешних воздействиях, прогнозирование. Элементы проектирования) / Р. М. Биктяков, Д. В. Гаскаров, Ю. С. Звороно, В. А. Злобин, В. А. Щелкотунов — М. : Советское радио, 1974.
5. Канева, И. И. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники / И. И. Канева, Д. Г. Крутогин, Л. М. Летюк — М. : МИСиС, 2005. — 156 с.
6. Фрактография и атлас фрактограмм / Под ред. М. Л. Бернштейна — М. : Металлургия, 1982.
7. Gonchar, A. V. The effect of intraphase inhomogeneity on the formation of ferrite microstructure and the mechanical properties of ferrites / A. V. Gonchar, M. V. Taravko, I. I. Kaneva, S. V. Katynkina, L. M. Letyuk // Proc. Internat. Conf. «Deformation and fracture in structural PM materials. — Kosice (Slovak Rep.), 1996. — V. 1. — P. 381—383.
8. Канева, И. И. А. с. 1438094. Способ изготовления никель-цинковых ферритов / И. И. Канева // Госкомитет по делам изобретений и открытий. 1988.
9. Горелик, С. С. / С. С. Горелик, Б. Е. Левин, Н. А. Назарчик // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1970. — № 1. — С. 132—135.
10. Knudsen, F. P. Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size / F. P. Knudsen // J. Amer. Ceramic Soc. — 1959. — V. 42, N 8. — P. 22—34.
11. Bernier, J. C. Chemical processing for electronic ceramics: a challenge / J. C. Bernier // Mater. Sci. and Eng. A. — 1989. — V. 106.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.315.592:548.4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНУТРЕННИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СКОРОСТЬ РОСТА КИСЛОРОДНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В КРЕМНИИ

© 2011 г. Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе*, М. Е. Сарычев*
Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
*Физико-технологический институт РАН

Предложен подход для моделирования влияния механических напряжений, возникающих в системе «кремниевая матрица — кислородный преципитат (SiO_2)», на скорость основных процессов, определяющих кинетику преципитации. Найдены и проанализированы полученные с учетом этого фактора зависимости от времени размеров сферического преципитата и количества атомов кислорода в нем.

Ключевые слова: преципитат, механическое напряжение, диффузия, скорость реакции.

Введение

В современных технологиях изготовления сверхбольших и суперсверхбольших интегральных микросхем активно переходят к использованию кремниевых подложек (пластин) диаметром до 300—400 мм. При изготовлении таких пластин существенными для их качества становятся процессы образования кислородных преципитатов SiO_2 [1, 2] из пересыщенного твердого раствора кислорода в кристаллизующемся кремнии.

Моделирование кинетики роста кислородных преципитатов в кремнии должно включать описание диффузионного транспорта кислорода к преципитату и захват его поверхностью преципитатного кластера. Поскольку объем, приходящийся на атом кремния в частице SiO_2 больше, чем в исходной матрице кремния, то вблизи поверхности преципитата возникают достаточно сильные механические напряжения [2, 3], которые могут значительно влиять на скорости указанных процессов, что ранее не учитывалось.

Ниже развит подход, позволяющий ввести этот фактор в моделирование кинетики преципитации. В качестве примера в рамках

модели, предложенный в работе [4], получено и проанализировано, как внутренние механические напряжения влияют на кинетику роста преципитатов сферической формы. Выполненные оценки показали, что эффект их действия, действительно, может быть существенным.

Механические напряжения от преципитата сферической формы

Для нахождения механических напряжений, генерируемых кислородным преципитатом, будем для простоты считать, что преципитат SiO_2 имеет сферическую форму и находится в бесконечно протяженной среде. Используя результаты работы [1], для компонент тензоров напряжений σ_{ik} и деформаций u_{ik} на расстоянии r от центра преципитата в сферических (r, θ, φ) координатах имеем

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= -p \frac{R^3}{r^3}; \quad \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = p \frac{R^3}{2r^3}; \\ u_{rr} &= \frac{p(1+\sigma)}{E} \frac{R^3}{r^3}; \\ u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} &= -\frac{p(1+\sigma)}{E} \frac{R^3}{2r^3}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь σ и E — коэффициент Пуассона и модуль Юнга в кремнии со-

ответственно; p — давление на границе преципитат (радиуса R) — матрица [3]:

$$p = \frac{v_p - v_c}{sv_p}, \quad (2)$$

где v_p и v_c — объемы частицы преципитата SiO_2 и той полости в кремниевой матрице, в которую она вставлена соответственно; $s = K_p^{-1} + 0,75\mu^{-1}$ — эффективная сжимаемость; μ — модуль сдвига для кремния; K_p — модуль всестороннего сжатия для SiO_2 . В частности, если преципитат содержит n атомов кислорода, т. е. $n/2$ атомов кремния, то $v_p = \eta n/(2\rho)$, где $\eta \approx 2,36$ — отношение удельных объемов SiO_2 -фазы (в расчете на один атом Si) и Si-фазы; ρ — плотность атомов в Si. Величина v_c зависит от того, какой тип дефектности реализуется в процессе выращивания кремния. Если, например, основными дефектами являются межузельные атомы кремния Si_i , то [3]

$$v_c = \frac{(n_i + n/2)}{\rho}, \quad (3)$$

где n_i — число атомов Si_i , эмитировавших в междоузлия для образования полости. Подставляя соотношение (3) и выражение для $v_p = \eta n/(2\rho)$ в формулу (2), имеем

$$p = \frac{2}{s\eta} \left(\gamma_0 - \frac{n_i}{n} \right), \quad (4)$$

где $\gamma_0 = (\eta - 1)/2 \approx 0,68$ — величина эмиссионного отношения для межузельного кремния $\gamma = n_i/n$, при котором частица преципитата оказывается ненапряженной.

Если же основными дефектами являются вакансии (далее рассматривается именно этот случай) и частица преципитата образуется за счет их конденсации, в выражениях (3) и (4) надо заменить n_i на число вакансий n_v , поглощенных при образовании полости, т. е.

$$p = \frac{2}{s\eta} \left(\gamma_0 - \frac{n_v}{n} \right), \quad (5)$$

где n_v/n — эмиссионное отношение для вакансий [3]. Для случая термодинамического равновесия, отвечающего минимуму свободной энергии преципитата по величине эмиссионного отношения при фиксированном n [1], из формул (4) и (5) имеем

— для междоузельных атомов

$$p = \rho kT \ln \frac{C_i}{C_{ie}};$$

— для вакансий

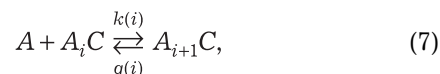
$$p = \rho kT \ln \frac{C_v}{C_{ve}}, \quad (6)$$

где C_i и C_v — концентрации межузельного кремния и вакансий соответственно; C_{ie} , C_{ve} — их равновесные

значения; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Влияние механических напряжений на константы скоростей процессов

Используем модель [4], в которой преципитация описывается брутто-схемой:



где A — мономер, за счет присоединения которого происходит рост преципитата (атом кислорода); i — количество мономеров, уже содержащихся в преципитате; C — неподвижные центры зарождения, концентрация которых считается неизменной; $k(i)$ и $g(i)$ — эффективные константы скорости присоединения и выброса мономера соответственно.

Если считать, что столкновения мономеров с центрами C происходят за счет диффузии, то эффективная константа скорости $k(i)$ задается выражением [5]

$$k(i) = \frac{v}{\tau_D(i) + \tau_R(i)}, \quad (8)$$

где v — удельный объем в кремнии; $\tau_D(i)$ и $\tau_R(i)$ — характерные времена диффузии на расстояние порядка размера реакционного объема процесса (примерно радиус частицы $R(i)$) и присоединения мономера к преципитату соответственно:

$$\tau_D = \frac{v}{k_D} \equiv \frac{v}{4\pi R(i)D}; \quad \tau_R = \frac{v}{k_R}, \quad (9)$$

где D — коэффициент диффузии кислорода в кремнии; $k_D = 4\pi R(i)D$ — диффузионная константа скорости; k_R — константа скорости прямой реакции присоединения в схеме (7).

Зависимость коэффициента диффузии кислорода от напряжения, генерируемого границей SiO_2 —Si, определяется изменением свободной энергии ΔF_S системы вследствие деформирования и задается выражением [1]

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-\Delta F_S}{kT} \right), \quad (10)$$

где D_0 — коэффициент диффузии в отсутствии механических напряжений. Воспользуемся для ΔF_S следующим выражением [1]:

$$\begin{aligned} \Delta F_S &= \frac{V_0 \sigma_{ik} u_{ik}}{2} = \\ &= V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} \left(u_{ik}^2 + \frac{\sigma}{1-2\sigma} u_{ll}^2 \right), \end{aligned} \quad (11)$$

где V_0 — элементарный диффузионный объем в кремнии. Для сферического преципитата, подставляя выражения (1) в уравнение (11) и учитывая, что $u_{ll} = 0$, получим

$$\Delta F_S = V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} u_{ik}^2 =$$

$$= V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)} (u_{rr}^2 + u_{\varphi\varphi}^2 + u_{\theta\theta}^2) = 2V_0 \frac{p^2(1+\sigma)}{E} \frac{R^6}{r^6}. \quad (12)$$

Подставляя выражение (12) в формулу (10), получим зависимость коэффициента диффузии кислорода в кремнии от механических напряжений, генерируемых преципитатом:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) = D_0 \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \frac{R^6}{r^6}\right], \quad (13)$$

где $r \geq R$. Из формулы (13) следует, что механическое напряжение приводит к уменьшению диффузии, причем максимально — на границе $r = R$, где $D = D_{\min}$:

$$D_{\min} = D_0 \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]. \quad (14)$$

Влияние механического напряжения на константу скорости реакции окисления k_R связано, во-первых, с поведением потенциальной энергии деформированных молекул, участвующих в реакции, при образовании переходного состояния [1, 5]. Согласно этим представлениям, изменение энергии активации $\Delta E_{R\sigma}$ реакции приближенно имеет вид

$$\Delta E_{R\sigma} = -(L^* - L_0)f - \frac{[(D^*)^{-1} - D_1^{-1}]f^2}{2}, \quad (15)$$

где f — действующая механическая сила; L^* , L_0 — длина молекулы вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса и в ненагруженном состоянии соответственно; D^* , D_1 — жесткость вдоль координаты реакции в состоянии активированного комплекса и ненагруженном состоянии соответственно.

Другой предложенный механизм рассматривает термодинамические флуктуации так называемого свободного объема в системе [1, 6]. В этой модели образование активированного комплекса требует дополнительного объема ΔV^* (объем активации). Предполагается, что в веществе есть распределенный свободный объем v_f . Тогда константа скорости реакции k_R задается выражением $k_R = k_0 P$, где $P = \exp(-\Delta V^*/v_f)$ — вероятность образования полости объемом $V_e \geq \Delta V^*$; k_0 — константа скорости в том случае, если в месте образования активированного комплекса имеется полость, т. е.

$$k_R = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta V^*}{v_f}\right). \quad (16)$$

Если учесть также, что влияние механической нагрузки σ состоит и в упругой деформации реагента по координате реакции, т. е. уменьшает энергию активации на величину, пропорциональную квадрату нагрузки, то

$$\ln \frac{k_R}{k_0} = -\frac{\Delta V^*}{v_f} + \frac{c\sigma^2}{kT}, \quad (17)$$

где $c > 0$. Учитывая также, что $v_f \sim 1/\sigma$ [6], из выражения (17) имеем

$$\Delta E_{R\sigma} = \alpha \Delta V^* \sigma - c\sigma^2, \quad (18)$$

где α — некоторый коэффициент, обусловленный природой реакции и определяющий чувствительность реакции к внешней нагрузке. Полученная зависимость (18) того же вида, что и выражение (15).

Основываясь на соотношениях (15) и (18), используем для вклада $\Delta E_{R\sigma}$ механических напряжений в энергию активации химических реакций преципитации выражение

$$\Delta E_{R\sigma} = -kT \ln\left(\frac{k_R}{k_0}\right) = -\frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^* - \frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{ik} u_{ik}^{(b)};$$

$$u_{ik}^{(b)} = \frac{1}{9K^*} \delta_{ik} \sigma_{ll} + \frac{1}{2\mu^*} (\sigma_{ik} - \delta_{ik} \sigma_{ll}), \quad (19)$$

где u_{ik}^* — деформации, связанные с флуктуациями свободного объема в матрице в области активированного комплекса реакции; $u_{ik}^{(b)}$ — деформации реагента вдоль координаты реакции; K^* и μ^* — модули всестороннего сжатия и сдвига в активированном комплексе соответственно. Для поля напряжений (см. формулу (1)) из выражения (19) имеем

$$\Delta E_{R\sigma} = -\frac{1}{2} \Delta V^* (\sigma_{rr} u_{rr}^* + \sigma_{\varphi\varphi} u_{\varphi\varphi}^* + \sigma_{\theta\theta} u_{\theta\theta}^*) -$$

$$-\frac{1}{4\mu^*} \Delta V^* (\sigma_{rr}^2 + \sigma_{\varphi\varphi}^2 + \sigma_{\theta\theta}^2). \quad (20)$$

Предельные режимы преципитации

Согласно работам [1, 4], эффективная константа скорости преципитации (8) имеет вид

$$k(i) = \frac{4\pi D R(i)}{1 + \frac{4\pi R(i) r_0}{S(i)} \exp\left[\frac{E_R(i)}{kT}\right]} =$$

$$= \frac{4\pi D b(i+m)^\alpha}{1 + \frac{r_0}{b} (i+m)^{\alpha-\beta} \exp\left[\frac{E_R(i)}{kT}\right]}, \quad (21)$$

где $E_R(i)$ — энергия активации реакции захвата мономера (атома кислорода) кластером преципитата, содержащим i мономеров;

$$R(i) = b(i+m)^\alpha; \quad S(i) = 4\pi b^2 (i+m)^\beta; \quad (22)$$

$S(i)$ — площадь поверхности преципитата; b — величина порядка среднего расстояния между частицами в преципитате; r_0 — величина порядка периода решетки кремния; величина m находится из условия, что центр зарождения имеет размер $R(0) = bm^\alpha$; показатели α и β определяются геометрией преципи-

тата. Для преципитата сферической формы $\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$ [4].

Согласно результатам, полученным выше, и результатам работы [1],

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right); \quad (23)$$

$$k_R = k_{R0} \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) \exp(-\Delta E_{R\sigma}),$$

где ΔF_S и $\Delta E_{R\sigma}$ — вклады механического напряжения в энергии активации, и в соответствии с работой [4];

$$k_{R0} = \frac{S(i)D_0}{r_0} \exp\left[-\frac{E_{R0}(i)}{kT}\right], \quad (24)$$

E_{R0} — энергия активации в отсутствии механических напряжений, т. е. $E_R = E_{R0} + \Delta E_{R\sigma}$.

Из выражения (21) следует, что есть два предельных режима преципитации. Во-первых, когда

$$E_R(i) \ll kT \ln \frac{b(i+m)^{\beta-\alpha}}{r_0}, \quad (25)$$

тогда

$$k(i) = 4DR(i) = 4\pi Db(i+m)^\alpha \equiv k'_D(i+m)^\alpha. \quad (26)$$

В этом случае преципитация ограничена диффузией мономеров.

В случае же, когда знак в неравенстве (25) противоположный, из выражения (21) вместо соотношения (26) имеем

$$k(i) = \frac{S(i)D}{r_0} \exp\left[-\frac{E_R(i)}{kT}\right] = \frac{4\pi b^2(i+m)^\beta D}{r_0} \exp\left[-\frac{E_R(i)}{kT}\right] \equiv k'_R(i+m)^\beta, \quad (27)$$

т. е. преципитация ограничена актом присоединения мономера.

Согласно неравенству (25), значения параметров модели, разграничивающие два указанных кинетических режима, связаны соотношением

$$E_R(i) = kT \ln \frac{b(i+m)^{\beta-\alpha}}{r_0}. \quad (28)$$

Для сферических частиц $\beta = 2/3$ и $\alpha = 1/3$ [4], и соотношение (28) с учетом выражения (22) можно записать как условие на критический радиус преципитата $R_c(i)$:

$$R_c(i) = r_0 \exp\left[\frac{E_R(i)}{kT}\right]. \quad (29)$$

Соотношение (29) является сложным уравнением на критическое количество кислорода i в преципитате. Для его решения требуется раскрыть зависимость $E_R(i)$. Однако, если принять, как в работе [4], что E_R не зависит от i , и учесть добавку $\Delta E_{R\sigma}$ к

энергии активации, получим приближенное решение уравнения (29) в виде

$$R_c = r_0 \exp\left(\frac{E_{R0} + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right) = R_{c0} \exp\left(\frac{\Delta E_{R\sigma}}{kT}\right), \quad (30)$$

где R_{c0} — критический радиус без учета механических напряжений. Таким образом, смысл критерия (30) сводится к следующему. Если радиус преципитата меньше критического, определяемого выражением (30), то процесс роста лимитируется диффузией кислорода. В противоположном случае кинетику роста определяет скорость реакции захвата кислорода.

Используя выражение (20), оценим отношение $R_c/R_{c0} = \exp(\Delta E_{R\sigma}/kT)$. Для простоты учтем в формуле (20) только слагаемые, в которые входит σ_{rr} :

$$\begin{aligned} \Delta E_{R\sigma} &= -\frac{1}{2} \Delta V^* \sigma_{rr} u_{rr}^* - \frac{1}{4\mu^*} \Delta V^* \sigma_{rr}^2 \equiv \\ &\equiv \Delta E_{\sigma 1} + \Delta E_{\sigma 2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Оценивая первое, основное слагаемое в формуле (31), примем, по данным работы [6], что $\Delta V^* \approx (1+10) \times 10^{-29} \text{ м}^3$. Поскольку реакция захвата происходит на поверхности преципитата, то для σ_{rr} используем выражение (1) при $r = R$, т. е. $\sigma_{rr} = -p$. Для оценки p будем считать, что преципитация обусловлена конденсацией вакансий, и возьмем из системы (6) выражение $p = \rho kT \ln(C_v/C_{ve})$. Считаем также, что температура преципитации составляет 1000 К ($\sim 700^\circ \text{C}$), начальная температура $T_0 = 1400 \text{ К}$ [2], энергия активации образования вакансий $E_v = 4,5 \text{ эВ}$ [3], плотность атомов в кремнии $\rho = 5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Тогда, учитывая, что $C_v(T_0)/C_{ve}(T) = \exp[E_v(T_0 - T)/kT_0T]$ и уменьшая C_v на полпорядка [3], получим $p \approx 8 \text{ ГПа}$. Это значение близко к значению, полученному в работе [7]. Деформацию u_{rr}^* оценим, полагая, что $u_{rr}^* \approx (L^* - L_0)/L_0 \approx (\Delta V^*)^{1/3}/L_0$, откуда, взяв $L_0 \approx 0,5 \text{ нм} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, получим $u_{rr}^* \approx 0,4 \pm 1$. Тогда имеем $\Delta E_{\sigma 1} = \Delta V^* p u_{rr}^*/2 \sim (0,1 \pm 2,5) \text{ эВ}$. Верхняя граница, конечно, завышена. Взяв более реалистичный интервал $\Delta E_{\sigma 1} = 0,1 \pm 1 \text{ эВ}$ (это отвечает несколько меньшей верхней границе в ΔV^*), получим, что $R_c/R_{c0} \approx \exp[(0,1 \pm 1)/0,1] \sim 3 \cdot 10^4$. Используя те же данные, что и выше, и полагая значение модуля μ^* по порядку величины на уровне SiO_2 (кварц), т. е. $\mu^* = 50 \text{ ГПа}$, получим $\Delta E_{\sigma 2} \sim -(0,02 \pm 0,2) \text{ эВ}$, что по абсолютной величине, действительно, значительно меньше, чем $\Delta E_{\sigma 1}$.

Диффузионный режим роста преципитата

В рамках модели [4] при не слишком большой плотности центров зарождения в объеме кремния кинетику роста преципитата можно описать уравнением, которое в случае диффузионного режима, т. е. $R \ll R_c$ и $k(i) = 4\pi Db(i+m)^\alpha$, имеет вид [4, 8]

$$\frac{d\langle i \rangle}{dt} = k'_D (N - N_E) (\langle i \rangle + m)^\alpha, \quad (32)$$

где $\langle i \rangle$ — среднее число атомов кислорода на центрах зарождения на данный момент времени t ; $N = N(t)$ — число свободных мономеров в кремнии; N_E — равновесная концентрация мономеров (межузельного кислорода); $k'_D = 4\pi D_0 b$, причем в силу соотношений (11)

$$k'_D = 4\pi b D_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_S}{kT}\right) = 4\pi b D_0 \exp\left[-V_0 \frac{E}{2(1+\sigma)kT} \left(u_{ik}^2 + \frac{\sigma}{1-2\sigma} u_{ll}^2\right)\right]. \quad (33)$$

Для сферического преципитата, согласно выражениям (1) и (13), максимальный эффект, т. е. минимальное значение выражения (33), достигается при $r = R$:

$$k'_D = k'_{D0} \exp\left[-\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]; \quad k'_{D0} = 4\pi D_0 b. \quad (34)$$

Если считать, что преципитат растет в равновесии с матрицей кремния, то константа скорости (34) зависит от концентрации дефектов на поверхности преципитата. Полагая, что на не слишком больших временах эти концентрации постоянны и приблизительно равны средней концентрации дефектов по образцу, имеем, что k'_D также не зависит от времени. В этих условиях уравнение (32) сохраняет тот же вид, что и в работе [4], и следовательно, можно воспользоваться его решением, найденным в работе [4]. В частности, при $m \ll \langle i \rangle$ получаем

$$\langle i \rangle = \frac{N(0) - N_E}{N_C} \times \left[\exp\left\{-N_C \left[\frac{2}{3}(N(0) - N_E)^{1/3} k'_D t\right]^{3/2}\right\} - 1 \right], \quad (35)$$

приводящее на начальном этапе распада раствора кислорода в кремнии к следующим временным асимптотикам

$$\langle i \rangle \sim (k'_D t)^{3/2} = (k'_{D0} t)^{3/2} \exp\left[-\frac{3V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right]; \quad (36a)$$

$$\begin{aligned} \langle R \rangle &\sim \langle i \rangle^{1/3} \sim (k'_D t)^{1/2} = \\ &= (k'_{D0} t)^{1/2} \exp\left[\frac{-2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right], \end{aligned} \quad (36b)$$

где $\langle R \rangle$ — среднее по распределению значение радиуса преципитата.

Асимптотики (36) отличаются от асимптотик в работе [4] ($\langle i \rangle \sim (k'_{D0} t)^{3/2}$, $\langle R \rangle \sim (k'_{D0} t)^{1/2}$) наличием дополнительных экспоненциальных коэффициентов. Это приводит к тому, что по сравнению с работой [4] уменьшается скорость преципитации и расширяется временной интервал применимости асимптотик, который можно определить как

$$t \ll t_{D0} \exp\left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT}\right], \quad (37)$$

(вместо $k'_{D0} t \ll 1$ в работе [4]), где $t_{D0} = 1/k'_{D0}$ — время, задающее границу применимости асимптотики без учета внутренних механических напряжений [4]. Например, для случая вакансионного механизма преципитации (второе соотношение в системе (6)) выше была получена оценка давления $p \approx 8$ ГПа при $T = 700$ °С. Тогда, взяв $V_0 \approx 10^{-29}$ м³, $\sigma \approx 0,3$ и $E \approx 20$ ГПа [8], из формулы (37) имеем, что $\exp[2V_0(1+\sigma)p^2/EkT] \sim 10^3$, т. е. эффект от учета внутренних механических напряжений может быть значительным.

Кинетический режим преципитации

В случае $R \gg R_c$, согласно выражениям (21) и (27), имеем

$$k(i) = 4\pi D \frac{b^2}{r_0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) (i+m)^\beta \equiv k'_R (i+m)^\beta. \quad (38)$$

Тогда кинетику роста преципитатов можно описать уравнением [4]

$$\frac{d\langle i \rangle}{dt} = k'_R (N - N_E) (\langle i \rangle + m)^\beta \quad (39)$$

Используя соотношения (23), (24) и (38), k'_R можно записать в виде

$$\begin{aligned} k'_R &= k'_D \frac{b}{r_0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) = \\ &= k'_{D0} \frac{b}{r_0} \exp\left(-\frac{E_{R0}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta F_S + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right) \equiv \\ &\equiv k'_{R0} \exp\left(-\frac{\Delta F_S + \Delta E_{R\sigma}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (40)$$

В формуле (40) зависимость ΔF_S от механических напряжений задается выражением (33), а в случае сферического преципитата — выражением (34). Соответствующая зависимость $\Delta E_{R\sigma}$ имеет общий вид, задаваемый соотношением (19), а для сферического преципитата — (20); в последнем случае, в соответствии с формулой (1), максимальный эффект достигается на поверхности преципитата ($r = R$).

Рассматривая сферический преципитат ($\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$) и считая, что в процессе роста он находится в равновесии с кремниевой матрицей, имеем, что давление p , согласно выражению (6), зависит от концентраций решеточных дефектов, которые на не слишком больших временах можно положить неизменными. Считая такими же деформации u_{ll}^* и параметр ΔV^* в уравнении (31), относящиеся к активированному комплексу [1], получим, что в этих условиях величина k'_R в уравнении (39) является постоянной. Тогда это уравнение имеет тот же вид, что и формула (35) с заменой α на β . Его решение при $\alpha = 1/3$ и $\beta = 2/3$ можно записать как

$$\langle i \rangle = \frac{N(0) - N_E}{N_C} \times \left[\exp \left\{ -N_C \left[\frac{1}{3} (N(0) - N_E)^{2/3} k'_R t \right]^3 \right\} - 1 \right]. \quad (41)$$

Следовательно, для асимптотик среднего числа атомов кислорода в преципитате и его среднего радиуса на малых временах, ограничиваясь в соотношении (20) для простоты только слагаемыми, в которые входит σ_{rr} ($\Delta E_{R\sigma}$ задается выражением (31)), из уравнения (41) получим

$$\langle i \rangle \sim (k'_{R0} t)^3 \exp \left[-\frac{6V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \right] \times \exp \left(-\frac{3\Delta V^* p u_{rr}^*}{2kT} \right); \quad (42a)$$

$$\langle R \rangle \sim (k'_{R0} t)^2 \exp \left[-\frac{4V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \right] \times \exp \left(-\frac{\Delta V^* p u_{rr}^*}{kT} \right), \quad (42b)$$

где k'_{R0} и $\Delta E_{R\sigma}$ определяются выражениями (24) и (20) и учтено, что $|\Delta E_{R\sigma}^{(1)}| \gg |\Delta E_{R\sigma}^{(2)}|$ (см. оценки для величины критического радиуса). Как и в случае диффузионного режима, который можно описать с помощью выражения (36), из формул (42) следует, что учет механических напряжений приводит к уменьшению скорости процесса и расширению временной области применимости асимптотик. Эта область определяется условием

$$t \ll t_{R0} \exp \left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \right] \exp \left(\frac{\Delta V^* p u_{rr}^*}{2kT} \right), \quad (43)$$

где $t_{R0} = 1/k'_{R0}$ — граница области без учета внутренних напряжений.

Для того, чтобы оценить этот эффект, отметим, что первая экспонента в выражении (43) точно такая же, как в асимптотиках диффузионного режима (см. уравнение (36)). Для второй экспоненты в выражении (43) оценка, сделанная в работе [1] для тех же условий, дает $\Delta E_{al} = \Delta V^* p u_{rr}^* / 2 \sim 0,1 \div 1$ эВ. Тогда, учитывая оценки, сделанные для диффузионного режима роста преципитатов, имеем

$$\exp \left[\frac{2V_0(1+\sigma)p^2}{EkT} \right] \sim 10^3; \\ \exp \left(\frac{\Delta V^* p u_{rr}^*}{2kT} \right) \sim 3 \div 10^4.$$

Таким образом, окончательно получаем $t \ll \ll t_{R0} 10^3 (3 \div 10^4)$.

Заключение

Развита модель, позволяющая описывать влияние механических напряжений, возникающих в процессе роста кислородных преципитатов в кремниевой матрице, на кинетику их роста. Получено, как зависит от уровня этих напряжений количественный критерий, определяющий условия, при которых какой-то из процессов, составляющих преципитацию (диффузия кислорода или реакция его захвата поверхностью преципитатного кластера), оказывается лимитирующим.

Для преципитатов сферической формы получены асимптотические зависимости среднего числа атомов кислорода и среднего радиуса преципитата от времени на малых временах. Оценки показали, что в рамках модели учет механических напряжений может уменьшить скорость роста размера преципитата на несколько порядков.

Дальнейшее развитие модели позволит находить, как воздействие внутренних механических напряжений влияет на форму преципитата, реализующуюся при различных температурах и толщинах пластины кремния. Кроме того, следует учесть вклад градиента механических напряжений в поток атомов кислорода к преципитату, а также провести корректное сравнение модельных расчетов с данными экспериментов по кинетике преципитации.

Библиографический список

1. Гольдштейн, Р. В. Моделирование влияния механических напряжений на кинетику роста кислородных преципитатов в кремнии / Р. В. Гольдштейн, Т. М. Махвиладзе, М. Е. Сарычев // Вестн. ПГТУ. Механика. – 2010. – № 1. «Математическое моделирование физико-механических процессов». – С. 35–49.
2. Borghesi, A. Oxygen precipitation in silicon / A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 77, N 9. – P. 4169–4244.
3. Воронков, В. В. Роль кислорода в образовании микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния / В. В. Воронков, М. Г. Мильвидский // Кристаллография. – 1988. – Т. 33, № 2. – С. 471–477.
4. Булярский, С. В. Моделирование неоднородной по объему преципитации кислорода в кремнии / С. В. Булярский, В. В. Светухин, О. В. Приходько // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1281–1286.
5. Крисюк, Б. Э. Расчет чувствительности к деформации реакций кислотного гидролиза полиамида и полиэфира / Б. Э. Крисюк, Е. В. Полианчик // Химическая кинетика. – 1993. – Т. 12, № 2. – С. 253–259.
6. Буров, Ю. М. Кинетика мономолекулярных реакций в плотных средах / Ю. М. Буров // Журнал физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 4. – С. 682–686.
7. Гольдштейн, Р. В. Экспериментально-теоретическое исследование процесса формирования системы кислородосодержащий преципитат — дислокационные петли / Р. В. Гольдштейн, К. Б. Устинов, П. С. Шушпанников, М. В. Меженный, М. Г. Мильвидский, В. Я. Резник (Препринт ИПМ РАН. 2007; № 808. 29 с.).
8. Бабичев, А. П. Физические величины: Справочник / А. П. Бабичев, И. А. Бабушкина, А. М. Братковский – М.: Энергоиздат, 1991. – 880 с.

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА С ЗАДАНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ В ОБЪЕМЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТТЕРИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ

© 2012 г. Ю. Б. Васильев¹, Н. А. Вerezуб², М. В. Меженный³,
В. С. Просолович⁴, А. И. Простомолотов², В. Я. Резник³

¹ОАО «Интеграл», Беларусь,

²Учреждение РАН Институт проблем механики им А. Ю. Ишлинского,

³ГНУ «Институт химических проблем микроэлектроники»,

⁴Белорусский государственный университет, Беларусь

Проанализированы возможности получения бездефектного слоя в пластинах бездислокационного монокристаллического кремния при быстром термическом отжиге (БТО). С помощью математического моделирования трехмерного напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния большого диаметра при проведении БТО рассмотрены различные способы крепления пластин и определены возможности снижения напряженно-деформированного состояния пластины кремния. Для описания процессов дефектообразования при БТО предложена математическая модель, учитывающая диффузионно-рекомбинационные процессы вакансий и межузельных атомов кремния, а также образование вакансионных кластеров. На основе этой модели определены температурно-временные параметры процесса БТО (режим нагрева, время выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения пластины), соответствующие требуемому (обедненному у поверхности) профилю концентрации вакансий, плотности и размеру вакансионных кластеров по толщине пластины. Результаты расчетов верифицированы на тестовых образцах с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ОМ и ПЭМ).

Ключевые слова: кремний, микродефект, математическое моделирование, геттер, вакансия, межузельный атом.

Введение

Управление процессами преципитации кислорода в пластинах кремния, выращенного по методу Чохральского (CZ-кремний), при создании геттерирующих сред является одной из наиболее сложных задач полупроводникового материаловедения последних десятилетий. Надежный и эффективный внутренний геттер предполагает формирование устойчивой приповерхностной бездефектной зоны (свободной от оксидных преципитатов) и наличие достаточно высокой плотности оксидных частиц (объемная плотность геттерирующих центров должна быть не ниже 10^8 — 10^9 см⁻³). Наибольшей эффективностью геттерирования быстродиффундирующих металлических примесей обладает дефектная среда, в которой превалируют преципитатно-дислокационные скопления и дефекты упаковки [1].

Один из возможных подходов к формированию внутреннего геттера основан на резкой зависимости интенсивности распада пересыщенного твердого раствора кислорода от концентрации присутствующих в кристалле вакансий. Известно, что если в кристаллах CZ-кремния

с концентрацией кислорода в диапазоне $(5\text{—}8) \cdot 10^{17}$ см⁻³ содержание вакансий ниже порогового значения $\sim 1 \cdot 10^{12}$ см⁻³, то при используемых в настоящее время температурно-временных режимах многоступенчатой термообработки распад твердого раствора кислорода в них практически не происходит [2].

Цель работы — показать некоторые наиболее узкие проблемы, возникающие при создании приповерхностной обедненной зоны в бездислокационных пластинах кремния большого диаметра с помощью быстрого термического отжига (БТО) и последующего формирования в их объеме эффективной внутренней геттерирующей среды.

Моделирование напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния при быстром термическом отжиге

Важной проблемой применения БТО являются большие напряжения вблизи игольчатых опор крепления пластины кремния, а также деформация пластины под действием силы тяжести в случае использования пластин большого диаметра. Процесс

термической обработки пластин осуществляется в установках как с резистивным нагревом [3—5], так и с использованием галогенных ламп накаливания [6]. Последние наиболее часто используют при проведении процессов БТО. Как правило, в процессе отжига пластины лежат горизонтально на трех симметрично расположенных опорах. Известны и другие способы крепления пластин: использование четырех симметрично расположенных опор и размещение пластин на кольцевых опорах. В работе [7] в одномерном приближении проведены оценки максимальных сдвиговых напряжений в пластинах кремния диаметром 200 и 300 мм, обусловленных действием гравитационных сил, для перечисленных выше способов крепления пластин.

С целью снижения негативного влияния такого способа крепления исследованы различные виды опор и их расположения, а также влияние площади и материала опор.

Анализ различных способов крепления пластин.

Для характеристики общего напряженного состояния пластины использовали напряжения Мизеса σ_M . Опоры приняты абсолютно упругими.

На рис. 1 (см. третью стр. обложки) приведено распределение величины σ_M в нижней плоскости пластины диаметром 200 мм при различном радиальном расположении опор. Максимальные напряжения σ_M наблюдаются вблизи точки опоры. При расположении опор на расстоянии $0,7R$ от центра пластины максимальные напряжения составляют $\sigma_M = 1,73$ МПа, при $0,6R$ — $\sigma_M = 1,37$ МПа, при $\sim 0,5R$ — $\sigma_M = 2,76$ МПа. Из приведенных данных отчетливо видно, что пластина в целом наименее напряжена

при расположении опор на расстоянии $(0,6—0,7)R$ от центра пластины. При этом в большей части пластины напряжения не превышают $\sim 10^{-3}$ МПа. В основной области пластины действующие напряжения малы, а область пластины, прилегающая к опоре, является наиболее напряженной, и в ней наиболее вероятна генерация дислокаций.

На рис. 2 представлены рассчитанные картины изгиба пластины вдоль оси Z (характеризующие прогиб пластин) под действием гравитационных сил при расположении опор на расстоянии $0,5R$ и $0,7R$. Из рис. 2 видно, что характер деформации пластины при радиальном смещении точки опоры существенно меняется: по мере увеличения расстояния между опорами положительная (относительно нейтральной линии) деформация в центральной части пластины меняется на отрицательную и изменяет свое значение. Одновременно в краевой области пластины в участках, где отрицательная деформация минимальна, также происходит изменение знака деформации, и она становится положительной. При расположении опор на расстоянии $0,6R$ практически вся пластина имеет отрицательные смещения за окрестности контакта опоры с пластиной.

Значения деформаций вдоль оси Z с различным радиальным расположением опор приведены на рис. 3 (см. третью стр. обложки).

Максимальные деформации, соответствующие наиболее удаленной от опор точке на краю пластины, уменьшаются по мере удаления опоры от центра пластины (деформация с положительным знаком направлена против действия силы тяжести — изгиб пластины вверх по отношению к нейтральной плоскости).

Общая картина деформации мало меняется при изменении числа опор, но имеет сложный характер. Был проведен расчет значений деформаций вдоль оси Z для пластины, расположенной на опорах квадратного сечения различной площади. Для анализа выбраны три характерные точки пластины, в которых при изменении радиального положения опор наблюдаются максимальные изменения.

На рис. 4 приведены графики зависимости деформации в характерных точках от площади опоры для случая расположения пластины на трех и четырех опорах. Для каждого из вариантов расположения опор значения деформаций в выбранных характерных точках пластины мало зависят от площади контакта опоры с пластиной. Увеличение числа опор с 3 до 4 позволяет существенно уменьшить величину прогиба пла-

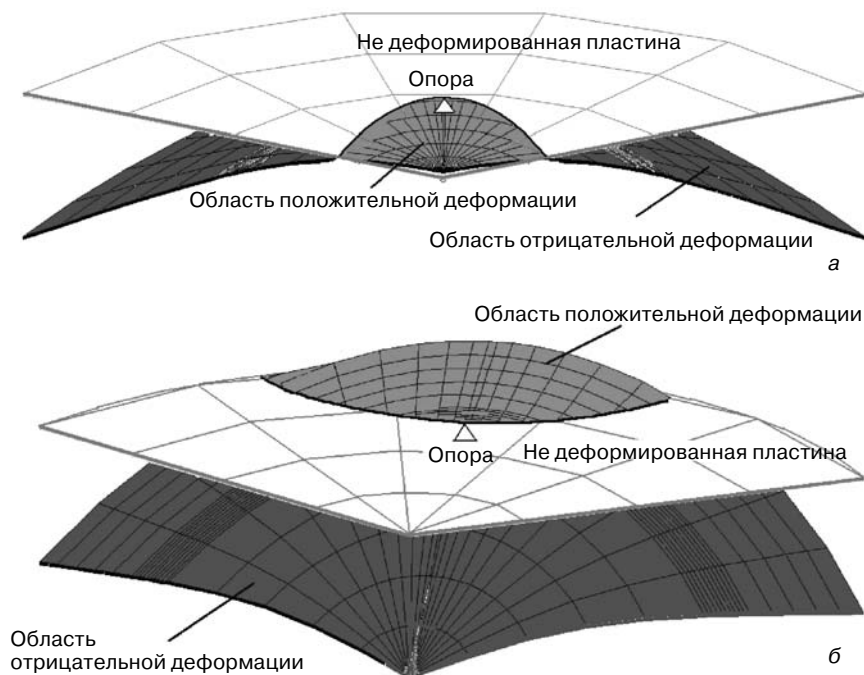


Рис. 2. Иллюстрация осевого гравитационного изгиба пластины кремния при различном расстоянии опор от центра:
а — $0,5R$; б — $0,7R$

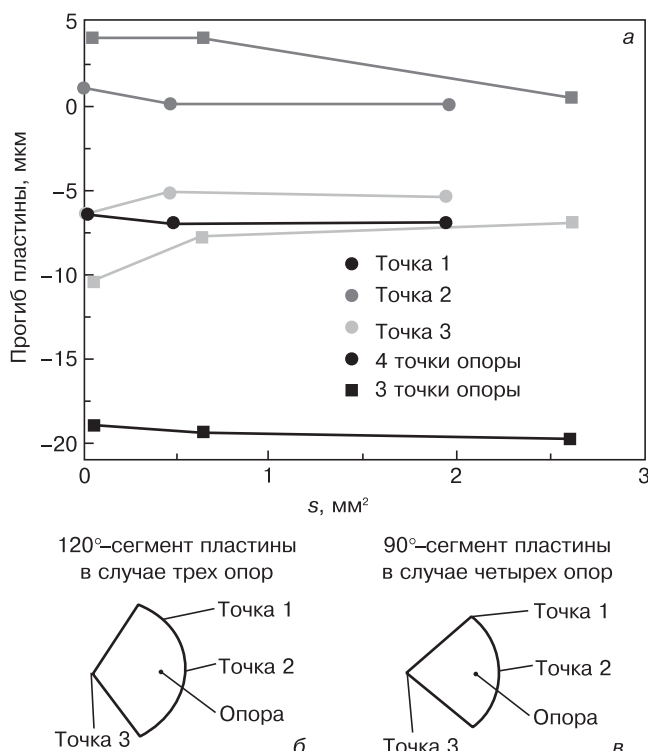


Рис. 4. Графики осевой гравитационной деформации (а) в характерных точках пластины кремния (1–3) в зависимости от площади опор для двух вариантов крепления пластины: на 3 (б) и 4 (в) опорах

стины, особенно в точке 1, расположенной на краю пластины на наибольшем удалении от опоры. Таким образом, переход к расположению пластин кремния на четырех опорах (по сравнению с трехточечным вариантом) позволяет значительно уменьшить как уровень максимальных напряжений в области контакта (более чем в 2 раза), так и уровень напряжений в целом по пластине. При этом максимальный прогиб пластины также существенно уменьшается (приблизительно в 3 раза).

Подход к математическому моделированию процессов дефектообразования. Создание требуемого профиля концентрации вакансий позволяет управлять распределением кислородных преципитатов по глубине пластины. Такой прием геттерирования получил название MDZ-отжиг (*Magic Denuded Zone Annealing*) и представляет собой БТО с использованием мощных импульсных ламп [8]. С помощью методов математического моделирования была выполнена оптимизация температурно-временных режимов отжига и охлаждения пластин. Предложенный метод математического моделирования [9] позволил рассчитать распределение концентрации вакансий и вакансионных микродефектов, образующихся в процессе БТО. БТО проводили при кратковременной выдержке (25 с) пластины кремния при высокой температуре (1250 °С) с последующим ее медленным охлаждением (77 с) до 500 °С. Диффузия вакансий из пластины позволяет создавать MDZ-зону (*Magic denuded zone*), обедненную кислородными преципитатами глубиной ~100 мкм. Механизм такого воздей-

ствия объясняется корреляцией между плотностью кислородных преципитатов и концентрацией вакансий C_v . Ввиду значительной разницы удельных объемов кремния и оксидных преципитатов процесс образования последних является энергетически выгодным при условии либо эмиссии ими межузельных атомов Si_i в матрицу кристалла, либо поглощения вакансий.

Образование MDZ-зоны рассматривается с помощью двухмерной модели вакансионно-межузельной кинетики с учетом образования вакансионных кластеров. Убыль концентрации вакансий C_v происходит за счет их диффузии к образующимся вакансионным кластерам. Общий поток Q_v получается в результате интегрирования потоков для пор различного размера (радиуса R_v):

$$Q_v = 4\pi D_v (C_v - C_{ve}) N_v \langle R_v \rangle = \\ = 4\pi D_v (C_v - C_{ve}) \int I_v(t') R_v(t', t) dt'$$

Здесь t и t' — период времени (от t до t') формирования вакансионных кластеров; N_v — текущая плотность; $\langle R_v \rangle$ — средний радиус; $I_v(t')$ — скорость роста в момент времени $t' > t$; $R_v(t', t)$ — радиус. Концентрации вакансий $C_v(r, z, t)$ и межузельных атомов $C_i(r, z, t)$ удовлетворяют диффузионно-рекомбинационным уравнениям с учетом формирования вакансионных кластеров:

$$\begin{aligned} \partial C_v / \partial t &= \text{div}(D_v \nabla C_v) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}) - Q_v; \\ \partial C_i / \partial t &= \text{div}(D_i \nabla C_i) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}). \end{aligned} \quad (1)$$

Коэффициенты диффузии вакансий D_v и межузельных атомов кремния D_i зависят от температуры T :

$$D_v = D_{vm} \exp \left(-\frac{E_{vd}}{kT} + \frac{E_{vd}}{kT_m} \right); \\ D_i = D_{im} \exp \left(-\frac{E_{id}}{kT} + \frac{E_{id}}{kT_m} \right).$$

Здесь $T_m = 1683$ К — температура кристаллизации кремния; k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \times 10^{-16}$ эрг/К ($8,625 \cdot 10^{-5}$ эВ/К). Коэффициенты диффузии при T_m равны: $D_{vm} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_{im} = 4,96 \cdot 10^{-4}$ см²/с, энергетические барьеры при диффузии — $E_{vd} = 0,35$ эВ, $E_{id} = 0,2$ эВ. Равновесное распределение концентрации вакансий и межузельных атомов можно задать в виде:

$$C_{ve} = C_{vm} \exp \left(-\frac{E_v}{kT} + \frac{E_v}{kT_m} \right); \\ C_{ie} = C_{im} \exp \left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{E_i}{kT_m} \right),$$

где значения концентрации при T_m составляют $C_{vm} = 8,48 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $C_{im} = 6,05 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, энергетические барьеры — $E_v = 4,5 \text{ эВ}$ и $E_i = 4,6 \text{ эВ}$. Коэффициент рекомбинации задается выражением

$$K_{iv} = A_{iv}(D_v + D_i) \exp\left(-\frac{E_{rec}}{kT}\right),$$

где $A_{iv} = 4\pi r_{cap} (r_{cap} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — радиус; $E_{rec} = 1,5 \text{ эВ}$ — энергия рекомбинации). Его оценка ($K_{iv} \approx 8,16 \cdot 10^{-4} \exp(-3,19/kT) \text{ см}^3/\text{с}$) соответствует приближению быстрой рекомбинации.

Стационарное выражение для I_v хорошо описывает образование пор в кремнии благодаря высокой диффузии вакансий и, следовательно, быстрому их вхождению в кластер:

$$I_v = \sigma_{Si} D_v C_v \left(\frac{16\pi}{3F_v^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{F_v^*}{kT}\right),$$

здесь σ_{Si} — поверхностная энергия поры ($\sigma_{Si} \approx 900 \text{ эрг/см}^2$); F_v^* — энергетический барьер образования поры; $F_v^* = (4/27)\lambda^3/\mu^2$, где $\mu = (kT)\ln(C_v/C_{ve})$ — химический потенциал вакансий; λ — коэффициент поверхностной энергии, связанной с σ_{Si} и зависящей от формы поры. Для октаэдрической поры $F_v^* = \sigma_{Si}^3(16)3^{1/2}/(\rho_{Si}\mu)^2$, так как $\lambda = \sigma_{Si}(36)^{1/3}3^{1/2}/\rho_{Si}^{2/3}$, где ρ_{Si} — атомная плотность Si ($5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Энергетический параметр λ принят равным 2,5 эВ и может рассматриваться как настраиваемый параметр модели.

Применим упрощенный алгоритм, когда средний радиус вакансионных кластеров $\langle R_v \rangle$ заменяется величиной $\langle R_v^2 \rangle^{1/2}$. Это значение не является точным, но достаточно близко к $\langle R_v \rangle$. Выражение для $\langle R_v^2 \rangle$ запишем в виде

$$\langle R_v^2 \rangle = \int I_v(t') \frac{R_v^2(t', t) dt'}{N_v},$$

где текущая плотность кластеров N_v рассчитывается как интеграл скорости нуклеации:

$$N_v = \int I_v(t') dt' + N_{v0},$$

а ее начальная величина принимается как $N_{v0} = 0$. Обозначив

$$U_v = \int I_v(t') R_v^2(t', t) dt',$$

можно записать: $\langle R_v^2 \rangle = U_v/N_v$, а в системе (1) вакансионный поток к кластерам как

$$Q_v = 4\pi D_v (C_v - C_{ve})(U_v N_v)^{1/2}.$$

Тогда система (1) дополняется двумя следующими уравнениями:

$$\frac{\partial U_v}{\partial t} = \frac{2}{\rho_{Si}} D_v (C_v - C_{ve}) N_v; \quad \frac{\partial N_v}{\partial t} = I_v(r, t). \quad (2)$$

Система (1)—(2) дополняется начальными и граничными условиями, которые будут обсуждены ниже. Результат решения этой системы состоит в определении пространственно-временного изменения концентрации вакансий и межузельных атомов, плотности вакансионных кластеров и их среднего радиуса.

Результаты моделирования процессов дефектообразования и их верификация. Формирование гетте-рирующей среды основано на сильной зависимости процесса преципитации кислорода от концентрации вакансий. Исходные параметры для моделирования процессов дефектообразования при БТО пластин были следующие: диаметр пластины 200 мм, толщина $H = 0,76 \text{ мм}$. Начальные концентрации вакансий и межузельных атомов задавали как их равновесные значения (C_{ve} , C_{ie}) при $T = 1300 \text{ К}$. На границах расчетной области задавали условия Роббина:

$$\frac{\partial C_v}{\partial z} = \xi(C_v - C_{ve}); \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = \xi(C_i - C_{ie}).$$

Здесь $\xi = \pi r_s \Delta z = 0,16 \text{ см}^{-1}$, где $r_s = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — оценка плотности вакансий вблизи поверхности; $r_s = 10^{-8} \text{ см}$ — геометрический масштаб; $\Delta z = 1,6 \times 10^{-3} \text{ см}$ — толщина рассматриваемого приповерхностного слоя (шаг по z). Систему (1)—(2) решали конечно-разностным методом. Для аппроксимации по времени использовали схему Кранка—Николсона.

Анализ результатов расчетов показал, что при охлаждении пластины в диапазоне 250—1000 °С концентрация вакансий в центре пластины постепенно снижается до 10^{13} см^{-3} . В это время преобладают диффузионно-рекомбинационные процессы. При 1050—1000 °С происходит быстрый рост плотности вакансионных кластеров. При дальнейшем охлаждении пластины до 900 °С концентрация вакансий резко падает до 10^{12} см^{-3} за счет быстрого роста размеров вакансионных кластеров до 2 нм.

Окончательные зависимости концентрации вакансий C_v и радиуса вакансионных кластеров R_v от толщины пластины показаны на рис. 5 Распределение концентрации вакансий имеет W-образную форму с уменьшением ее значений от $2,2 \cdot 10^{12}$ до $1,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ вблизи поверхности и минимальным значением, равным $0,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, в центре пластины. Размер вакансионных кластеров уменьшается от 2 нм в центре до 0,8 нм вблизи поверхности пластины.

Методами оптической (ОМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали особенности дефектообразования в пластинах кремния, подвергнутых БТО. В качестве образцов использовали пластины, вырезанные из монокристалла CZ-кремния диаметром 200 мм с ориентацией (100), p-типа проводимости, удельным сопротивлением 12—14 Ом·см и содержанием кислорода $[O_i] = (5 \div 6) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. БТО проводили в атмосфере аргона при температуре 1250 °С в течение 25 с. Далее пластины

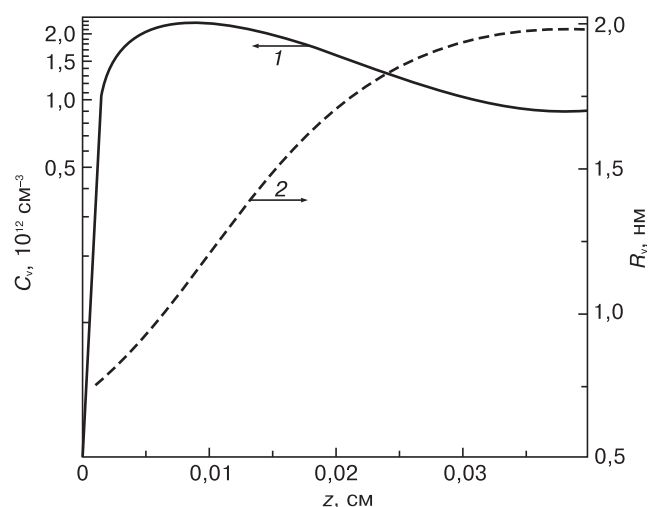


Рис. 5. Расчетные поперечные профили концентрации вакансий C_v (1) и радиуса кластеров R_v (2) в пластине кремния, подвергнутой БТО

выдерживали при 800 °С (4 ч) и при 1000 °С (16 ч). При изготовлении тонких фольг для исследований вначале проводили химическую полировку поверхности образцов, удалявшую слой кремния требуемой толщины. Было изготовлено 8 тонких фольг, соответствующих как поверхности исследуемых пластин, так и слоям, отстоящим от нее на 50, 100, 150, 200, 250, 300 и 375 мкм.

Определение плотности и распределения кислородсодержащих преципитатов и сопутствующих дефектов осуществляли путем анализа фигур травления после избирательного травления сколов пластин в растворе Янга в течение 5 мин. Изучение микродефектов после селективного травления проводили с помощью ОМ в режиме интерференционного контраста по Номарскому. Исследования микродефектов с помощью ПЭМ выполняли на микроскопе JEM 200–СХ в дифракционном режиме с ускоряющим напряжением 200 кВ. На изображениях образцов, полученных с помощью ОМ и ПЭМ в распределении дефектов наблюдается приповерхностная бездефектная зона протяженностью ~50–70 мкм и насыщенная преципитатами центральная область пластин. Граница, разделяющая эти области, несколько размыта, так что наблюдается переходная область с нарастающей плотностью преципитатов. Значение суммарной плотности дефектов в центральной области пластины составляет $\sim 8,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости суммарной плотности дефектов по толщине пластины для образцов, подвергнутых БТО и последующим термообработкам, полученные разными методами, и расчетный профиль плотности вакансионных кластеров.

Как следует из представленных на рис. 6 данных, ОМ дает более высокие значения в центре пластины, чем ПЭМ. В приповерхностном слое эти различия исчезают. Распределение расчетной плотности вакансионных кластеров достаточно хорошо

соответствует экспериментальным данным в приповерхностном слое. Этот результат получен с использованием условий Роббина. Заметим, что условия Дирихле дают заниженную концентрацию вакансий в приповерхностном слое. В центре пластины расчетные данные ближе к результатам, полученным с помощью ПЭМ.

Экспериментальное изучение дефектной структуры пластин кремния, подвергнутых быстрому термическому отжигу и последующей многоступенчатой термообработке

Для исследований были выбраны образцы без-дислокационного кремния, прошедшие термообработку по режимам, указанным в табл. 1. Методами ОМ и ПЭМ проведены исследования по выявлению дефектов, формирующихся в кремниевых пластинах в процессе многоступенчатой термообработки, включающей БТО, а также измерения их объемной плотности. Исходные пластины были вырезаны из кристалла, выращенного методом Чохральского (диаметр 200 мм, направление выращивания $\langle 001 \rangle$, р-тип проводимости, удельное сопротивление 10–12 Ом · см, концентрация кислорода $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Указанные пластины были термообработаны на минском НПО «Интеграл». Параметры полученных образцов и значения концентрации кислорода, измеренной до и после проведения высокотемпературных отжигов, приведены в табл. 1.

Для изучения закономерностей дефектообразования в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии (изотермический отжиг и БТО) методами ОМ были исследованы поперечные сколы кремниевых пластин (плоскость скола соответствовала кристаллографической плоскости типа $\{110\}$). Исследовали морфологию и распределение фигур травления, наблюдаемых на поперечных

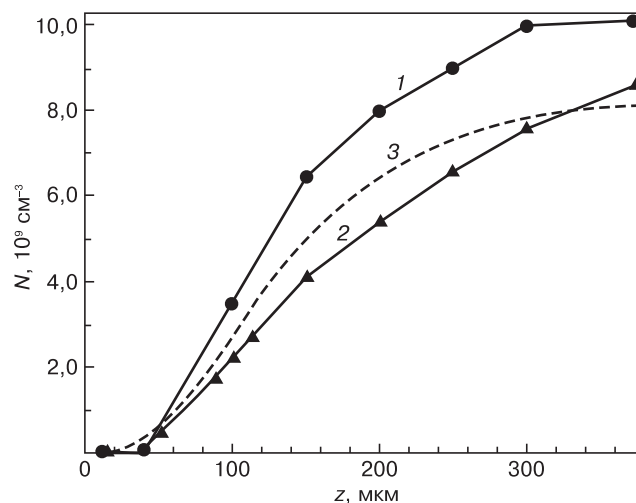


Рис. 6. Сравнение поперечных профилей общей плотности дефектов, измеренной ОМ (1) и ПЭМ (2), и расчетной плотности вакансионных кластеров (3) в пластине кремния, подвергнутой БТО

Таблица 1

**Режимы термообработки, концентрация кислорода
исследованных образцов кремния**

Об- ра- зец	Режим отжига	Концентрация O_i , 10^{17} см^{-3}		ΔO_i , 10^{17} см^{-3}
		исход- ная	после отжига	
07	1100 °С, 8 ч + 700 °С, 24 ч	7,51	7,12	0,39
08	1100 °С, 8 ч (O_2+N_2)	7,31	6,97	0,34
09	1100 °С, 2 ч + 700 °С, 24 ч	7,39	7,21	0,18
10	1100 °С, 2 ч (O_2+N_2)	7,4	7,22	0,18
11	1100 °С, 30 мин + 700 °С, 24 ч	7,34	7,24	0,1
12	1100 °С, 30 мин (O_2+N_2)	7,38	7,25	0,13
13	1150 °С, 10 × 30 с + 700 °С, 24 ч	7,35	7,29	0,06
14	1150 °С, 10 × 30 с	7,36	7,35	0,01
15	1150 °С/10 × 30 с	6,6	6,6	0

Примечание. Здесь и далее: диаметр пластин кремния 200 мм, МЕМС; образец № 15 изготовлен из Si КЭФ-4,5, остальные образцы из Si КДБ-12.

Таблица 2

**Плотность микродефектов (МД) исследованных
образцов кремния**

Об- ра- зец	Режим отжига	ΔO_i , 10^{17} см^{-3}	Плотность МД, 10^9 см^{-3}
07	1100 °С/8 ч + 700 °С/24 ч	0,39	18
08	1100 °С/8 ч (O_2+N_2)	0,34	7,1
09	1100 °С/2 ч + 700 °С/24 ч	0,18	23
10	1100 °С/2 ч (O_2+N_2)	0,18	7,5
11	1100 °С/30 мин + 700 °С/24 ч	0,10	38
12	1100 °С/30 мин (O_2+N_2)	0,13	6,1
14	1150 °С/10 × 30 с (O_2)	0,01	12
13	1150 °С/10 × 30 с + 700 °С/24 ч	0,06	7,4
15	1150 °С/10 × 30 с (O_2)	0	1,3

сколах пластин после селективного химического травления (СХТ) в травителе Янга в течение 10 мин и определяли объемную плотность выявленных дефектов. Структурные характеристики исследованных образцов представлены в табл. 2.

В результате СХТ на сколах пластин методом ОМ в режиме интерференционного контраста по Номарскому наблюдали фигуры травления с различной морфологией (рис. 7). Типичными для всех образцов были ямки травления, имеющие форму двояковыпуклой линзы. Крупные линзовидные ямки имели размер 10—12 мкм, размер мелких ямок колебался в пределах 3—5 мкм. Подобные фигуры травления различных размеров соответствуют оксидным преципитатам и вторичным дислокационным дефектам, возникающим на более поздних стадиях распада твердого раствора кислорода в кремнии.

Рассмотрим результаты формирования дефектной структуры в пластинах кремния в процессе изотермических отжигов различной длительности. На рис. 8 представлены изображения скола пластин после проведения отжига при температуре 1100 °С длительностью от 30 мин до 8 ч. Анализ приведенных изображений и результатов измерений плотности дефектов в соответствующих образцах показал, что с увеличением длительности отжига от 30 мин до 2 ч наблюдается рост объемной плотности дефектов (от $6,1 \cdot 10^9$ до $7,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$), сопровождающийся более быстрым уменьшением концентрации межузельного кислорода (ΔO_i изменилась от $0,13 \cdot 10^{17}$ до $0,18 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (см. табл. 2). При этом в приповерхностной области пластины, отожженной в течение 2 ч, появляется зона, свободная от дефектов, шириной ~15 мкм (см. рис. 8, б), в то время как в случае образца, отожженного в течение 30 мин, такая зона не образуется (см. рис. 8, а). Дальнейшее увеличение длительности отжига до 8 ч приводит, с одной стороны, к незначительному уменьшению объемной плотности дефектов (до $7,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$), а с другой — к весьма существенному уменьшению концентрации межузельного кислорода (до $0,34 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и одновременному росту ширины бездефектной зоны (до 35—40 мкм). Подобный неожиданный результат,

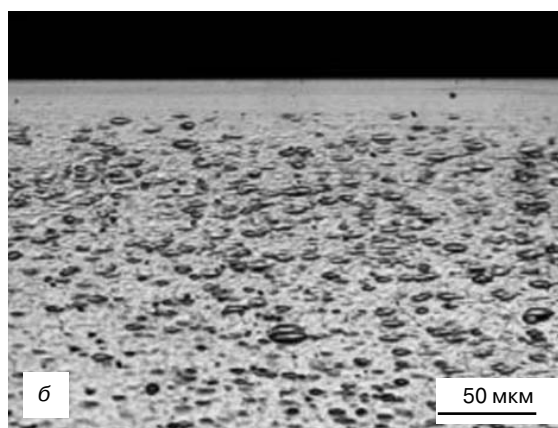
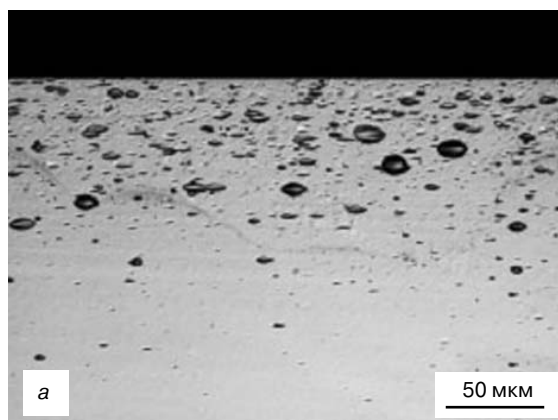


Рис. 7. Типичные фигуры травления на сколах термообработанных пластин кремния после СХТ:
а — БТО при 1150 °С/10 × 30 с;
б — 1100 °С/8 ч + 700 °С/24 ч

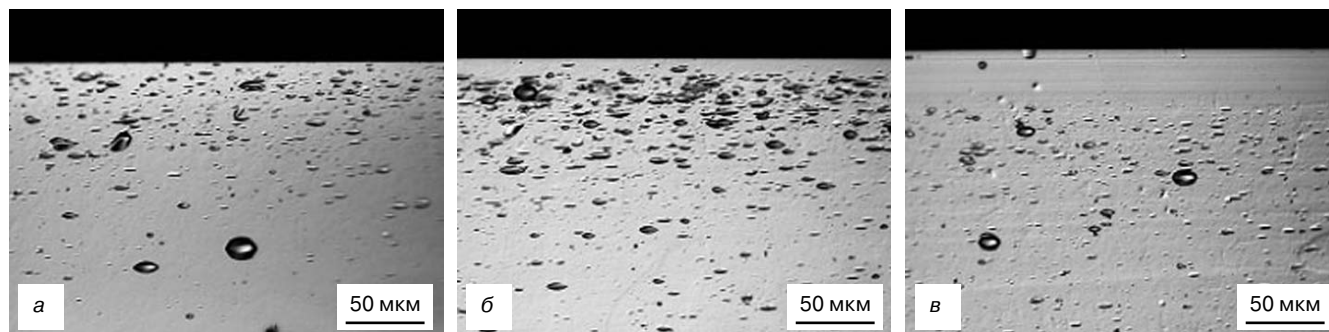


Рис. 8. Типичные ОМ-изображения сколов пластин кремния после изотермического отжига при 1100 °С длительностью от 30 мин до 8 ч и СХТ:

а — образец № 12, длительность отжига 30 мин; б — образец № 10, длительность отжига 2 ч;
в — образец № 08, длительность отжига 8 ч

возможно, связан с окислительной атмосферой, при которой проходила данная термообработка, в результате чего часть межузельного кислорода могла покинуть приповерхностный слой образца в результате *out diffusion* — интенсивной диффузии кислородных атомов из кристаллической решетки кремния в окружающую образец газовую среду.

На рис. 9 приведены изображения дефектной структуры, возникающей на поперечных сколах пластин после проведения БТО при 1150 °С/10 × 30 с (образцы № 14 и 15) и последующего отжига образца № 14 при 700 °С в течение 24 ч (образец № 13). Сравнение дефектной структуры, наблюдаемой на рис. 9, а и 8, показало, что проведение БТО в течение 30 с оказывает на формирование дефектов в пластинах КДБ12 более мощное воздействие, чем более длительные изотермические отжики при 1100 °С.

Плотность дефектов в образце № 14 составляет $1,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и превышает значения плотности дефектов в образцах, отожженных в течение 2 и 8 ч. В то же время аналогичная обработка пластин марки КЭФ-4,5 (образец № 15) практически не вызывает появления на сколах линзовидных фигур травления (плотность дефектов составляет $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$). Последующий отжиг образца № 14 при 700 °С в течение 24 ч (образец № 13) приводит к снижению исходно высокой плотности дефектов до значения $7,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Следует обратить внимание на то, что использование в качестве начальной стадии многоступенчатого БТО практически не изменяет убыль межузельного кислорода в процессе дефектообразования (см. табл. 2).

На рис. 10 представлены ОМ-изображения дефектной структуры, наблюдаемой в пластинах, отожженных при 1100 °С (образцы № 08, 10 и 12),

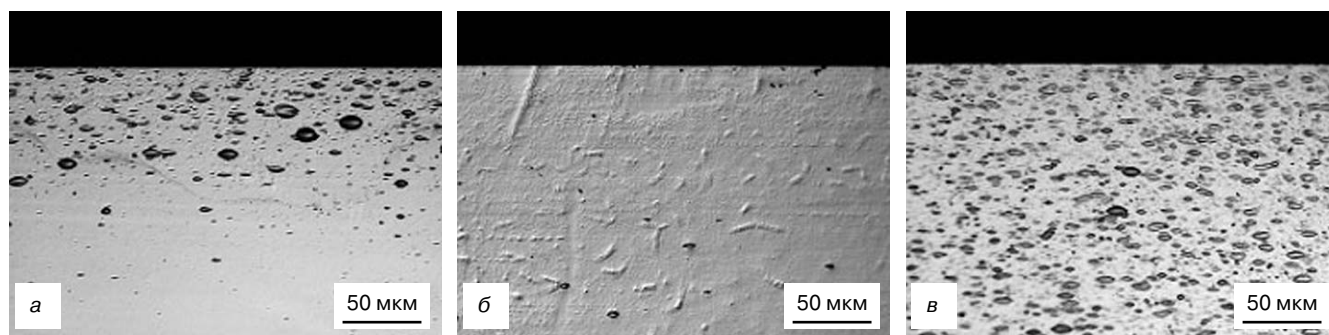


Рис. 9. Типичные фигуры травления на сколах пластин кремния, прошедших БТО, после СХТ различных образцов:

а — образец № 14, БТО 1150 °С/10 × 30 с; б — образец № 15, БТО 1150 °С/10 × 30 с;
в — образец № 13, БТО 1150 °С/10 × 30 с + 700 °С/24 ч

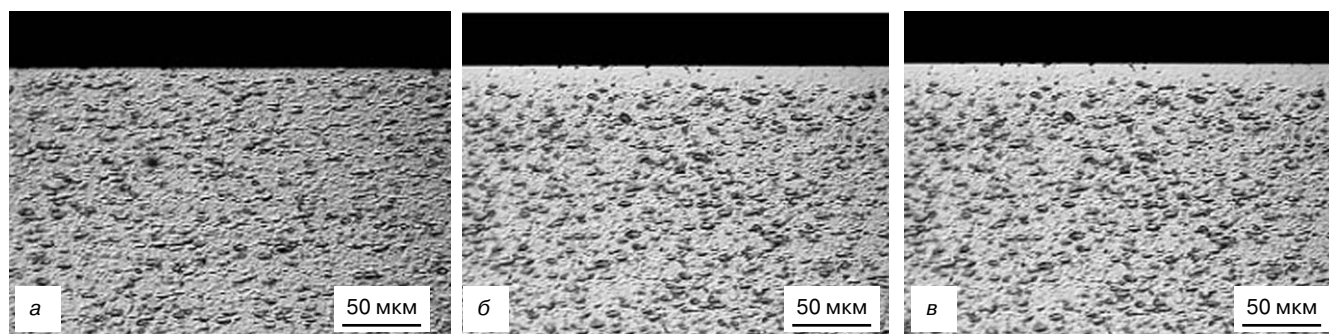


Рис. 10. ОМ-изображения сколов пластин кремния после двухступенчатой термообработки при 1100 °С/(30 мин — 8 ч) + 700 °С/24 ч и СХТ:

а — образец № 12, длительность отжига при 1100 °С — 30 мин.; б — образец № 10, 2 ч; в — образец № 08, 8 ч

после проведения второго этапа многоступенчатой обработки при 700 °С/24 ч в атмосфере азота (образцы № 07, 09 и 11). Анализ результатов изображений сколов пластин после СХТ и данных по измерению плотности дефектов в этой серии образцов показал, что дополнительный отжиг приводит к существенному увеличению плотности дефектов (см. табл. 2). При этом, как видно из приведенных выше микрофотографий, образование дефектов наблюдается как в объеме пластин, так и в приповерхностной бездефектной зоне, сформировавшейся в пластинах на первом этапе обработки. Как и в случае с образцами, подвергнутыми изотермическому отжигу при 1100 °С, оказывается непонятным изменение значений концентрации межзельного кислорода в процессе проведения второго этапа отжига при 700 °С/24 ч. Методом ПЭМ в полученных образцах была измерена объемная плотность выявленных дефектов. Значения объемной плотности дефектов, оцененные из результатов анализа микрофотографий, соответствующих режиму двухлучевой дифракции, отличались от данных ОМ менее чем на 10 %, что не превышает пределов допустимой ошибки измерения.

Заключение

Установлено, что использование БТО при проведении многоступенчатых термообработок с целью формирования в пластинах эффективного внутреннего геттера обеспечивает несомненные преимущества по сравнению с традиционным режимом многоступенчатой геттерирующей термообработки. Эти преимущества особенно наглядно проявляются в случае проведения приемов внутреннего геттерирования на образцах со сравнительно невысоким содержанием кислорода. Показано, что ключевым моментом в переходе к эффективному геттерированию в системах с внутренним геттером является не размер преципитатов, а морфологическая трансформация скрытых частиц из исходного ненапряженного (и поэтому неактивного) состояния не выявляемых структурными методами преципитатов в напряженное (активное) состояние оксидных пластинок. В ходе изучения геттерирующих систем было обнаружено, что подобные морфологические изменения

происходят не одновременно со всей совокупностью растущих исходных преципитатов, а протекают внутри скопления частиц с некоторой скоростью. Существенно, что скорость превращения находится в сильной зависимости от концентрации кислорода, плотности растущих преципитатов и температуры роста.

С помощью математического моделирования трехмерного напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния большого диаметра при проведении БТО проанализированы различные способы крепления пластин и определены возможности снижения напряженно-деформированного состояния пластин кремния.

Для описания процессов дефектообразования при БТО предложена математическая модель, учитывающая диффузионно-рекомбинационные процессы вакансий и межзельных атомов кремния, а также образование вакансионных кластеров. На основе этой модели определены температурно-временные параметры процесса БТО (режим нагрева, время выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения пластины), соответствующие требуемому (обедненному у поверхности) профилю концентрации вакансий, плотности и размеру вакансионных кластеров по толщине пластины.

Библиографический список

1. Falster, R. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers / R. Falster, V. V. Voronkov // Mater. Sci. Forum. – 2008. – V. 573—574. – P. 45—60.
2. Мильвидский, М. Г. Современное состояние технологии полупроводникового кремния / М. Г. Мильвидский / Материаловедение. – 2006. – № 11. – С. 15—26.
3. Pat. USA N 6250914 / H. Katsumata, H. Ito, H. Takahashi, T. Ohashi, S. Tobashi, K. Iwata; 2000.
4. Pat. USA N 6032724 / M. Hatta; 1997.
5. Pat. USA N 5791895 / H.-S. Kyung, W.-S. Choi, J.-H. Shin; 1996.
6. Pat. USA N 6002109 / K. E. Johnsgard, B. S. Mattson, J. McDiarmid; 1995.
7. Fisher, A. Slip-free processing of 300 mm silicon batch wafers / A. Fisher, G. Richter, W. Kurner, P. Kucher // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 1543.
8. Kulkarni, M. S. Dynamics of point defects and formation of microdefects in Czochralski crystal growth: modeling, simulation and experiments / M. S. Kulkarni, V. Voronkov, R. Falster // Electrochem. Soc. Proc. – 1998. – V. 98—1. – P. 468.
9. Prostomolotov, A. Thermal optimization of Cz bulk growth and wafer annealing for crystalline dislocation-free silicon / A. Prostomolotov, N. Verezub, M. Mezheny, V. Resnik // J. Cryst. Growth. – 2011. – V. 318, N 1. – P. 187—192.

Исследования с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии распределений и морфологии микродефектов в экспериментальных пластинах кремния, подвергнутых различным режимам БТО и многоступенчатой термообработки, проведены в Белорусском НПО «Интеграл».

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.793:691.175–022.532

ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПОДСТИЛАЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ

© 2011 г. В. Я. Подвигалкин, П. А. Музалев*, Н. М. Ушаков, И. Д. Кособудский*
Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН,
*Саратовский государственный технический университет

Рассмотрены особенности жидкофазного нанесения покрытий в виде толстых пленок на основе полимерных композитных наносред на поверхности твердотельных подложек. На основании идеи «скейлинга» (масштабирования) в физике полимеров приведены основные механизмы взаимодействия полимерных нанокompозитных растворов с поверхностью подложки. Представлены результаты эксперимента и даны практические рекомендации для успешного проведения технологических операций по нанесению различных композитных жидких покрытий на твердотельные подложки.

Ключевые слова: покрытие, жидкофазный метод, нанокompозитная среда, полимер, просветление, фотоэлектрическое преобразование.

Введение

Рост эффективности фотоэлектрического преобразования (ФЭП) устройств солнечной энергетики, производительности интегральных микросхем (ИМС) и микропроцессоров (МП) связаны с совершенствованием элементной базы, архитектуры и принципов управления. ИМС производятся по многослойной (или многоуровневой) технологии литографии (фотолитография, УФ-литография, электронная литография, рентгеновская литография) и корпусирования интегральных схем [1, 2]. Такая технология состоит из множества стадий, главные из которых: окисление верхнего слоя пластины, как правило кремниевой (основа микросхемы), нанесение на окисленную диэлектрическую поверхность полимерного покрытия (например, полимерного фоторезиста), формирование полимерной структуры с требуемой химической стойкостью, растворимостью и, наконец, удаление полимерного диэлектрика из покрытия, где есть элементы микросхемы.

К полимерам, используемым в технологии создания ФЭП и ИМС,

предъявляют ряд требований: возможность получения с использованием растворов и расплавов тонких, прочных и химически устойчивых покрытий с хорошей адгезией. А к полимерам, применяемым в технологии литографии, помимо этих требований, предъявляют дополнительные требования: высокая чувствительность к энергетическим воздействиям (УФ, электроны, рентген), легкость удаления полимера после проведения литографии. В частности, в микро-, нано- и оптоэлектронике широко используют такие полимеры, как полиметилметакрилат (ПММА), стойкий к радиации политетрафторэтилен (тефлон), различные резисторные полиимиды для создания защитных и изоляционных слоев и т. д.

Композитные наносреды обладают уникальными оптическими свойствами, позволяющими значительно повысить эффективность оптического просветления границы раздела двух сред [3, 4]. Полимерные просветляющие покрытия из композитных наносред способны увеличить эффективность фотоэлектрического преобразования на десятки процентов.

Экспериментальные толсто пленочные образцы на основе металлополимерных наносред с внешним жидким стабилизатором в виде раствора ПММА готовили с целью создания новых функциональных покрытий для разных устройств оптоэлектроники, в частности фотопреобразователей и дисплеев. Ниже рассмотрен жидкофазный метод и особенности нанесения толстых полимерных покрытий толщиной от 20 до 150 мкм на стеклянные подложки. Причем материал, из которого создаются покрытия, представляет собой наноккомпозитную среду, состоящую из полимерной матрицы с неорганическими включениями в виде наночастиц серебра.

Теоретический анализ

Из работы [5] известны скейлинговые свойства растворов полимера разной концентрации. Макромолекулы полимера представляют собой клубки (глобы) с размерами, зависящими от объемной концентрации мономеров (число мономеров на единицу объема). Так, размер полимерного клубка в разбавленном растворе можно оценить из соотношения $R_F \cong N^{3/5}a$, в концентрированном растворе — $R_F \cong N^{1/2}a$, где N — число звеньев макромолекулы; a — эффективная длина мономера. Согласно модели самосогласованного поля Флори—Хаггинса, полимерные цепи можно представить траекториями случайных блужданий в решетке, где каждый узел решетки занят только одним мономером или «молекулой растворителя» [6].

Обозначим через Φ долю узлов, занятых мономерами. Эта величина связана с объемной концентрацией мономеров соотношением $\Phi = ca^3$, где c — концентрация раствора; a^3 — объем элементарной ячейки в кубической решетке. Взаимодействие полимерной цепи с растворителем можно оценить с помощью параметра Флори χ . Этот параметр зависит от температуры, давления и т. д. Хорошие растворители имеют низкие значения χ , плохие растворители — высокие. Граница соответствует $\chi = 1/2$. При $\chi = 0$ молекулы растворителя похожи на мономеры. Свободная энергия решеточной модели полностью определяется энтропией, связанной с разными способами размещения цепей в решетке. При этом структура системы не зависит от температуры. В этом случае принято называть такие растворы «атермические». Атермические растворы представляют собой «хорошие» растворы полимеров. Большинство скейлинговых законов записаны для атермических растворителей. Взаимодействие типа мономер—мономер ($m-m$), мономер—растворитель ($m-s$) и растворитель—растворитель ($s-s$) обусловлены вандерваальсовым притяжением, пропорциональным произведению электронных поляризуемостей молекул.

При этом параметр χ положителен:

$$\chi = \chi_{ms} - \frac{1}{2}(\chi_{mm} + \chi_{ss}) = \frac{k}{2}(\alpha_s - \alpha_m)^2 > 0; \quad (1)$$

$$\chi_{mm} = -k\alpha_m^2;$$

$$\chi_{ss} = -k\alpha_s^2;$$

$$\chi_{ms} = -k\alpha_m\alpha_s;$$

где $k > 0$; α_m , α_s — электронные поляризуемости молекул мономера и растворителя соответственно.

Существует граничная концентрация раствора c^* , при которой клубки полимера касаются друг друга:

$$c^* \cong \frac{N}{R_F^3} = a^{-3}N^{-4/5}. \quad (2)$$

В терминах объемной доли Φ соотношение (2) можно записать в виде $\Phi^* \cong N^{-4/5}$. Для обычных полимеров $N = 10^4$ и $\Phi^* \cong 10^{-3}$. В случае разбавленного раствора $c < c^*$ клубки полимера ведут себя как твердые шары радиуса R_F . Поведение системы таких клубков подобно идеальному газу.

Рассмотрим теперь скейлинговые законы, связанные с осмотическим давлением растворов разной концентрации. Осмотическое давление для разбавленного раствора Π определяется при изменении объема системы ($V_{\text{полн}} \rightarrow V_{\text{полн}} + \Delta V$) при добавлении растворителя при постоянном числе мономеров V_M :

$$-\Pi = \left. \frac{\Delta F_{\text{полн}}}{\Delta V} \right|_{V_M},$$

где $V_M = \Phi V_{\text{полн}}/a^3$.

Осмотическое давление для разных концентраций растворов описывается соотношением

$$a^3 \frac{\Pi}{T} = \frac{\Phi}{N} + \ln \left(\frac{1}{1-\Phi} \right) - \Phi(1+\Phi). \quad (3)$$

Для $\Phi \rightarrow 0$ имеем закон для идеального газа:

$$\frac{\Pi}{T} = \frac{c}{N},$$

где c/N — число мономеров в единице объема.

Для $1/N \ll \Phi \ll 1$

$$a^3 \frac{\Pi}{T} \cong \frac{1}{2}(1-2\chi)\Phi^2. \quad (4)$$

Следует заметить, что для полуразбавленного раствора ($\Phi^* \ll \Phi \ll 1$) осмотическое давление подчиняется закону де Клуазо:

$$a^3 \frac{\Pi}{T} \cong \text{const } \Phi^{9/4}. \quad (5)$$

Отличие формулы (5) от выражения (4) связано с наличием корреляционного эффекта, пропорционального числу контактов между мономерами. Полуразбавленные растворы характеризуются средними размерами ячейки ξ . Скейлинговое выражение для величины ξ можно записать как $\xi(\Phi) \cong a\Phi^{-3/4}$, а для осмотического давления — $\Pi \cong T\xi^{-3}$.

Рассмотрим теперь поведение полуразбавленного раствора полимера на границе с непроницаемой стенкой. Поверхностное натяжение границы стенки с раствором описывается соотношением

$$\sigma - \sigma_0 \cong T\xi^{-2},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение на границе стенки с чистым растворителем.

Если выбрать за направление оси z направление по нормали к стенке, то концентрация или массовая доля мономеров определяется расстоянием от стенки; профиль концентрации имеет вид

$$\Phi(z) = \Phi f(z/z_0) = \Phi f(x),$$

где

$$f(x) = \begin{cases} 1, & x \gg 1; \\ x^{-3/5}, & x \ll 1. \end{cases}$$

Физически это означает, что существуют далекодействующие вандерваальсовы силы, в результате действия которых потенциал взаимодействия мономер—стенка убывает как z^{-3} . Это может приводить к тому, что в тонком слое толщиной z_0 вблизи стенки концентрация мономеров убывает. Для устранения этого явления, согласно соотношению (1), поляризуемость мономера должна быть близка поляризуемости растворителя.

Согласно гипотезе П. де Жена [5], смачиваемость жидкости с подложкой определяется поляризуемостью жидкости и подложки. При этом равновесный краевой угол смачиваемости θ_0 можно определить как

$$\cos \theta_0 = \frac{2\alpha_l}{\alpha_s} - 1, \quad (6)$$

где α_s и α_l — поляризуемость твердотельной подложки и жидкости соответственно. При $\alpha_l/\alpha_s \rightarrow 1$ имеет место полная смачиваемость покрытия с подложкой, а при $\alpha_l/\alpha_s \rightarrow 0$, наоборот, — несмачиваемость.

С другой стороны, величина равновесного контактного угла θ_0 определяется условием минимизации свободной энергии $F_{sg(sl)} = \sigma_{sg(sl)} A_{sg(sl)} \rightarrow \min$, где $\sigma_{sg(sl)}$ — поверхностное натяжение «твердое тело — газ» ($s-g$), «твердое тело — жидкость» ($g-l$); $A_{sg(sl)}$ — площадь границы раздела фаз. При наличии на поверхности твердого тела тонких смачивающих пленок толщиной h краевой угол смачивания определяется, согласно теории Фрумкина—Дерягина, уравнением

$$\cos \theta_0 = 1 + \frac{1}{\sigma_{sl}} \int_h^\infty P dh,$$

где P — расклинивающее (осмотическое) давление.

Шероховатость и другие дефекты твердой поверхности приводят к тому, что краевой угол смачивания зависит от условий формирования, например,

при натекании жидкости на «сухую» подложку и при стекании жидкости с предварительно смоченной поверхности. В этом случае имеет место гистерезис смачивания.

На практике могут иметь место случаи, когда поверхность подложки имеет неоднородную смачиваемость. Если рассмотреть бинарную гетерогенную поверхность подложки с несмачиваемыми и смачиваемыми участками для полимерной нанокомпозиционной эмульсии, то краевой угол смачиваемости такого покрытия можно определить из уравнения Ребиндера—Касси:

$$\cos \theta_0 + \eta \cos \theta_1 + (1 - \eta) \cos \theta_2, \quad (7)$$

где θ_1 и θ_2 — краевые углы на различных участках ($\cos \theta_1 = +1$ — для смачиваемых участков, $\cos \theta_1 = -1$ — для несмачиваемых); η — доля площади смачиваемых участков.

Равновесие сил, действующих на границе фаз такого покрытия на твердотельной подстилающей поверхности, можно записать как

$$\sigma_{lll2} \cos \theta_0 + \sigma_{lll2} (1 - \eta) = \sigma_{lll2} \eta.$$

Физически величина η представляет обобщенную характеристику трехфазной системы, определяющую ее смачиваемость для неоднородной твердой поверхности:

$$\cos \theta_0 = 2\eta - 1.$$

Приведенные теоретические рассуждения хорошо подтверждаются экспериментально.

Образцы и методы исследования

Синтез наночастиц серебра в ПММА осуществляли в межмолекулярном пространстве ПММА (методика, аналогичная «класпол»). При этом полимер выдерживают в растворителе до его полного растворения при тщательном перемешивании. После полного растворения ПММА проводят нагрев колбы до 250 °С и начинают пропускать аргон, очищенный от примесей кислорода и азота пропусканием через нагретую медную стружку и водный раствор пирогаллола. Навеску азотнокислого серебра (взвешивание осуществляют на аналитических весах с точностью до третьего знака) помещают в химический стакан и добавляют пятикратный избыток водного раствора аммиака и эту смесь тщательно перемешивают с использованием магнитной мешалки до образования прозрачного раствора аммиачного комплекса оксида серебра. Затем полученный раствор прекурсора вводят по каплям в раствор—расплав в реакторе.

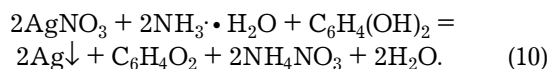
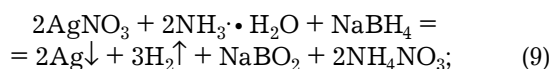
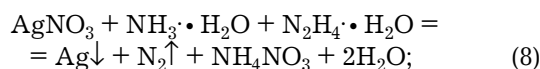
Для осуществления синтеза использовали химические реактивы, приведенные в табл. 1.

Реактивы, используемые при синтезе композитов на основе наночастиц металлов в полимерных матрицах

Материал	Марка	ГОСТ, ТУ
ПММА	Дакрил 8	ТУ 2216–243–05757593–2000
2-гидроксиэтилметакрилат	ХЧ	—
2,2 диметокси 2-фенилацетофенон	ЧДА	ТУ 6–09–5450–89
Пероксид водорода	ХЧ	ГОСТ 10929–76
Серебро азотнокислое (AgNO ₃)	ЧДА	ГОСТ 1277–75
Муравьиная кислота	ЧДА	ГОСТ 1706–78
Гексан	ХЧ	ГОСТ 2631–003–05807999–98
Масло минеральное	ВМ–1	НТД–6
Вода дистиллированная	—	—
1,2-дихлорэтан (C ₂ H ₄ Cl ₂)	(ХЧ)	ГОСТ 1942–86
Гидрат гидразина (N ₂ H ₄ ·H ₂ O)	(ЧДА)	ГОСТ 19503–88
Аммиак водный (NH ₃ ·H ₂ O)	(ЧДА)	ГОСТ 3760–79

Все реактивы марок ХЧ и ЧДА использовали без предварительной очистки. Очистку минерального масла проводили следующим образом. Масло в делительной воронке осторожно смешивали с 1/3 по объему раствором кислоты (серной или соляной концентрацией 15–20 % (масс.)), несколько раз встряхивали и давали отстояться. Затем для одной и той же порции масла повторяли эту операцию 2–3 раза. После чего масло подвергали перегонке под вакуумом. Выбор в качестве восстановителя гидрата гидразина (уравнения (1)) обусловлен тем, что в этом случае удается получить металлическое серебро, в отличие от других методов (например, восстановление борогидридом натрия по реакции (2) и гидрохиноном по реакции (3)). Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового анализа (**РФА**).

Химические реакции синтеза с разными восстановителями имеют следующий вид:



Размеры частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке JEM–1011 фирмы JEOL, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Для исследования образца его подвергали ультразвуковому диспергированию в гексане; образовавшуюся дисперсную смесь наносили на медную сетку, покрытую углеродом. Гранулометрический анализ проводили с помощью программы Christel SF–3, разработанной в лаборатории субмикронной

Таблица 1 электроники СФ ИРЭ РАН. Программа позволяет рассчитать все статистические характеристики для нормального и логарифмически нормального распределения наночастиц по размерам.

Состав полученных образцов исследовали методом РФА на дифрактометре ДРОН–4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (CuK_α–излучение). Для анализа дифрактограмм использовали картотеку по дифракционному анализу порошков Международного центра по дифракционным данным (JCPOS, 1985 г.).

Массовая доля полимера в растворе с дихлорэтаном составляла от 0,1 до 0,2. При этом углы смачиваемости жидкой композиции определяли методом растекающейся капли [7]. Для определения зависимости угла смачивания от концентрации серебра брали растворы постоянной вязкости, равной 18 и 30 сСт, с концентрацией серебра в ПММА от 1 до 10 % (вес.). Равновесный краевой угол находили из условия механического равновесия на линии трехфазного контакта по основным размерам капля жидкости, наносимых на твердые поверхности: высоте h и диаметру основания капли d . Значения $\cos\theta$ рассчитывали по формуле

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Для выбранной вязкости полимерного раствора нанокompозита наносили покрытие на разные подложки. В качестве подложек для полимерных нанокompозитных покрытий использовали стеклянные фотопластины для ядерных исследований, изготовленные, согласно ТУ С–17 778–85, очищенные от фотоэмульсионного слоя. Технологические эксперименты проводили на полуавтоматической установке типа ПТП–2. Использовали переносной динамометр с погрешностью 0,5 % для контроля давления ракеля на фотошаблон.

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов РФА композитов на основе полимерных матриц из ПММА, содержащих наночастицы серебра со средним размером 15 ± 2 нм, показал возможность получения таких композитов в выбранном интервале концентрации от 2 до 20 % (масс.).

На рис. 1 приведены дифрактограммы для исходного ПММА (см. рис. 1, а) и ПММА с наночастицами серебра (см. рис. 1, б–г). Как следует из этих дифрактограмм, для исходной матрицы ПММА выявлено наличие 2 рефлексов (при углах дифракции

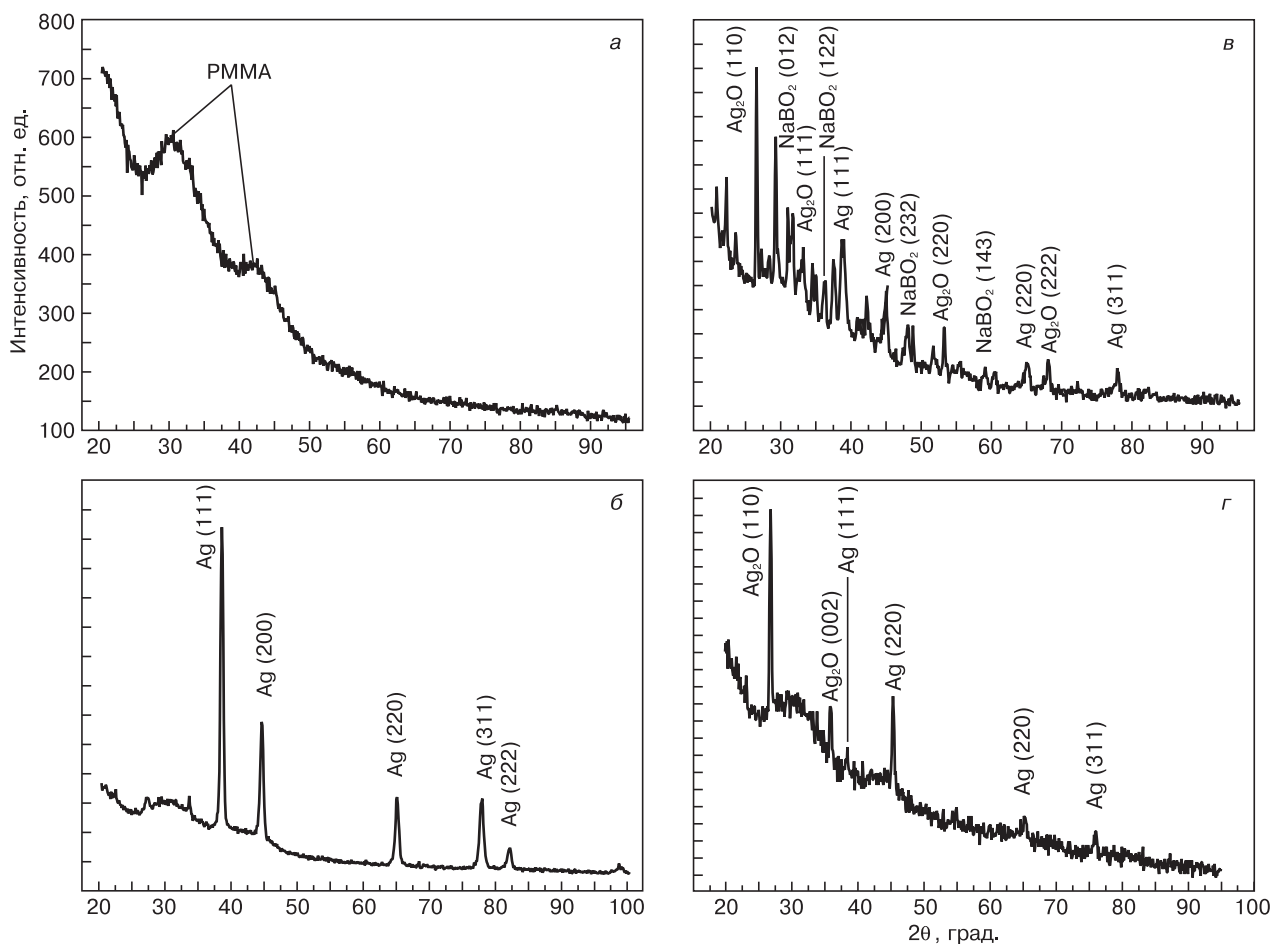


Рис. 1. Дифрактограммы ПММА:

а — чистого; б — ПММА + Ag, полученный по реакции (1); в — ПММА + Ag, полученный по реакции (2); г — ПММА + Ag (10 % (масс.)), полученный по реакции (3)

$2\theta = 30$ и 42°), соответствующих фазе ПММА, которые находятся в рентгеноаморфной области. Однако в полимерном нанокompозите пики имеют меньшую ширину, что связано, по-видимому, с изменением структуры полимера (увеличение доли кристалличности). Кроме того, выявлено наличие фазы серебра в образцах (при углах $2\theta = 38, 45, 65$ и 78°). Также было установлено присутствие небольшого количества оксида серебра. Это может быть объяснено тем, что при температуре синтеза (100°C) часть прекурсора (аммиачного раствора серебра) распадается до соответствующего оксида, но процесс можно контролировать: введение избытка восстановителя (борогидрида натрия) позволяет восстановить Ag_2O до чистого серебра. В то же время было установлено, что использование в качестве восстановителя гидрата гидразина позволяет получить серебро без присутствия фазы оксида серебра. К тому же побочные продукты процесса восстановления серебра (N_2 , NH_3 и пары воды) легко удаляются из реактора, благодаря чему становится возможным получение наночастиц чистого серебра. В первом случае (восстановитель — гидрат гидразина) наблюдаются рефлексy, соответствующие хорошо окристаллизованному металлическому серебру (см. рис. 1, б). Во втором и третьем случае установлено наличие фазы оксида серебра и

побочных продуктов восстановления бората натрия NaBO_2 и хинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, которые оказывают влияние на физико-химические свойства нанокompозита в целом (см. рис. 1, в и г).

На рис. 2 приведены результаты исследования образцов нанокompозитов с помощью ПЭМ (см. рис. 2, а) и распределения частиц по размерам для образцов ПММА + Ag (10 % (масс.)) (см. рис. 2, б). Как видно из рис. 2, а, на светло-сером фоне молекул полимерной матрицы хорошо видны более темные сферические наночастицы металла Ag. Обработка результатов дала возможность представить распределение наночастиц по размерам и определить средний размер частиц, который составил 15 ± 2 нм.

Для массовой доли полимера в растворе, равной 0,15, и концентрации серебра в матрице ПММА до 10 % (масс.) получена зависимость кинематической вязкости от концентрации серебра в матрице (см. рис. 3). С ростом концентрации серебра вязкость раствора полимерного нанокompозита растет. В соответствии с теорией Юнга—Лапласа, краевой угол определяется конкуренцией двух сил, действующих на линии трехфазного контакта. При наличии серебра в капле полимерного раствора растет сила поверхностного натяжения жидкости, следовательно, растет кинематическая вязкость такого раствора. Так,

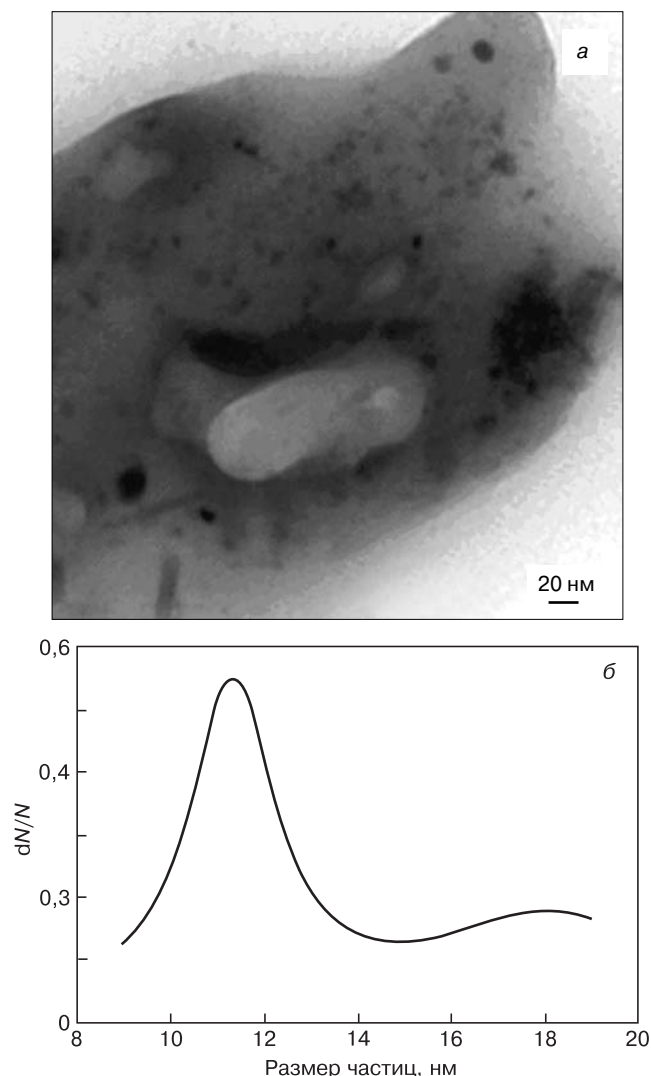


Рис. 2. ПЭМ-изображение (а) и распределение частиц по размерам для образца ПММА + Ag (10 %) (б)

при изменении концентрации до 15 % (вес.) вязкость возросла более чем в три раза (от 25 до 80 сСт).

Зависимость угла смачивания от концентрации серебра в матрице представлена на рис. 4. Таким образом, для двух значений вязкости полимерного раствора 18 и 30 сСт при изменении концентрации наночастиц серебра в матрице полимера от 1 до 10 % (масс.) угол смачивания изменяется от 7 до 20°. Согласно гипотезе П. де Жена, смачиваемость жидкости с подложкой определяется поляризуемостью жидкости и подложки (см. соотношение (6)). При $\alpha_l/\alpha_s \rightarrow 1$ имеет место полная смачиваемость покрытия с подложкой, а при $\alpha_l/\alpha_s \rightarrow 0$, наоборот, — несмачиваемость. Как уже говорилось выше, нанокompозитное полимерное покрытие из ПММА с наночастицами серебра наносили на стеклянные подложки. Значения поляризуемости молекул для ПММА (органическое стекло) и кварцевого стекла подложки близки по величине. Их отношение мало меняется в пределах 0,9—0,98. Экспериментально полученные данные зависимости угла смачивания покрытия на стеклянных подложках от concentra-

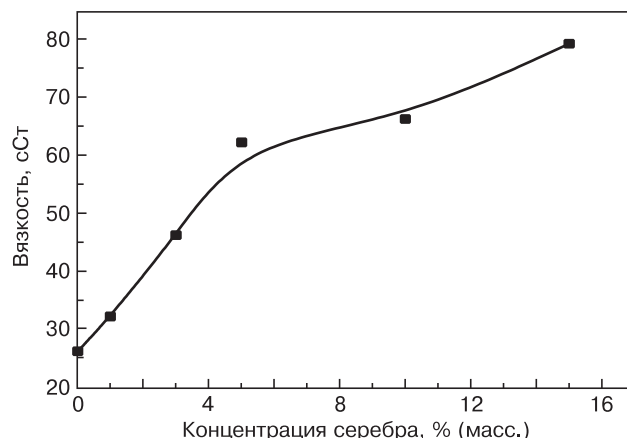


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости жидкого покрытия из полимерного нанокompозита Ag-ПММА от концентрации серебра

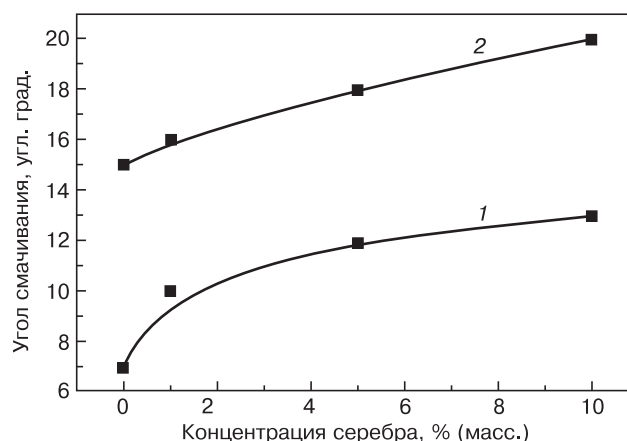


Рис. 4. Зависимость углов смачивания жидкого покрытия из полимерного нанокompозита Ag-ПММА от массовой концентрации серебра для различных значений вязкости: 1 — 18 сСт; 2 — 30 сСт

ции наночастиц серебра в ПММА хорошо сопоставимы с теоретическими оценками.

Функциональная схема получения толсто пленочного нанокompозитного просветляющего покрытия и схема технологической операции нанесения толсто пленочного нанокompозитного просветляющего покрытия на твердотельную подложку показаны на рис. 5 и 6 соответственно. Установленные базовые технологические параметры, обеспечивающие качество толстых пленок, сведены в табл. 2. Время, в течение которого совершается технологическая операция «нанесение», постоянно и установлено для площади подстилающей поверхности размером не более $100 \times 120 \times 1,0 \text{ мм}^3$. Установлен качественный показатель растекаемости жидкой нанокompозиции на поверхности подложки в зависимости от угла смачивания. Так, для углов смачивания не более 30° смачивание отличное, при углах не более 40° — хорошее, более 55° — плохое.

Заключение

Показано, что проведенный теоретический анализ создания толсто пленочных покрытий и раз-

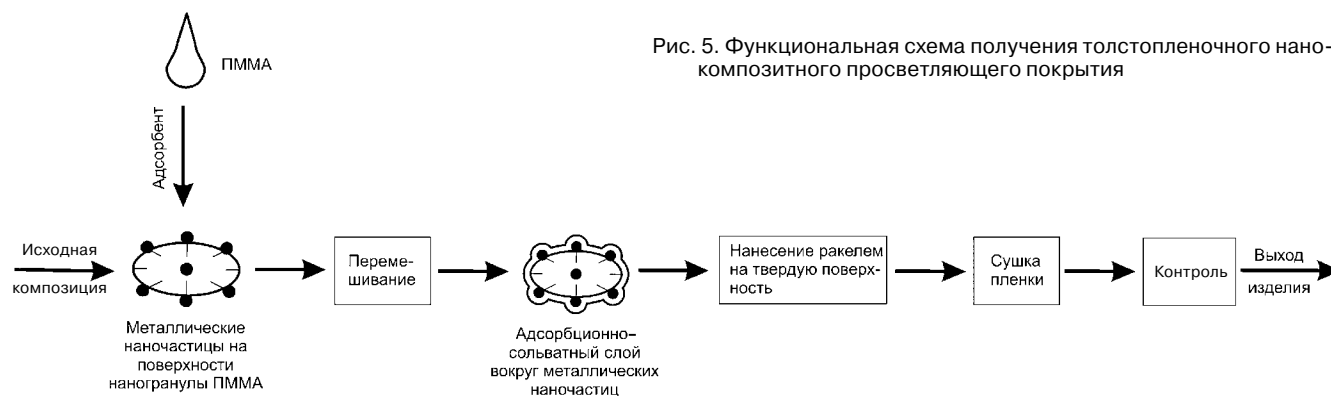


Таблица 2

Технологические параметры жидкофазного процесса нанесения толстых пленок на стеклянную подложку

Ширина зазора, 10^{-3} м	Искусственный вес ракеля, Н/м ²	Время технологической операции, с	Площадь подложки, 10^{-5} , м ²	Скорость движения ракеля, 10^{-3} м/с	Искусственная сила, Н	Погрешность измерений, %
0,5	$6,6 \cdot 10^2$	0,026	144	15	0,96	0,5
0,45	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,026	144	15	0,55	0,5

работанная технология создания и нанесения жидкофазных полимерных нанокомпозитных покрытий на основе наночастиц серебра в матрице ПММА на разные подложки позволяют создавать покрытия с требуемой вязкостью и адгезионной способностью. При нанесении композитных покрытий была решена задача определения оптимальных рабочих параметров действия известного инструмента ракеля, в частности: ширина зазора, давление, время и другие параметры совершения технологической операции. Получены образцы покрытий, которые демонстрируют правильность выбора существующих классических физико-математических представлений.

Установлено, что использование в качестве восстановителя гидрата гидразина позволяет получить серебро без присутствия фазы оксида серебра

Показана возможность получения композитов на основе полимерных матриц из ПММА, содержащих наночастицы серебра со средним размером 15 ± 2 нм, в выбранном интервале концентрации от 2 до 20 % (масс.)

Для массовой доли полимера в растворе, равной 0,15, и концентрации серебра в матрице ПММА 10 % (масс.) получена зависимость кинематической вязкости от концентрации серебра в матрице. Установлено, что при изменении концентрации серебра в ПММА от 1 до 15 % (масс.) вязкость возросла более чем в 3 раза (от 25 до 80 сСт)

Для вязких растворов (18 и 30 сСт) полимера с ПММА с наночастицами серебра с концентрацией до 15 % (масс.) получены зависимости угла смачиваемости от концентрации наночастиц в матрице. При изменении концентрации серебра в матрице полимера от 1 до 10 % (масс.) угол смачивания изменяется от 7 до 20°.

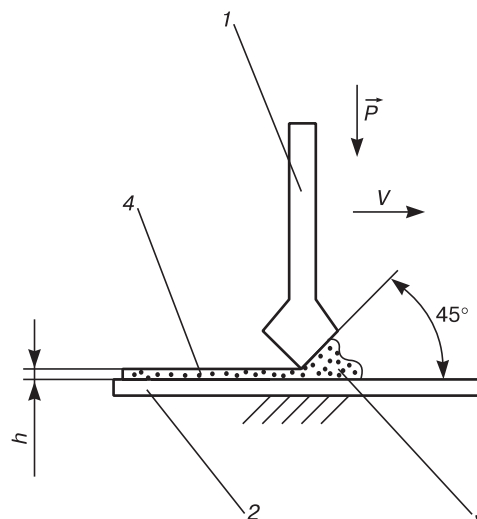


Рис. 6. Схема технологической операции нанесения толсто-пленочного нанокомпозитного просветляющего покрытия на твердотельную подложку: 1 — ракель; 2 — подложка; 3 — вязкая композиция; 4 — покрытие; h — ширина зазора

Определены параметры, от которых зависит качество вязких полимерных нанокомпозитных покрытий на основе ПММА и наночастиц серебра на стеклянные подложки: растекаемость, толщина, отсутствие отслоения пленки от подложки, отсутствие рисок и царапин, адгезия покрытия не хуже 50 кгс/см^2 , оптическая плотность не хуже 0,05.

Библиографический список

1. Топфер, М. Микроэлектроника толстых пленок / М. Топфер. — М.: Мир, 1973. — 350 с.
2. Хаммер, Д. Технология толсто пленочных гибридных интегральных схем / Д. Хаммер, Д. Ж. Биггерс. — М.: Мир, 1975. — 363 с.
3. Гадомский, О. Н. Эффект оптического просветления нанокристаллического монослоя и границы раздела двух сред / О. Н. Гадомский, А. С. Шалин // ЖЭТФ. — 2007. — Т. 132, № 4(10). — С. 870—884.

4. Гадомский, О. Н. Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами / О. Н. Гадомский, К. К. Алтунин, Н. М. Ушаков // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90, вып. 4. – С. 273–278.

5. де Жен, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Жен. – М.: Мир, 1982. – 368 с

6. Flory, P. Principles of polymer chemistry / P. Flory – Ithaca (N. Y.): Cornell Univ. Press., 1971. – Ch. XII.

7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

Работа проведена благодаря финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 2.1.1/575) и РФФИ (грант № 11-08-00351).

УДК 621.315.592

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЙ–УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ВОЛЬФРАМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–200 °С

© 2012 г. И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, М. Д. Малинкович, И. В. Щемеров, О. В. Торопова, Ю. Н. Пархоменко
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучены температурные зависимости удельной электропроводности (УЭС) кремний–углеродных пленок с наноразмерными включениями вольфрама. Контактным методом измерена электропроводность образцов в интервале температур 20–200 °С. Показано, что у пленок с УЭС 0,03–15 Ом · см при комнатной температуре электропроводность растет с повышением температуры и имеет две компоненты — термоактивационную и постоянную, предположительно туннельного характера. Доля туннельной компоненты возрастает от 40 до 80 % с увеличением содержания вольфрама в пленке, энергия активации при этом падает от 0,1 до 0,06 эВ.

Ключевые слова: кремний–углеродные пленки, удельная электропроводность, наноконкомпозиты, энергия активации.

Введение

Структуры, представляющие собой случайно или упорядоченно расположенные проводящие частицы или области (гранулы) в диэлектрической матрице, в течение ряда лет были объектом значительного числа исследований благодаря наличию ряда свойств, представляющих практический интерес. В частности, за счет внедрения в матрицу металлов в значительной концентрации возможно управление электропроводностью в широком диапазоне, вплоть до 10 порядков [1–3]. Кроме того, такие материалы интересны как модельные физические объекты.

К числу гранулированных материалов, содержащих частицы на основе металлической фазы нанометровых размеров, относятся тонкие пленки на основе кремний–углеродной матрицы, синтезированные в комбинированном процессе, включающем одновременное осаждение на подложке вещества матрицы и металла [3–5]. В качестве матрицы используют полифенилметилсилоксан, что позволяет отнести такие пленки к классу кремний–углеродных материалов.

Электрофизические свойства гранулированных материалов, в том числе кремний–углеродных пленок (**КУП**), достаточно подробно исследованы при низких — от жидкого гелия до близких к комнатным — температурах [2, 6]. Было установлено, что температурная зависимость таких объектов удовлетворительно описывается моделью Мотта для прыжковой проводимости аморфных материалов [7] и законом $\rho \sim \exp[-(C/T)^{1/2}]$.

Вместе с тем механизм электропроводности КУП при температурах выше комнатной до настоящего времени недостаточно изучен. В работе [3] было показано, что с увеличением концентрации металла в матрице, задаваемой параметрами роста пленок, характер температурной зависимости электропроводности меняется от активационного до металлического, однако модель электропроводности не была предложена.

Цель работы — определение возможного механизма электропроводности КУП, содержащих в матрице частицы нанопазы на основе металла, при температурах выше комнатной.

Образцы и методы исследования

Образцы КУП были синтезированы на подложке ситалла по технологии, описанной в работе [3]. Толщина пленок составляла 1 мкм, в качестве металлической добавки использовали вольфрам в разных концентрациях.

Температурную зависимость электропроводности в диапазоне от 20 до 200 °С измеряли на автоматизированной установке, собранной на базе микроконтроллера фирмы «Фрактал» МСХ52-3 в режиме постоянного тока ($j \sim 0,1$ мкА/см², $E < 5$ В/см). Температуру регистрировали хромель–алюмелиевой термопарой. Для оценки погрешности измерения сопротивления в интервале температур 20–200 °С были проведены измерения промышленного терморезистора HEL-701-102BAB-B00 (Platinum RTDs) с известной температурной зависимостью электропроводности. Отклонение измеренного сопротивления от паспортного значения сопротивления терморезистора при фиксированной температуре во всем интервале измерений не превышало 0,4 %, что лежит в пределах допустимой погрешности измерений терморезистора.

Образцы представляли собой полоски шириной 4 мм и длиной 40 мм. Были измерены 3 серии образцов с удельным электросопротивлением (ρ) при комнатной температуре от 0,04 до 16 Ом·см. Средние значения параметров образцов приведены в таблице, температурные зависимости УЭС — на рис. 1. В каждой серии измерено не менее трех образцов. Режимы выращивания образцов каждой серии были одинаковы, т. е. содержание металла — фиксированным.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, сопротивление образцов во всех сериях падает с ростом температуры. На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости образца 2 в координатах $\ln \sigma$ от $1/T$ и $(1/T)^{0,25}$ соответственно. Отсутствие линеаризации в указанных координатах показывает, что электропроводность имеет не только термоактивационную компоненту. По-видимому, наряду с термоактивационной составляющей электропроводности присутствует температурно независимая туннельная компонента, поскольку при высоких концентрациях металла расстояние между частицами составляет единицы нанометров, и электропроводность образцов может быть представлена в виде

$$\sigma = A e^{\frac{-E_{\text{акт}}}{kT}} + T. \quad (1)$$

В таблице приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов на базе программы OKTAVE значения параметров уравнения (1). На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) и данным таблицы температурные зави-

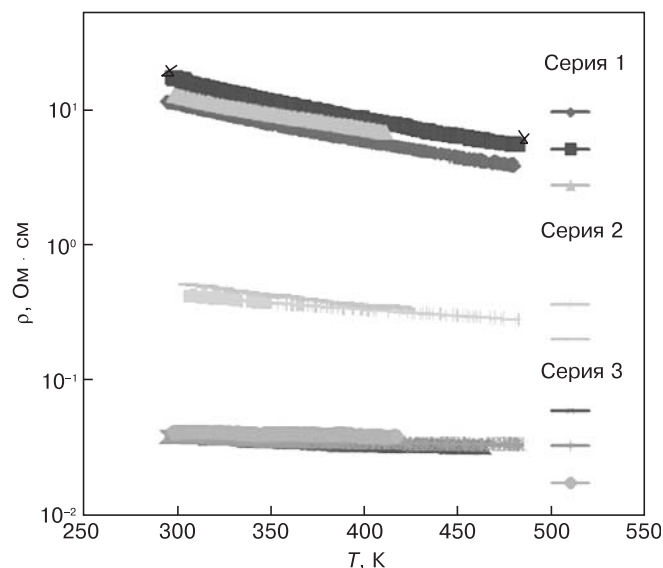


Рис. 1. Температурные зависимости УЭС ρ образцов КУП

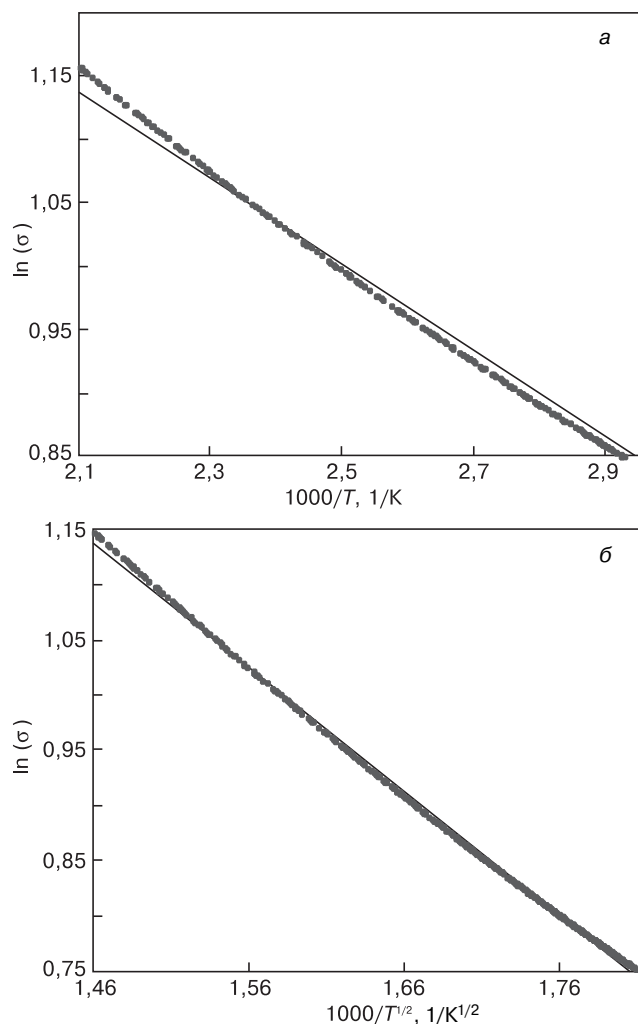


Рис. 2. К оценке линеаризации температурной зависимости электропроводности образцов нанокompозитных КУП образца 2:

а — активационный механизм электропроводности;
б — прыжковая проводимость по Мотту

симости образца 2. Во всем интервале температур измерения экспериментальные и расчетные зависимости совпадают.

**Значения параметров образцов КУП
с различным содержанием металлической фазы**

№ се- рии	УЭС при 300 К, Ом · см	A, (Ом · см) ⁻¹	E _{акт} , эВ	T, (Ом · см) ⁻¹	T _a , (Ом · см) ⁻¹	X, %	r, нм
1	14 ± 2	2,64	0,1	0,031	0,040	43	1,8
2	0,5 ± 0,1	8,98	0,07	1,32	0,68	66	2,8
3	0,04 ± 0,01	53,2	0,06	20,0	5,0	80	3

Обозначения: A — предэкспотенциальная константа; E_{акт} — энергия активации, эВ; T — туннельная составляющая электропроводности при температуре 300 К; T_a — термоактивационная составляющая электропроводности при 300 К, (Ом · см)⁻¹; X — доля туннельной компоненты электропроводности при 300 К, %; r — средний радиус наночастиц металла, нм.

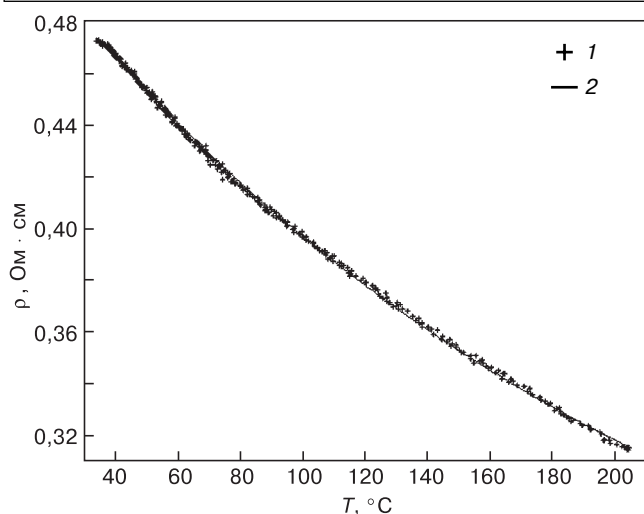


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) температурной зависимости УЭС КУП образца № 2

Если предположить, что энергия активации проводимости в первом приближении определяется энергией отрыва электрона от металлического включения сферической формы радиуса r , энергию активации можно оценить по формуле

$$E_{\text{акт}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; $\epsilon = 4$ — относительная диэлектрическая проницаемость кремний-углеродной матрицы; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Расчетные значения радиуса металлических включений в матрицу КУП приведены в таблице, они составляют 2—3 нм, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии [8].

Доля туннельной компоненты электропроводности образцов с увеличением их УЭС при комнатной температуре закономерно уменьшается от 80 % в образцах с высокой электропроводностью до 40 % с

низкой (см. таблицу). Это соответствует представлению о том, что с уменьшением электропроводности увеличивается среднее расстояние между наночастицами на основе металла.

Заключение

На основе результатов анализа температурной зависимости электропроводности КУП с наноразмерными включениями вольфрама в интервале 20—200 °С установлено, что электропроводность этих материалов в широком интервале содержания наноразмерных металлических включений при температурах выше комнатной не описывается моделью Мотта. Наиболее

точно полученные экспериментальные зависимости аппроксимируются соотношением, содержащим две компоненты — термоактивационную и туннельную.

Обнаружено, что при увеличении УЭС (300 К) от 0,04 до 14 Ом · см туннельная компонента тока уменьшается от 80 до 43 %, что может быть связано с уменьшением среднего расстояния между наночастицами вольфрама. Одновременно повышается энергия активации прыжковой проводимости от 0,06 до 0,1 эВ, что может быть объяснено увеличением среднего размера частиц нанопазы на основе металла.

Библиографический список.

1. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie // Adv. Phys. — 1975. — V. 24. — P. 407—461.
2. Гантмахер, В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. — М.: Физматлит, 2005.
3. Пархоменко, Ю. Н. Технология получения, структура и свойства металлосодержащих нанокмполитов с кремний-углеродной матрицей / Ю. Н. Пархоменко, М. Д. Малинкович, Е. А. Скрылева, М. Л. Шупегин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2005. — № 3. — С. 12—16.
4. Малинкович, М. Д. Структура поверхности нанокмполитов на основе кремний-углеродной матрицы, выявленная методами сканирующей зондовой микроскопии / М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Д. С. Поляков, М. Л. Шупегин // Там же. — 2010. — № 3. — С. 41—45.
5. Канаева, Е. С. Исследование поверхности кремний-углеродных пленок с нанометровыми включениями на основе хрома и тантала методами сканирующей зондовой микроскопии / Е. С. Канаева, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, М. Л. Шупегин // Там же. — 2011. — № 3. — С. 45—47.
6. Божко, А. Д. Электронный транспорт в пленках аморфных металл-углеродных нанокмполитов / А. Д. Божко, Е. А. Катаева, Т. Такаги // Вестн. Московск. ун-та. Сер. 3: Физика. Астрономия. — 2007. — № 4. — С. 26—30.
7. Мотт, Д. Электронные процессы в некристаллических веществах / Д. Мотт, Н. Мотт, Э. М. Дэвис — М.: Мир, 1974. — 472 с.
8. Бублик, В. Т. Структура композитов с кремний-углеродной матрицей, содержащих нанопазу на основе металла / В. Т. Бублик, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Н. Ю. Табачкова, М. Л. Шупегин // XXII Росс. конф. по электрон. микроскопии (РКЭМ-2008). — Черноголовка, 2008. — С. 94.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».

УДК 620.22–022.532 А

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТА FeNi_3/C , ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ИК–НАГРЕВЕ

© 2012 г. Л. В. Кожитов¹, А. В. Костинова¹, В. В. Козлов², В. А. Тарала³¹ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,³ФГБОУ ВПО «Северо–Кавказский государственный технический университет»

Методами комбинационного рассеяния света (КРС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА) исследованы структурные особенности нанокompозита FeNi_3/C , синтезируемого из раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /полиакрилонитрил (ПАН)/диметилформамид (ДМФА) с концентрацией $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 5, 10, 20$ и 25% (масс.) при ИК–нагреве. Установлено, что с ростом температуры ИК–нагрева от 500 до 700°C размер наночастиц FeNi_3 увеличивается приблизительно от 15 до 60 нм ; при ИК–нагреве образуются аморфные микрокристаллическая и нанокристаллическая графитоподобные углеродные фазы (гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$ на спектре РФА), которые характеризуются более интенсивной D–полосой ($\nu = 1340\div 1358\text{ см}^{-1}$) по сравнению с G–полосой ($\nu = 1560\div 1596\text{ см}^{-1}$) на спектре КРС; результаты анализа с помощью методов СЭМ и КРС (G–пик, $\nu = 1596\text{ см}^{-1}$) нанокompозитов FeNi_3/C свидетельствуют о возможности образования графеновых структур при 600 и 700°C ; пик в области 1120 см^{-1} и высокая интенсивность спектра КРС в области $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$ указывают на образование промежуточных продуктов деструкции полимера на границе наночастиц FeNi_3 .

Ключевые слова: металл–углеродный нанокompозит, структурообразование, углеродная матрица, инфракрасный нагрев, наночастицы пермаллоя, полиакрилонитрил, комбинационное рассеяния света.

Введение

Синергетический эффект ИК–нагрева полимеров лежит в основе эффективного метода синтеза нанокompозитов FeNi_3/C , так как позволяет повысить скорость химических превращений и сократить время термообработки [1]. Ранее [2, 3] был предложен новый способ синтеза нанокompозита FeNi_3/C при ИК–нагреве композита $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /полиакрилонитрил (ПАН). С помощью методов рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) подтвержден синтез наночастиц FeNi_3 размером приблизительно от 10 до 60 нм [2, 3].

В присутствии FeCl_3 из механизма структурирования ПАН при ИК–нагреве исключается полностью стадия циклизации нитрильных групп. Исследования с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС) пленок ПАН, карбонизованных под действием ИК–нагрева, установили полосы поглощения при значениях волнового числа $\nu = 1584$ и 1355 см^{-1} , которые показывают наличие графитоподобной структуры и фазы с разупорядоченной структурой соответственно [4]. Металлы Fe и Ni играют роль катализаторов превращений в ПАН при ИК–нагреве и способствуют образованию разнообразных углеродных форм (нанотрубки, углеродные волокна, углеродный нанокристаллический материал) [5, 6]. В настоящее время отсутствуют данные о влиянии условий синтеза (концентрации Fe (C_{Fe}) и Ni (C_{Ni}), температура) при ИК–

нагреве на структуру нанокompозита FeNi_3/C . Получение FeNi_3 в виде наночастиц открывает новые возможности в создании эффективных электромагнитных экранов и позволяет комбинировать поглощающие свойства углеродной матрицы и наночастиц FeNi_3 [7, 8]. Поэтому необходимо изучить особенности процессов структурирования в нанокompозите FeNi_3/C при ИК–нагреве.

Ниже рассмотрены результаты исследования методами КРС, СЭМ и РФА структурных особенностей нанокompозита FeNi_3/C , синтезированного из раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/диметилформамид (ДМФА) с различными концентрациями железа и никеля при ИК–нагреве.

Экспериментальная часть

Для синтеза нанокompозита FeNi_3/C был приготовлен раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПАН/диметилформамид (ДМФА). ПАН ($M = (10\div 12) \cdot 10^4$) был получен по методике, предложенной в работе [1]. С помощью центрифуги наносили пленки раствора на кварцевые подложки, которые подвергали ИК–нагреву при 600 и 700°C в течение 15 мин при давлении $P = 10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ на установке «Фотон» [2]. Были изготовлены композиты с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 5, 10, 20$ и 25% (масс.). Для анализа методом РФА образцы композита в виде порошка были приготовлены при $80, 500$ и 700°C способом, описанным в работе [9].

Структуру нанокompозитов FeNi_3/C изучали методом КРС на

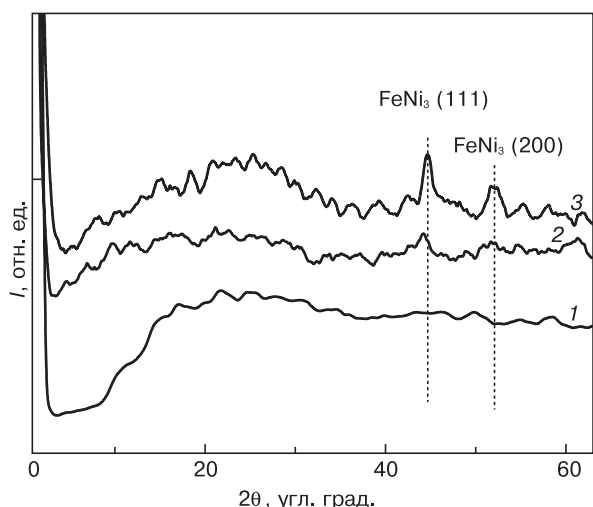


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (масс.) после термообработки при разных температурах T , °C: 1 — 80; 2 — 500; 3 — 700

спектрометре Renishaw Invia Raman microscope, оснащенный Ar^+ -лазером ($\lambda = 514,4$ нм). В диапазоне $100\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ спектрометр обеспечивает разрешение $1,5\text{ см}^{-1}$.

Поверхность нанокompозитов $FeNi_3/C$ анализировали методом СЭМ на микроскопах Quanta 3D FEG и REM-106И при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Исследования образцов методом РФА проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5 с модернизированной коллимацией при CuK_α -излучении. Размер наночастиц рассчитывали по формуле Дебая—Шерера [9].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены рентгеновские дифрактограммы и СЭМ-изображения нанокompозита $FeNi_3/C$, синтезированного из композита $FeCl_3 \cdot 6H_2O/NiCl_2 \cdot 6H_2O/ПАН$. При ИК-нагреве восстанавливаются ионы Me (металла) до атомов Me , образующих наночастицы $FeNi_3$ в полимерной матрице, в результате деструкции полимера и выделения H_2 и CO [2].

Рентгеновские дифрактограммы композита с $C_{Fe} = C_{Ni} = 10\%$ (масс.) после сушки при 80 °C и ИК-нагрева при 500 и 700 °C имеют гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$, отвечающее за образование аморфной фазы (см. рис. 1). Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что введение солей Fe и Ni приводит к структурным превращениям матрицы уже при 80 °C (см. рис. 1, кривая 1). Это может быть связано как с каталитическим действием солей Fe и Ni , так и с возможностью комплексообразования Me с нитрильными группами полимера. Образование комплексов уменьшает внутри- и межмолекулярное диполь—диполь взаимодействия нитрильных групп полимера и обеспечивает большую подвижность макромолекул при ИК-нагреве [4]. Подвижность

водородного атома у третичного углерода облегчает миграцию его к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует образованию цикла, сопровождающегося миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $C=N$. При этом уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и одновременно образуются другие аморфные углеродные фазы (промежуточная фаза, графитоподобная фаза, полинафтенная фаза, фазы неизвестного строения), которые выявлены на рентгеновских дифрактограммах в виде гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$ (см. рис. 1) [10].

Образование различных углеродных фаз в нанокompозите $FeNi_3/C$ при ИК-нагреве подтверждается методом КРС, спектр которого имеет полосы ($\nu = 1596, 1560\text{—}1580, 1340\text{—}1358, 1430\text{—}1480, 1200,$

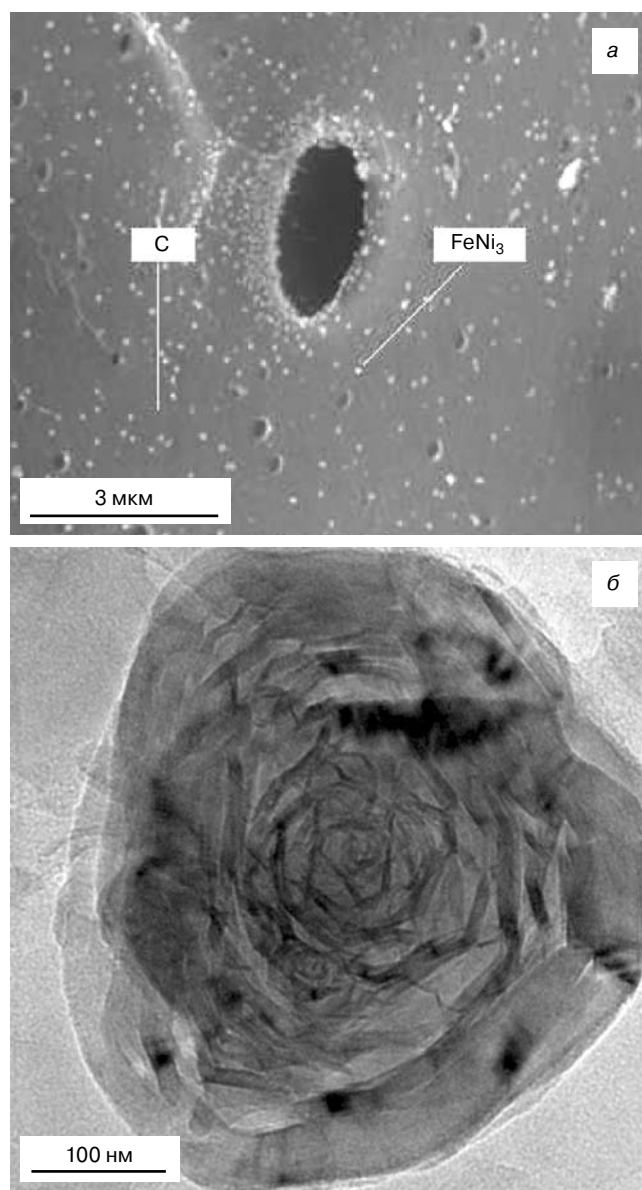


Рис. 2. СЭМ-изображения нанокompозита $FeNi_3/C$ с $C_{Fe} = C_{Ni} = 5\%$ (масс.) после ИК-нагрева при 700 (а) и 600 (б) °C

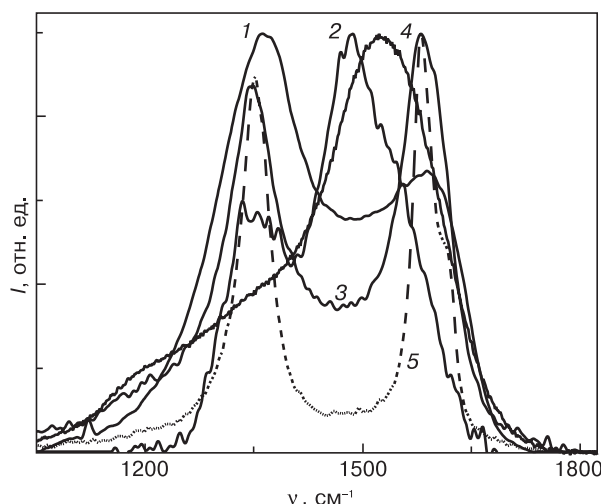


Рис. 3. Спектры КРС нанокompозита FeNi_3/C с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 10\%$ (масс.), полученного при 600°C (1) и спектры различных углеродных форм (2–5): 1 — FeNi_3/C с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 10\%$ (масс.), полученный при 600°C ; 2 — нанокристаллический алмаз; 3 — нанокристаллический графит; 4 — алмазоподобный углерод; 5 — поликристаллический графит

$1300, 1140, 1120\text{ см}^{-1}$), соответствующие углеродным фазам (рис. 3 и 4).

Расчеты показали, что с ростом температуры ИК-нагрева от 500 до 700°C увеличивается размер наночастиц FeNi_3 примерно от 15 до 60 нм (см. рис. 1). Увеличение размера наночастиц Me объясняется лимитированием механизма их синтеза стадией диффузии отвода продуктов реакции [11].

Активная деструкция в процессе ИК-нагрева полимера в присутствии солей Fe и Ni сопровождается выделением H_2 , CO , CO_2 , NH_3 , H_2O , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$ [9, 11], и образуется пористая структура углеродной матрицы (см. рис. 2, а). Наличие пор может быть вызвано присутствием наночастиц FeNi_3 , обладающих каталитическими свойствами при деструкции полимера и способствующих образованию промежуточных продуктов реакции [5, 6]. Этот вывод подтверждается методом КРС. На спектрах КРС нанокompозита FeNi_3/C имеется пик в области 1120 см^{-1} и высокая интенсивность комбинационного рассеяния в области $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$, указывающие на высокую вероятность присутствия разнообразных макромолекул, содержащих атомы углерода с sp^2 -типом гибридизации (см. рис. 3, кривая 1). Вероятно, полосы в диапазоне $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$ в паре с пиком при 1140 см^{-1} соответствуют трансполиацетилену, образующемуся на границе раздела нанокристаллитов FeNi_3 [12, 13]. Исследования образцов, синтезированных при 600 и 700°C , показали (см. рис. 4), что с увеличением C_{Me} относительная интенсивность полос спектра КРС (в области $1430\text{—}1480\text{ см}^{-1}$) возрастает. Следовательно, предположение, что полосы в данной области обусловлены макромолекулами, содержащими атомы углерода с sp^2 -типом гибридизации и расположенными на границе наночастиц FeNi_3 , получает дополнительное подтверждение.

Анализ спектров КРС пленок нанокристаллического алмаза, нанокристаллического графита, аморфного алмазоподобного углерода и поликристаллического графита (см. рис. 3, кривые 2—5 соответственно) позволил сделать предположение, что структура углеродной матрицы нанокompозита FeNi_3/C представляет собой смесь аморфных и графитоподобных углеродных фаз с более интенсивной D-полосой ($\nu = 1340+1358\text{ см}^{-1}$) по сравнению с G-полосой ($\nu = 1560+1580\text{ см}^{-1}$) (см. рис. 3, кривая 1).

Полоса в области $1560\text{—}1580\text{ см}^{-1}$ получила название G-пик. Этот пик присутствует в монокристаллическом графите и соответствует продольным колебаниям C—C -связей углерода с sp^2 -типом гибридизации. При разупорядочении кристаллической структуры графита происходит уширение этого пика. Для графеновых структур и нанотрубок углерода положение G-пика смещено в область 1600 см^{-1} . Принимая во внимание, что G-пик в исследуемых образцах расположен в области 1596 см^{-1} , можно предположить, что в структуре нанокompозитов FeNi_3/C , полученных при 600 и 700°C , присутствуют образования в виде графеновых структур [14], наблюдаемых с помощью метода СЭМ (см. рис. 2, б).

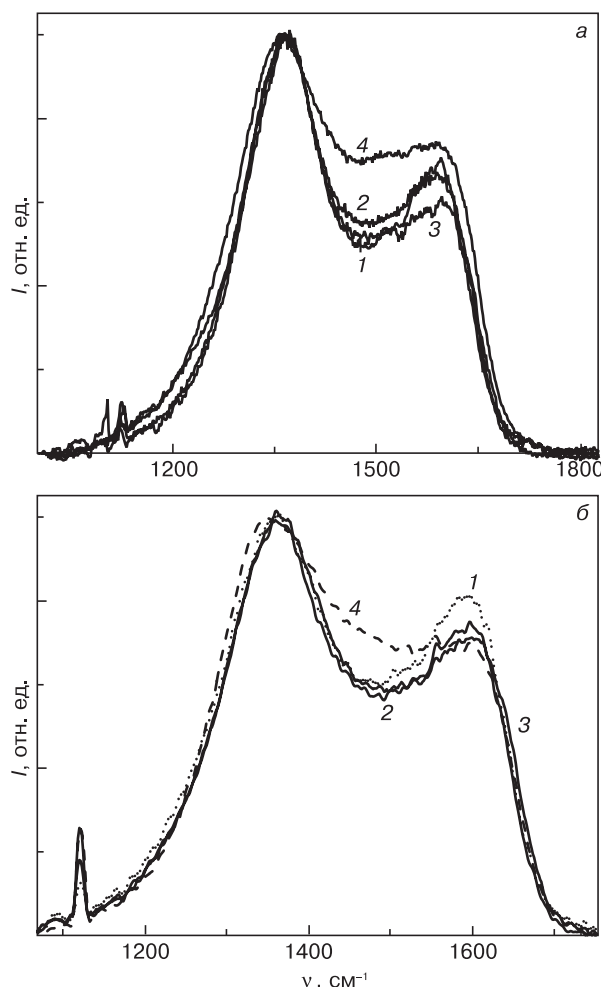


Рис. 4. Спектры КРС нанокompозитов FeNi_3/C , синтезированных при 600 (а) и 700 (б) $^\circ\text{C}$ с разной $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}}$, % (масс.): 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 25

В области $1340\text{--}1358\text{ см}^{-1}$ присутствует D-пик, который соответствует поликристаллическому графиту. По мере уменьшения размеров кристаллитов положение максимума смещается в область меньших значений волновых чисел [15]. На спектре КРС (см. рис. 3, кривая 1) нанокompозита FeNi_3/C положение максимума D-пики соответствует значению $\nu = 1358\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие в матрице исследуемых образцов микрокристаллов графитоподобной фазы; а увеличенная ширина полосы 1358 см^{-1} — на присутствие нанокристаллических образований графитоподобной фазы.

Заключение

Установлено, что в нанокompозите FeNi_3/C , синтезированном из раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ПАН}/\text{ДМФА}$ с $C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ni}} = 5, 10, 20, 25\%$ (масс.) с ростом температуры ИК-нагрева от 500 до $700\text{ }^\circ\text{C}$ увеличивается размер наночастиц FeNi_3 приблизительно от 15 до 60 нм . При ИК-нагреве образуются аморфные, микрокристаллическая и нанокристаллическая графитоподобные углеродные фазы (гало при $2\theta \approx 8\div 32^\circ$ на рентгеновских дифрактограммах), которые характеризуются более интенсивной D-полосой ($\nu = 1340\div 1358\text{ см}^{-1}$) по сравнению с G-полосой ($\nu = 1560\div 1596\text{ см}^{-1}$). Результаты анализа с помощью методов СЭМ и КРС (G-пик, $\nu = 1596\text{ см}^{-1}$) нанокompозитов FeNi_3/C говорят о возможности образования графеновых структур при 600 и $700\text{ }^\circ\text{C}$. Пик в области волнового числа 1120 см^{-1} и высокая интенсивность спектра КРС в области $1430\text{--}1480\text{ см}^{-1}$ указывают на образование промежуточных продуктов деструкции полимера на границе наночастиц FeNi_3 .

Библиографический список

1. Кожитов, Л. В. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л. В. Кожитов, В. Г. Косушкин, В. В. Крапунин, Ю. Н. Пархоменко – М.: МИСиС, 2007. – 544 с.
2. Кожитов, Л. В. Синтез нанокompозита FeNi_3/C из системы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{полиакрилонитрил}$ при помощи нагрева инфракрасным излучением / Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов, В. И. Хурса // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2011. – № 3. – С. 48–52.
- 3 Пат. заявка № 2011123750. Способ получения нанокompозита $\text{FeNi}_3/\text{пиролизированный полиакрилонитрил}$ / Л. В. Кожитов, А. В. Костикова, В. В. Козлов; 14.06.2011.
4. Земцов, Л. М. Химические превращения полиакрилонитрила под действием некогерентного инфракрасного излучения / Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева // ВМС. А. – 1994. – № 36. – С. 919–923.
5. Новакова, А. А. Углеродные наноструктуры, полученные на $\text{Fe}\text{--}\text{Ni}$ катализаторе / А. А. Новакова, Т. Ю. Киселева, Ю. В. Ильина, Б. П. Тарасов, В. Е. Муродян // Internat. Sci. J. for Alternative Energy and Ecology. – 2004. – № 3(11). – С. 37–43.
6. Kozlov, V. V. Nanocomposites based on carbon nanotubes and $\text{Cu}(\text{Ni})$ nanoparticles / V. V. Kozlov, G. P. Karpacheva, Yu. M. Koroлев // XI Internat. Conf. «Hydrogenmaterials science and chemistry of carbon nanomaterials» (ICHMS'2009). – Киев: АНУ, 2009. – Р. 724–725.
7. Liu, X. G. Enhanced natural resonance and attenuation properties in superparamagnetic graphite-coated FeNi_3 nanocapsules / X. G. Liu, Z. Q. Ou, Z. Han, Z. G. Xie, Z. D. Zhang // Appl. Phys. – 2009. – V. 42. – P. 1–5.
8. Li, X. G. Preparation and magnetic properties of ultrafine particles of $\text{Fe}\text{--}\text{Ni}$ / X. G. Li, A. Chiba, S. Takahashi // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 1997. – V. 170. – P. 339–345.
9. Новоторцев, В. М. Образование летучего карбонила меди при получении медных наночастиц в гетерогенной системе гидрат ацетата меди – полиакрилонитрил под действием ИК-излучения / В. М. Новоторцев, В. В. Козлов, Р. С. Борисов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева, Л. В. Кожитов // Журн. неорг. химии. – 2010. – Т. 55, № 5. – С. 808–811.
10. Козлов, В. В. Структурные превращения композита на основе полиакрилонитрила и фуллерена C_{60} под воздействием ИК-излучения / В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41, № 5. – С. 836–840.
11. Kozhitov, L. V. Novel metal-carbon nanocomposites and carbon nanocrystalline material obtained under IR heating of polymers / L. V. Kozhitov, V. V. Kozlov // IX Internat. scientific conf. «Solid state chemistry: monocrystals, nanomaterials, and nanotechnologies». – Kislovodsk; Stavropol: NCSTU, 2009. – P. 41–55.
12. May, P. W. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond CVD: experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size / P. W. May, M. N. R. Ashfold // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101. – P. 053115.
13. Lee, Y.-C. Prenucleation techniques for enhancing nucleation density and adhesion of low temperature deposited ultra-nanocrystalline diamond / Y.-C. Lee, S.-J. Lin, C.-Y. Lin, M.-C. Yip, W. Fang, I.-N. Lin // Diamond and related materials. – 2006. – V. 15, N 11–12. – P. 2046–2050.
14. Kuilla, T. Recent advances in grapheme based polymer composites / T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee // Progress in Polymer Science. – 2010. – V. 35. – P. 1350–1375.
15. Ramammurti, R. Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films / R. Ramammurti, V. Shanov, R. N. Singh, S. Mamedov, P. Boolchand // J. Vacuum Sci. and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. – 2009. – V. 24, N 2. – P. 179–189.

* * *

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

УДК 621.315.592

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕПЛА В СТРУКТУРАХ ИМПУЛЬСНЫХ СИЛОВЫХ ПРИБОРОВ ВБЛИЗИ ПЛОСКОСТЕЙ СПАЯ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН В ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ «СТОЛБЫ»*

© 2011 г. А. Л. Глазов¹, В. А. Козлов², О. Корольков³, К. Л. Муратиков¹¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,²НПО «ФИД-Техника»,³Таллиннский технический университет, Эстония

Разработан метод лазерной термоволновой диагностики процессов теплопереноса в межсоединениях полупроводниковых диодных структур высоковольтных импульсных ключей-размыкателей, собранных по технологии «столбов». Предложена теоретическая модель процессов распространения тепловых волн в подобных структурах с учетом технологических особенностей подготовки поверхностей полупроводниковых элементов, слоев спайки или сварки. Показано, что лазерные термоволновые методы позволяют диагностировать качество теплофизических контактов между элементами ключей-размыкателей при различных технологиях их соединений.

Ключевые слова: контактный теплоперенос, спаянные или сварные соединения, лазерная термоволновая диагностика, высоковольтные полупроводниковые переключатели.

Введение

Работа современных силовых полупроводниковых приборов при переходах между своими стабильными состояниями сопровождается выделением значительных тепловых мощностей. Для мощных полупроводниковых приборов плотность тепловыделения в рабочих областях достигает настолько высоких значений, что тепловые эффекты и режимы охлаждения часто становятся определяющими факторами, ограничивающими дальнейший прогресс в области улучшения основных характеристик таких приборов [1]. В связи с этим вопросы изучения тепловых процессов, а также разработки методов их диагностики становятся одной из первостепенных задач физики и техники силовых полупроводниковых приборов.

Некоторые типы полупроводниковых силовых приборов требуют особенно тщательного подбора технологических и конструктивных решений в вопросе отвода тепла. К приборам такого типа в первую очередь следует отнести импульсные высоковольтные полупроводнико-

вые ключи-размыкатели на основе специальных диодных структур [2—4]. Конструктивно такие твердотельные ключи-размыкатели представляют собой сборки из последовательно соединенных диодных элементов, количество которых в сборке может составлять несколько десятков штук. Следует отметить, что отвод тепла от дискретных полупроводниковых структур внутри таких сборок осуществляется, как правило, последовательно через все внутренние диодные элементы столба к одной или обеим крайним поверхностям сборки, где тепло рассеивается с помощью теплоотводящих устройств-радиаторов.

Очевидно, что используемые для сборки столбов материалы и сама технология изготовления соединений между диодными структурами в существенной мере определяют тепловой режим работы, как дискретных полупроводниковых структур, так и всего ключа-размыкателя в целом. Поскольку подобные приборы используют для коммутации больших мощностей (с плотностью более 1 МВт/см³) за сверхмалое время (порядка 1 нс), то особенно

* Работа написана по материалам доклада, представленного на VIII Международной конференции «Кремний-2011».

важную роль в них играют динамические процессы теплопереноса. При этом для предотвращения локальных перегревов также большое значение имеет однородность этих процессов по площади и объему полупроводниковых кристаллов. Именно локальные динамические тепловые режимы для импульсных силовых приборов часто определяют их предельные коммутационные возможности и надежность. Важность и необходимость осуществления контроля локальных динамических условий распространения тепла в современных силовых импульсных полупроводниковых приборах требует разработки новых методов их тестирования, так как стандартные методики измерений интегральных и стационарных тепловых характеристик сборок силовых приборов абсолютно не отвечают новым требованиям по контролю динамики отвода тепла от кристаллов таких приборов.

Методика оценки теплофизических свойств контактных соединений

Ниже рассмотрены результаты разработки одного из возможных методов решения задач подобного рода. Оценку качества динамических теплопроводящих свойств контактов между отдельными элементами многоэлементных силовых полупроводниковых ключей проводили с помощью лазерной термоволновой фотодетекционной (ФД) методики. В этой методике модулированное во времени и сфокусированное на торцевую поверхность исследуемого объекта (сборки диодных структур) излучение лазера накачки, сильно поглощающееся материалом объекта, использовали для локального возбуждения тепловых волн с заданной частотой. Регистрацию генерируемых тепловых волн осуществляли по отклонению пучка зондирующего лазера тепловой линзой, формирующейся в воздушной среде вблизи поверхности объекта при возбуждении в нем тепловых волн. Подобный подход авторы ранее с успехом использовали для регистрации нестационарных

теплофизических процессов в полупроводниках и керамиках [5—7].

На рис. 1 представлена схема измерений с геометрией расположения основных областей исследуемого образца и пучка лазера накачки, генерирующего тепловые волны. В рассматриваемой методике наличие теплового сопротивления у контакта между отдельными элементами полупроводниковых ключей способствует существенному увеличению ФД-сигнала по мере приближения пучка накачивающего лазера к контакту со стороны любой из полупроводниковых областей.

Описание образцов и характеристик экспериментальной установки

Исследовали две группы образцов, собранных в столбы с использованием различных технологий соединения пластин. Для первой группы приборов сборку осуществляли с помощью стандартной пайки шлифованных или полированных диодных структур, для второй — путем сплавления или диффузионной сварки полированных диодных структур через тонкие слои алюминия. Пластины диодных структур шлифовали «свободным» абразивом (зернами SiC) с размером зерна основной фракции 14 мкм, а их полировку — химико-механическим способом с использованием суспензии аэросила.

Приборы первой группы спаивали припоем ПОС 63 (сплав олова и свинца) при температуре 200—210 °С. Перед пайкой на пластинах формировали омические контакты путем химического осаждения никеля на поверхность диодных структур и его вжигания в кремний в вакууме при температуре 650—660 °С. Технология формирования никелевых контактов к полированным и шлифованным пластинам диодных структур была одинаковой.

Перед сплавлением диодных структур в столбы для образцов второй группы на чистые полированные поверхности готовых приборов сначала напыляли слой алюминия толщиной 7—8 мкм, после чего их складывали в стопку-столб и под давлением примерно 10^2 кПа сплавляли друг с другом в вакууме при температуре ~700 °С. Диффузионную сварку полированных диодных пластин осуществляли через алюминиевую фольгу толщиной 30 мкм в вакууме под давлением примерно 10^5 кПа при температуре ~500 °С.

Для оценки качества теплопередачи контактом исследовали характер изменения ФД-сигнала по мере приближения зоны генерации тепловых волн к контакту со стороны одной из полупроводниковых областей. В качестве лазера накачки использовали аргоновый лазер ЛГН-503 с длиной волны $\lambda = 0,514$ мкм, излучение которого сильно поглощалось в кремнии, поэтому генерация тепловых волн в нем носила чисто поверхностный характер. Излучение лазера накачки модулировали с частотой 1 кГц

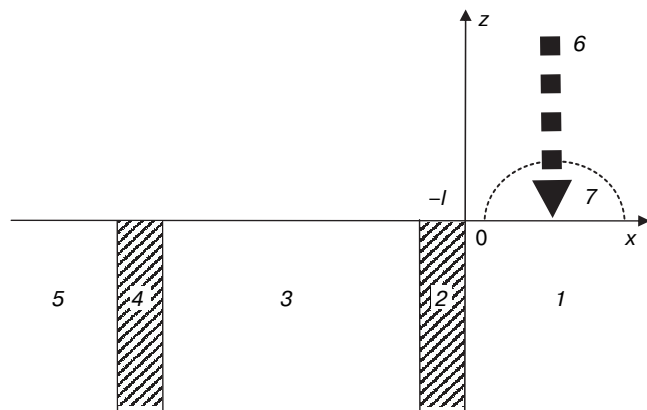


Рис. 1. Геометрия расположения образца и возбуждающего лазерного излучения:
1, 3, 5 — полупроводниковые области ключа-размыкателя; 2, 4 — зоны спайки; 6 — пучок возбуждающего лазерного излучения; 7 — тепловая линза

и фокусировали на поверхность образца в пятно диаметром 2 мкм. Для зондирования использовали пучок He—Ne—лазера Meles Griot 05—LHP—151. Его излучение фокусировали в область тепловой линзы над поверхностью образца. При этом радиус пучка в этой области составлял ~15 мкм. ФД-сигнал образовывался в результате изменения направления распространения пучка зондирующего лазера после тепловой линзы («мираж» эффект), которое приводило к изменению положения его центра на координатно-чувствительном фотоприемнике и образованию соответствующего электрического сигнала.

Теоретическая модель

Для количественной оценки теплофизических свойств контактов авторами была разработана теоретическая модель, учитывающая наличие слоя металла между полупроводниковыми элементами. Качество теплопроводящих свойств контактов, выполненных по различным технологиям, оценивали путем сравнения измеренных и расчетных характеристик ФД-сигналов. С учетом того, что возбуждение тепловых волн осуществляли лазерным источником с гармоническим законом изменения во времени, т. е. зависимость температуры от времени имела форму $T_j(x, y, z, t) = T_j(x, y, z, \omega)e^{i\omega t}$, процессы теплопроводности в областях 1, 2 и 3 (см. рис. 1) описывали с помощью уравнений

$$\Delta T_j - \frac{i\omega}{\kappa_j} T_j = -\frac{Q_j(x, y, z, \omega)}{K_j}, \quad (1)$$

где $Q_j(x, y, z, \omega)$ — источник тепла, возбуждающий тепловые волны в области j ; κ_j и K_j — теплопроводности материала области j соответственно.

Уравнение (1) решали с учетом граничных условий на границе раздела исследуемого объекта с воздушной средой (см. рис. 1, плоскость $z = 0$), а также на поверхностях контакта полупроводника со слоем припоя. Они включали в себя равенство температур и тепловых потоков на всех указанных границах. При этом имели в виду, что в данной работе в ФД-экспериментах использовали только переменную составляющую температуры с частотой 1 кГц. Поскольку установлено, что при частоте более 10^2 Гц число Био существенно меньше единицы для образцов из большинства материалов [8], то расчет характеристик тепловых волн в образце проводили без учета конвективного отвода тепла в воздушную среду. Таким образом, процесс генерации тепловых волн в исследуемой структуре можно рассматривать при следующих граничных условиях для тепловых потоков

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial T_3}{\partial z} \right|_{z=0} = 0;$$

$$K_1 \left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=0} = K_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial x} \right|_{x=0}; \quad K_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial x} \right|_{x=-l} = K_1 \left. \frac{\partial T_3}{\partial x} \right|_{x=-l}, \quad (2)$$

где $T_1(x, y, z, \omega)$, $T_2(x, y, z, \omega)$ и $T_3(x, y, z, \omega)$ — нестационарные распределения температуры в первой области полупроводника, припое и третьей области полупроводника соответственно; K_1, K_2 — теплопроводности полупроводникового материала и припоя; l — толщина слоя припоя.

При определении ФД-сигнала эффекты воздействия тепловой линзы вдоль направления распространения пучка зондирующего лазера суммируются [5—7]. На рис. 1 это направление совпадает с осью Y , перпендикулярной к плоскости рисунка. При регистрации ФД-сигнала по отклонению пучка зондирующего лазера тепловой линзой в направлении, перпендикулярном к поверхности образца, он пропорционален усредненному по y градиенту температуры воздуха. Поэтому, если для температуры газовой среды ввести обозначение $T_g(x, y, z, \omega)$, то ФД-сигнал оказывается пропорциональным градиенту $\partial \bar{T}_g(x, z, \omega)/\partial z$ (здесь введено обозначение

$$\bar{T}_g(x, z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dy T_g(x, y, z, \omega)).$$

В силу равенства температур на границе раздела образца и воздушной среды, например, в зоне расположения его полупроводниковой области справедливо соотношение $T_g(x, y, z, \omega)|_{z=0} = T_1(x, y, z, \omega)|_{z=0}$. Последнее равенство позволяет найти ФД-сигнал от области 1 с помощью

$$\text{выражения } \bar{T}_g(x, z, \omega) = \bar{T}_1(x, z=0, \omega) \exp\left(-\sqrt{\frac{i\omega}{\kappa_g}} z\right) \quad (\text{где}$$

κ_g — температуропроводность воздуха) при условии, что известно распределение температуры на поверхности образца.

Приведенные соображения по определению ФД-сигнала позволяют свести рассматриваемую задачу для гармонической тепловой волны к двумерному случаю. Методика решения подобных двумерных задач при контакте двух материалов была предложена в работах [9, 10]. При этом определяют Фурье-компоненты температур $\tilde{T}_j(x, y, k_z, \omega) = \int dz e^{ik_z z} T_j(x, y, z, \omega)$. Ниже результаты работ [9, 10] были обобщены на случай наличия промежуточного слоя между двумя контактирующими областями (слоя припоя). Сами распределения температур $T_j(x, y, z, \omega)$ и ФД-сигнал восстанавливали по Фурье-образам соответствующих температур численными методами с помощью быстрого преобразования Фурье.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально процессы теплопереноса в диодных столбах исследовали путем перемещения образца вдоль координаты x (см. рис. 1) при фиксированном положении пучков лазеров накачки и

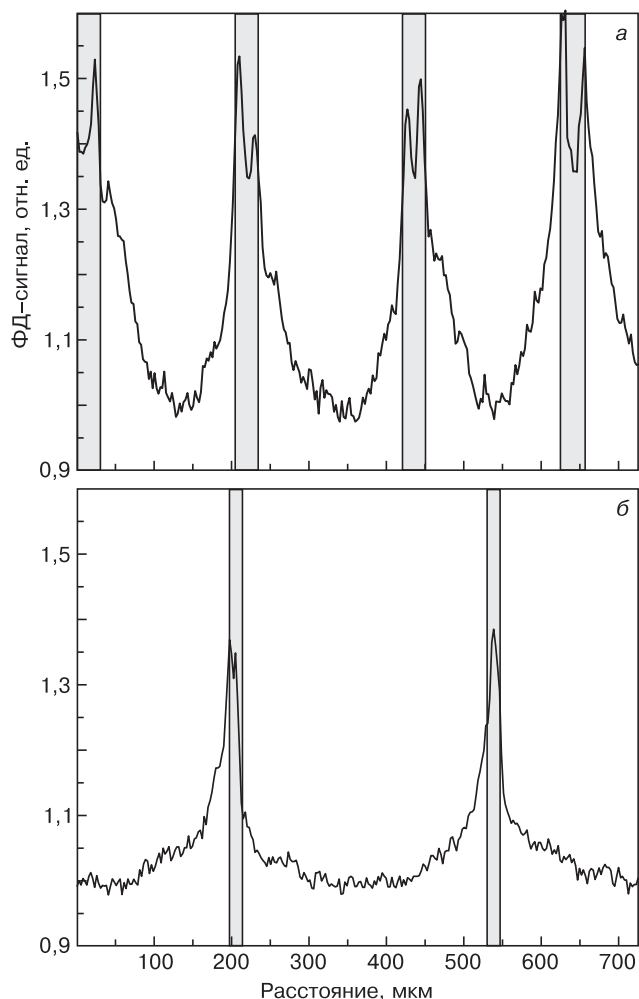


Рис. 2. Характер изменения амплитуды ФД-сигнала при перемещении зоны возбуждения тепловых волн вдоль поверхности диодного ключа: а — спайка шлифованных кремниевых поверхностей; б — спайка полированных поверхностей. Частота тепловых волн 1 кГц. Не заштрихованные участки соответствуют областям кремния, заштрихованные — зонам припоя

считывания. При этом изменялось расстояние между центром возбуждения тепловых волн на поверхности образца и расположением зоны спайки. Изменение характера теплоотвода от образца регистрировали по соответствующему изменению ФД-сигнала. На рис. 2 приведены результаты подобных экспериментов для образцов первой группы, собранных пайкой. Из рис. 2 видно, что ФД-сигнал по мере приближения к зоне спайки заметно увеличивается, причем это увеличение проявляется значительно сильнее для диодных столбов из «шлифованных» пластин. Подобное поведение ФД-сигнала указывает на разное качество теплоотвода из полупроводниковых структур с различной обработкой их поверхностей: существенно худший теплоотвод имеют пластины в диодных столбах со шлифованными поверхностями пластин по сравнению с полированными.

На рис. 3 приведены результаты более детального исследования характера изменения ФД-сигнала в диодных столбах по мере приближения области

возбуждения тепловых волн в кремнии к границе зоны спайки. На рис. 3 приведены также результаты теоретических расчетов характера изменения ФД-сигнала по изложенной методике по мере изменения расстояния между центром пучка возбуждающего лазера и зоной спайки. В расчетах теплопроводность кремния принимали равной $1,5 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$. Толщину областей спайки в структурах со шлифованными поверхностями находили в диапазоне 35—40 мкм, а с полированными поверхностями 15—20 мкм. Их толщину определяли оптическим методом. Единственным параметром, варьировавшимся в ходе расчетов, являлась теплопроводность слоя спая. При этом наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических результатов для ФД-сигналов при спайке шлифованных поверхностей достигали при эффективном значении коэффициента теплопроводности

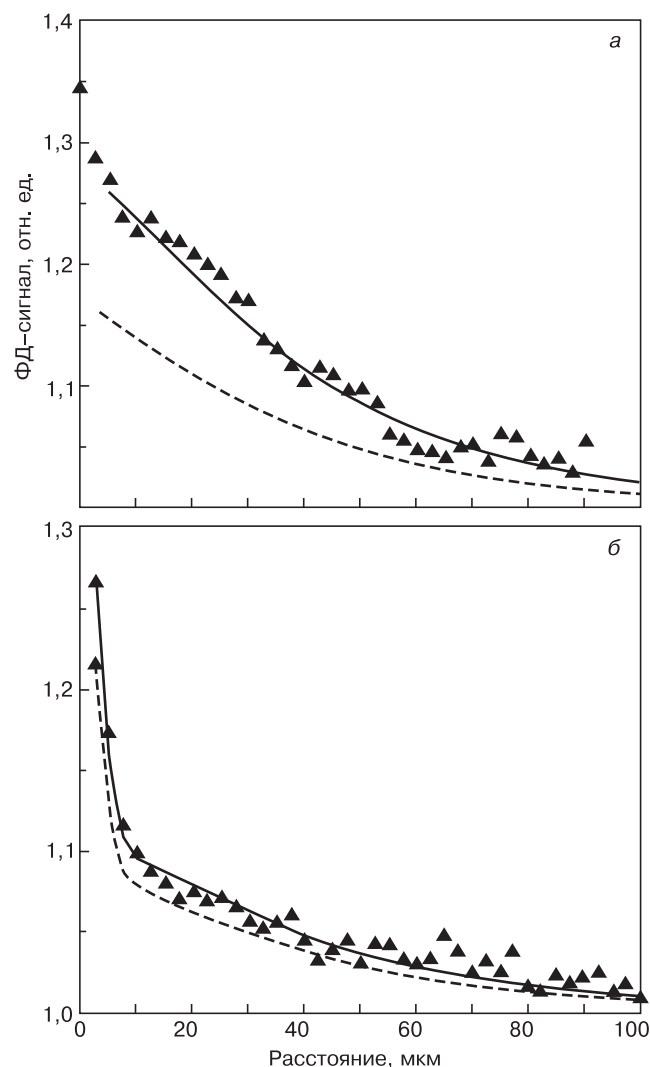


Рис. 3. Поведение амплитуды ФД-сигнала от полупроводниковой области вблизи границы зоны спайки: а — спайка шлифованных кремниевых поверхностей; б — спайка полированных поверхностей. ▲ — эксперимент; сплошные линии — расчет, соответствующий значениям K_2 : а — $K_2 = 0,20 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$; б — $K_2 = 0,38 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$; штриховые линии — расчет, соответствующий объемному значению коэффициента теплопроводности припоя ПОС 63. Частота тепловых волн 1 кГц

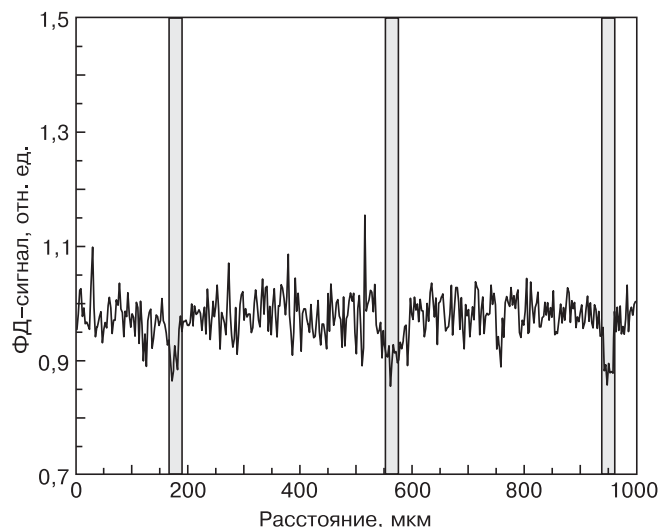


Рис. 4. Поведение амплитуды ФД-сигнала от полупроводниковой области вблизи границы зоны диффузионной сварки под давлением 10^5 кПа

слоя спайки $0,20 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$, а полированных — при $0,38 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$. Эти значения оказались несколько меньше объемного коэффициента теплопроводности припоя ПОС 63, составляющего $0,48 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot ^\circ\text{C})$, что можно объяснить сильным влиянием интерфейсов металл—полупроводник на общую теплопроводность спаиваемых при малых толщинах слоя припоя.

Из полученных результатов видно, что наилучшие теплофизические свойства контактов между отдельными элементами ключей для приборов первой группы могут быть достигнуты при спайке полированных полупроводниковых поверхностей. Однако даже в этом случае припой ПОС 63 при реальных толщинах контактов не обеспечивает идеальных теплофизических характеристик.

Что касается столбов из второй группы образцов, то для них практически не наблюдали какого-либо увеличения ФД-сигнала по мере приближения к зоне соединения полупроводниковых пластин через слои алюминия (рис. 4). Подобное поведение свидетельствует о практически идеальном характере теплоотвода через такие контакты. Вместе с тем в соответствии с полученными в работе результатами этот вывод можно считать справедливым только для

частот порядка 1 кГц. При более высоких частотах необходимо дополнительное исследование.

Заключение

Показано, что лазерные термоволновые методы обладают достаточно высокой чувствительностью к характеру динамических процессов теплоотвода в многоэлементных импульсных силовых приборах. Они позволяют качественно и количественно оценивать динамические теплоотводящие свойства контактов в таких приборах, изготовленных с применением различных технологий сборки. В связи с этим они могут быть использованы для решения задач по оптимизации теплофизических свойств мощных импульсных силовых приборов.

Библиографический список

1. Baliga, B. J. Fundamentals of power semiconductor devices / B. J. Baliga. — N.-Y.: Springer Sci., 2008. — 1072 p.
2. Efanov, V. M. Powerful semiconductor 80 kV nanosecond pulser / V. M. Efanov, A. F. Kardo-Sysoev, M. A. Larionov, I. G. Tshashnikov, P. M. Yarin, A. V. Kriklenko // Proc. of the 11-th. IEEE Int. Pulsed Power Conf. — Maryland (USA), 1997. — V. 2. — P. 985—987.
3. Любути, С. К. Высокочастотные импульсные генераторы на основе SOS-диодов с субнаносекундным временем обрыва тока / С. К. Любути, С. Н. Рукин, Б. Г. Словиковский, С. Н. Пыранов. // Приборы и техника эксперимента. — 2000. — Вып. 3. — С. 52—60.
4. Kozlov, V. A. New generation of drift step recovery diodes (DSRD) for subnanosecond switching and high repetition rate operation / V. A. Kozlov, I. A. Smirnova, S. A. Moryakova, A. F. Kardo-Sysoev. // Conf. Rec. of the 25-th. Int. Power Modulator Symp. — California (USA), 2002. — P. 441—444.
5. Glazov, A. L. Measurement of thermal parameters of solids by a modified photodeflection method / A. L. Glazov, K. L. Muratkov // Optical Eng. — 1997. — V. 36, N 2. — P. 358—362.
6. Глазов, А. Л. Определение теплофизических характеристик и параметров трещин в керамиках фотодефлекционным методом / А. Л. Глазов, К. Л. Муратиков // ЖТФ. — 2001. — Т. 71, Вып. 6. — С. 110—115.
7. Muratkov, K. L. Photothermal and photoacoustic measurement of thermal and thermoelastic properties of ceramics with residual stresses / K. L. Muratkov, A. L. Glazov, D. N. Rose, J. E. Dumar // High temperatures — High pressures. — 2001. — V. 33, N 3. — P. 285—292.
8. Torn, R. D. A generalized model of photothermal radiometry / R. D. Torn, E. P. O'Hara // J. Appl. Phys. — 1982. — V. 53, N 8. — P. 5392—5400.
9. Shendeleva, M. L. Thermal wave reflection and refraction at a plane interface: Two-dimensional geometry / M. L. Shendeleva // Phys. Rev. B. — 2002. — V. 65, N 13. — P. 134209—1—134209—8.
10. Shendeleva, M. L. Instantaneous line heat source near a plane interface / M. L. Shendeleva // J. Appl. Phys. — 2004. — V. 95, N 5. — P. 2839—2845.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-00664).

* * *

Алфавитный список авторов статей

Андреев Валерий Георгиевич — доктор техн. наук, профессор, Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал) Пензенского государственного университета, Пензенская обл., г. Кузнецк, ул. Маяковского, д. 57-а.

Анфимов Илья Михайлович — инженер I категории, ФГОУ ВПО «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: ilan@astelcom.ru.

Бублик Владимир Тимофеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Бузанов Олег Алексеевич — кандидат техн. наук, главный технолог, ОАО «Фомос-Материалс», 119049, г. Москва; ул. Буженинова, д. 16.

Быков Александр Сергеевич — ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Васильев Юрий Борисович — ведущий инженер управления главного технолога, ОАО «Интеграл», 220108, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Казинца И.П. д. 121А, e-mail: dzsto2@integral.by

Вереzub Наталья Анатольевна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, г. Москва, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, e-mail: verezub@ipmnet.ru

Воронин Андрей Игоревич — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Выговская Елена Ароновна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Глазов Алексей Леонидович — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

Гольдштейн Роберт Вениаминович — доктор физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН, заведующий лабораторией, Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, г. Москва, пр. Вернадского, д. 101, корп. 1, e-mail: goldst@ipmnet.ru

Ежлов Вадим Сергеевич — руководитель НПК-2, кандидат физ.-мат. наук, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: ezhlov@yandex.ru

Жуков Роман Николаевич — аспирант, инженер кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Игуменов Игорь Константинович — доктор хим. наук, зав. лаб., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН», 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, д. 3, e-mail: igumen@niic.nsc.ru

Канева Ирина Ивановна — кандидат техн. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Киселев Дмитрий Александрович — кандидат физ.-мат. наук, инженер кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: dm.kiselev@misiss.ru

Кобелева Светлана Петровна — кандидат физ.-мат. наук, доцент, ФГОУ ВПО «Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kob@misiss.ru.

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, кафедра Технологии материалов электроники, ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Козлов Владимир Алексеевич — кандидат физ.-мат. наук, руководитель отдела, НПО «ФИД-Техника», 195220, г. Санкт-Петербург, ул. Гжатская, д. 27.

Козлов Владимир Валентинович — доктор техн. наук, старший научный сотрудник, Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 117912, г. Москва, Ленинский просп., д. 29.

Козлова Нина Семеновна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kozlova_nina@mail.ru

Колчина Галина Петровна — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: milvidskaya.a@giredmet.ru

Корольков Олег — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Таллинский технический университет, 19086, Эстония, г. Таллинн, ул. Ехитайт, д. 5.

Кособудский Игорь Донатович — доктор хим. наук, профессор, Саратовский государственный технический университет, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, e-mail: idk_2001@rambler.

Костикова Анна В. — аспирант, кафедра Технологии материалов электроники, ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: kostikova89@mail.ru.

Костишин Владимир Григорьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Кузнецов Федор Андреевич — доктор хим. наук, советник РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН», 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, д. 3, e-mail: fk@niic.nsc.ru

Луканина Екатерина Викторовна — студент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: lukanina@misiss.ru

Малинкович Михаил Давыдович — кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: malinkovich@yandex.ru

Махвиладзе Тариэль Михайлович — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Физико-технологический институт РАН, 117218, г. Москва, Нахимовский просп., д. 36/1, e-mail: tarielmakh@mail.ru

Меженный Михаил Валерьевич — зав.отделом диагностики, Государственное научное учреждение «Институт химических проблем микроэлектроники», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1 e-mail: mvmezh@rambler.ru

Мильвидская Алла Георгиевна — кандидат техн. наук, зав. сектором, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: milvidskaya.a@giredmet.ru

Молодцова Елена Владимировна — кандидат техн. наук, ведущий научный сотрудник, ОАО «Гиредмет», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: milvidskaya.a@giredmet.ru

Морозова Наталья Борисовна — доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН», 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, д. 3, e-mail: mor@niic.nsc.ru

Музалев Павел Анатольевич — аспирант, Саратовский государственный технический университет, 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Муратов Кирилл Львович — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, e-mail: klm.holo@mail.ioffe.ru.

Николаев Алексей Николаевич — технолог, Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал) Пензенского государственного университета, Пензенская обл., г. Кузнецк, ул. Маяковского, д. 57-а.

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Подвигалкин Виталий Яковлевич — кандидат техн. наук, вед. инженер, Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая, д. 38, e-mail: nmu@bk.ru

Пономарев Владимир Федорович — руководитель проектной группы, ООО НПО «Кристалл», 141060, Московская область, г. Королев, ул. Станционная, д. 45–Б.

Просолович Владислав Савельевич — кандидат физ.-мат. наук, зав. лаб, Белорусский госуниверситет, лаборатория спектроскопии полупроводников, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, просп. Независимости, д. 4, e-mail: prosolovich@bsu.by

Простомолотов Анатолий Иванович — доктор техн. наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, 119526, г. Москва, просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, e-mail: prosto@ipmnet.ru

Резник Владимир Яковлевич — старший научный сотрудник, Государственное научное учреждение «Институт химических проблем микроэлектроники», 119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, e-mail: vjresnick@yandex.ru

Сарычев Михаил Евгеньевич — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Физико-технологический институт РАН, 117218, г. Москва, Нахимовский просп., д. 36/1, e-mail: sarych@yandex.ru

Симинел Никита Анатольевич — студент, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: siminel.n@gmail.com

Смирнова Тамара Павловна — доктор хим. наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН», 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, д. 3, e-mail: smirn@niic.nsc.ru

Табачкова Наталия Юрьевна — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Тарала Виталий Алексеевич — кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский государственный технический университет», 355029, г. Ставрополь, просп. Кулакова, д. 2, e-mail: Vitaly-tarala@yandex.ru

Торопова Ольга Владимировна — научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Ушаков Николай Михайлович — доктор физ.-мат. наук, зав. лаб., Саратовский филиал ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, 410019, г. Саратов, ул. Зеленая, д. 38, e-mail: nmu@bk.ru

Файнер Надежда Ильинична — кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН», 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, д. 3, e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

Читанов Денис Николаевич — аспирант, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

CONTENTS AND ABSTRACTS

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

V. S. Ezhlov, A. G. Milvidskaya, E. V. Molodtsova, G. P. Kolchina, M. V. Mezhenyay*, V. Ya. Resnick*, OAO Giredmet, *Institute for Chemical Problems of Microelectronics

INVESTIGATION ON THE PROPERTIES OF LARGE [100]-ORIENTED INSB SINGLE CRYSTALS GROWN BY CZOHRALSKI METHOD 13

Investigation on the properties of large [100]-oriented InSb single crystals grown by Czochralski method. The properties of undoped and heavily Te doped large single crystals of InSb grown by Czochralski method in the [100] direction and intended for use in IR photodetectors of new generation were studied. It was found that the non-uniformity in undoped crystals does not exceed 10–16%. The average dislocation density in this ingots was $7 \cdot 10^1 \text{ cm}^{-2}$ and their distribution along the diameter of (100)-oriented wafers was much more uniform than for the (211)-oriented wafers. We also studied the microstructure of heavily Te doped InSb crystals. It was established that the dislocation density in these crystals was below $1 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-2}$. Te doping producing the electron concentration higher than $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gave rise to the formation of high density of precipitates. The optical transmission of the samples with electron concentration $\sim 6,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ was found to be higher 40 % for the wavelength range of 3–5 μm .

Keywords: indium antimonide, monocrystal, Czochralski, defects, optical transmission, uniformity.

V. T. Bublik, A. I. Voronin, V. F. Ponomarev*, N. Yu. Tabachkova, National Research University «MISiS», *OOO NPO Kristall

CHANGING OF THE STRUCTURE OF THE CONTACT REGION OF THERMOELECTRIC MATERIALS ON THE BASIS OF BISMUTH TELLURIDE AT ELEVATED TEMPERATURES 17

Destruction of the thermoelectric material on the basis of bismuth telluride under high temperatures, which prevents the use of these materials for a direct conversion of thermal energy into electrical energy, are revealed. Mechanisms of the occurring process are proposed. It is shown that the industrial technology of spark cutting leads to appearance of the damaged layer, which facilitates the penetration of solder into the volume of the thermoelectric material in subsequent soldering of thermoelements.

Keywords: thermoelectric materials, bismuth telluride, structure.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

O. A. Buzanov*, N. S. Kozlova, N. A. Siminel, *OAO Fomos Materials, National Research University «MISiS»

LUMINESCENCE OF LANTHANUM–GALLIUM TANTALATE CRYSTALS 21

Lanthanum–Gallium Tantalate is regarded as a perspective material for active elements of lasers. In this regard, the study of luminescent properties of these crystals are actual. In this paper, results of the first obtained luminescent properties of LGT crystals grown in different atmospheres are provided. A significant effect of the growth atmosphere on luminescent characteristics of LGT crystals is revealed.

Keywords: langatate, lanthanum–gallium tantalate, luminescence, optical properties.

D. A. Kiselev, R. N. Zhukov, A. S. Bykov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko, National Research University «MISiS»

INITIATION OF POLARIZED STATE IN LITHIUM NIOBATE THIN FILMS SYNTHESIZED ON ISOLATED SILICON SUBSTRATES 25

In this work, an Atomic Force Microscope in the so-called Piezoresponse mode and Kelvin mode is used to image the grains, ferroelectric domains and surface potential in lithium niobate thin films. A RF magnetron sputter system was used to deposit LiNbO_3 thin films on (100)-oriented Si substrates with SiO_2 layer. Using the electric field from a biased conducting AFM tip, we show that possible to form and subsequently to visualize ferroelectric state. Also, we report surface charge retention on ferroelectric thin films by Kelvin probe microscope in comparison with the piezoresponse signal.

Keywords: thin films, Kelvin mode, Piezoresponse Force Microscopy, Niobate Lithium, surface potential.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

I. I. Kaneva, V. G. Kostishin, V. G. Andreev*, A. N. Nikolay*, E. V. Lukanina, D. N. Chitanov, National University of Science and Technology «MISiS», *The Kuznetsk Institute of information and control technology (branch of Penza state university)

MANAGEMENT OF THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF FERRITE BY MEANS OF TWO-PHASE SYNTHESIS 30

Two-phase influence on microstructure and property of ferrite of different purpose was investigated. It is shown that fine dispersed component doped at the second step (milling) effectively brakes growth of grains, promoting reception of dense, homogeneous, fine-grained ferrite materials. Thus such properties as initial magnetic permeability, mechanical strength essentially raise and magnetic losses decrease. Change of modes of baking allows to receive coarse-grained homogeneous materials.

Influence of two-phase synthesis on a microstructure and property nickel–zinc, manganese–zinc, lithium–titanic ferrite spinels is more below considered discussed.

Keywords: influence of two-phase synthesis, microstructure.

MODELING OF PROCESSES AND MATERIALS

R. V. Goldstein, T. M. Makhviladze*, M. E. Sarychev*,
A. Yu. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, *Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences

MODELING AN INFLUENCE OF INTERNAL MECHANICAL STRESSES ON THE RATE OF GROWTH OF OXYGEN PRECIPITATES IN SILICON 37

In the work an approach to modeling the influence of mechanical stresses generated in a silicon matrix by an oxygen precipitate (SiO_2) on the rates of the main processes determining the precipitation kinetics. The time dependences of the sizes of a spherical precipitate and the number of oxygen atoms inside it has been obtained and analyzed with the stress factor taken into account.

Keywords: precipitate, mechanical stresses, diffusion, reaction rate.

Yu. B. Vasiliev¹, N. A. Verezub², M. V. Mezheniy³, V. S. Prosolovitch⁴, A. I. Prostomolotov², V. Ya. Reznik³,
¹QAO Integral, Belarus, ²A. Yu. Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, ³Institute for Chemical Problems of Microelectronics, ⁴Belarusian State University

PECULIARITIES OF A DEFECT GENERATION DURING A HEAT TREATMENT OF LARGE DIAMETER DISLOCATION-FREE SILICON WAFERS WITH SPECIFIED DISTRIBUTION OF OXYGEN-CONTAINING GETTERING CENTRES 43

For this purpose the opportunities of perfect layer formation during RTA have been analyzed in dislocation-free silicon wafers. The RTA application is based on an opportunity of effective influence on a distribution of oxygen precipitate density on wafer thickness by means of control of vacancies and interstitial atoms distributions.

However the decision of this important task is connected with an occurrence of large local wafer stresses concentrated near fastening supports and a significant bend of large diameter Si wafers. Therefore in this project the mathematical modeling of three-dimension strain state and defect formation in large diameter Si wafer were investigated: the various ways of wafer fastening were analyzed and the opportunities of stresses reduction in Si wafers were determined.

For the description of RTA defect formation the mathematical model taking into account of diffusion–recombination processes of vacancies and interstitial Si atoms, and also formation of vacancy clusters have been applied. On the basis of this model the time thermal RTA parameters were determined: heating mode, hold time at the maximal temperature and cooling rate of wafer. They provide a formation of required perfect layer near wafer surface contained the corresponding vacancy concentration and cluster density on wafer thickness. The calculated results have been verified by authors of this project on test samples investigated by Light Microscopy (LM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Detailed LM and TEM researches of microdefect distributions and morphology have been carried out for the experimental Si wafers subjected to various RTA modes and multistage heat treatment in Belarusian plant «Integral».

Keywords: silicon, microdefect, mathematical modeling, getter, vacancy, interstitial atom.

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

V. Ya. Podvigalkin, P. A. Muzalev*, N. M. Ushakov,
I. D. Kosobudsky*, Kotelnikov SBIRE RAS, *Saratov State Techn. University

SINGULARITIES OF LIQUID-PHASE LAYING PROCESS OF POLYMERIC NANOCOMPOSITE THICK FILM COVERING ON SUBSTRATE 51

Singularities of liquid-phase laying process of polymeric nanocomposite thick film covering on any substrates has been discussed. Host interaction mechanisms of polymeric nanocomposite solutions on substrate surface have been compared on the basis of scaling. Experimental data and practical recommendations for successful processing behavior of different composite liquid-phase film laying on solid state substrates have been reported.

Keywords: covering, liquid-phase laying method, nanocomposite medium, polymer, blooming, photovoltaic conversion

I. M. Anfimov, S. P. Kobeleva, M. D. Malinkovich,
O. V. Toropova, Yu. N. Parkhomenko, National Research University «MISiS»

THE CONDUCTIVITY MECHANISM OF SILICON-CARBON COMPOSITES WITH NANO-SIZED W PARTICLE IN THE TEMPERATURE RANGE 20–200 °C 58

Temperature dependence of the resistivity of carbon–silicon 1 mkm film containing nanosize tungsten particles were investigated. Resistivity measurements were carried out by contact method in the temperature range 20–200 °C for films with resistivity at room temperature of about 0,03–15 Ohm·cm. Decreasing of the resistivity with temperature was observed. An activation and a tunnel mechanisms of conductivity were proposed. Tunnel fraction growths with tungsten content from 40 to 80% coincident with decrease of activation energy from 0,1 to 0,06 eV.

Keywords: silicon–carbon films, nanocomposite, conductivity, activation energy.

L. V. Kozitov¹, A. V. Kostikova¹, V. V. Kozlov², V. A. Tarala³,
¹National Research University «MISiS», ²A. V. Topchev Petrochemical Synthesis Institute, Russian Academy of Sciences, ³South Research Center, Russian Academy of Sciences

THE STRUCTURAL FEATURES OF A NANOCOMPOSITE FeNi₃/C OBTAINED UNDER AN IR HEATING 61

The structural features of a nanocomposite FeNi₃/C synthesized from a solution $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{polyacrylonitrile (PAN)}/\text{dimethyl formamide (DMF)}$ with $\text{CFe}=\text{CNi}=5; 10; 20; 25$ mas. % under an IR heating are studied by a combination scattering (CS), a scanning electron microscopy (SEM), and an X-ray phase analyses (XPA). It is determined that as the IR heating/polyacrylonitrile grows from 500 to 700 °C, the FeNi₃ nanoparticle size increases from about 15 to 60 nm; amorphous, microcrystalline, and nanocrystalline graphite-like carbon phases (the halo in the XPA spectrum at $2\theta \approx 8+32^\circ$) that are characterized by more intensive band D ($\nu = 1340+1358 \text{ cm}^{-1}$) than the band G ($\nu = 1560+1596 \text{ cm}^{-1}$) in the CS spectrum are formed; from the data of a SEM and a CS (the G peak, $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$), the possibility of the graphene structure generation is suggested at 600 and 700 °C; the peak in the area of 1120 cm^{-1} and the high intensity of the CS spectrum in the region of $1430–1480 \text{ cm}^{-1}$ reveal the formation of polymer–destruction intermediate products at the interface of nanoparticles FeNi₃.

Keywords: structural features of a nanocomposite, IR heating

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

A. L. Glazov¹, V. A. Kozlov², O. Korolkov³, K. L. Muratkov¹,
¹Ioffe Physical-Technical Institute of RAS, ²FID Technology Ltd., ³Tallinn Technical University, Estonia

ANALYSIS OF HEAT PROPAGATION PROCESSES IN STRUCTURES OF PULSE POWERFUL DEVICES NEAR PLANES OF SOLDER OF SILICON PLATES IN HIGH VOLTAGE STACKS 65

Processes of heat transfer through interfaces of semiconductor diode stack structures of high voltage pulse switchers are investigated by laser thermal wave methods. Theoretical model of thermal wave propagation in such structures is developed. It takes into account specific features of preparation of semiconductor element surfaces, layers of solder or bonding. It is shown that laser thermal wave methods can be applied to diagnostics of thermal contact quality between elements of opening switchers for various technologies of their assembling.

Keywords: contact heat transport, soldered or bonded contacts, laser thermal wave diagnostics, high voltage switchers.