

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 18

2'15

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



Учредитель:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2015. Т. 18, № 2(70).*

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

Издатель: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misis@inbox.ru.

*Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4,
тел.: (499) 236–76–17.*

Подписано в печать 12.10.2015.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 4702. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,5. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых ком-
муникаций (ПИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014),
предыдущее свидетельство
№ 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова
Корректор К. С. Чарчян
Набор А. В. Щемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор
ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,
д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Заместители главного редактора
ОСИПОВ Юрий Васильевич, канд. физ.-мат. наук, доц.,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, доц.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции
Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурина Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)
Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия)
Гуляев Ю. В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия)
Дашевский М. Я., проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Двуреченский А. В., проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Ковалев А. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Литовченко В. Г., акад. УК АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Манягин Ф. И., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Мордкович В. Н., д-р физ.-мат. наук, проф. (ИПТМ РАН, Черноголовка, Россия)
Наими Е. К., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Новоторцев В. М., акад. РАН (ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия)
Орликовский А. А., акад. РАН (ФТИАН, Москва, Россия)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристолья, Бристоль, Великобритания)
Васкес Л., проф., докт. физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)

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».

IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII

**MATERIALY
ELEKTRONNOI
TEKHNIKI**

Vol. 18
2'15



Founders:

National University of Science
and Technology «MISiS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2015, vol. 18, no. 2**

*The Magazine was founded in 1998
and is published once in 3 months.*

Address of correspondence:

National University of Science
and Technology «MISiS»,
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia
Tel./fax: +7(495)638-45-31,
e-mail: met.misis@inbox.ru.
http://met.misis.ru

The magazine

«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.
Materialy Elektronnoi Tekhniki =
Materials of Electronics Engineering»
is registered in Federal Service for Supervision
in the Sphere of Mass Communications
(PI number FS 77–59522 of 10.23.2014),
the previous certificate number 016108 from
15.05.1997.

Editor M. I. Voronova
Corrector K. S. Charchyan
Typesetting A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri Nikolaevich Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry
«Giredmet» JSC, Head of Department of the Material Science of Semiconductors
and Dielectrics at the MISiS

Deputy Editor-in-Chief

Yuri Vasil'evich Osipov, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Deputy Director of the College of New Materials and Nanotechnologies, Head of Department
of the Semiconductor Electronics and Semiconductor Physics at the MISiS

Vladimir Grigor'evich Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina Aleksandrovna Kosmynina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow, Russia
A. L. Aseev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Novosibirsk, Russia
V. T. Bublik, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
Yu. A. Chaplygin, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
Moscow, Russia
Yu. V. Gulyaev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
M. Ya. Dashevskii, Prof., Moscow, Russia
A. V. Dvurechenskii, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
Novosibirsk, Russia
A. G. Kazanskii, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Moscow, Russia
S. D. Kaloshkin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
S. P. Kobeleva, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof., Moscow, Russia
A. N. Kovalev, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
L. V. Kozhitov, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
N. S. Kozlova, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Moscow, Russia
V. G. Litovchenko, Academician of the Ukrainian Academy of Sciences (Ukraine), Kiev, Ukraine
F. I. Manyakhin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
V. N. Mordkovich, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Chernogolovka, Russia
E. K. Naimi, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
V. M. Novotortsev, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
A. A. Orlikovskii, Academician of the Russian Academy of Sciences (RAS), Moscow, Russia
G. K. Safaraliev, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia
N. A. Sobolev, Prof., Aveiro, Portugal
P. A. Todua, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Moscow, Russia
A. K. Fedotov, Prof., Minsk, Belarus
A. Ya. Vul', Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., Saint Petersburg, Russia
B. Hernando, Prof., Oviedo, Spain
D. J. Mapps, Prof., Plymouth, United Kingdom
H.–X. Peng, Prof., Bristol, United Kingdom
L. Vazquez, Ph. D., Prof., Madrid, Spain

*In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation,
the Magazine is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation
in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».*

СОДЕРЖАНИЕ

Н. И. Плюсин

Металлические нанопленки на монокристаллическом кремнии: рост, свойства и применение 81

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

М. А. Гоник

Направленная кристаллизация мульткристаллического кремния
в условиях ослабленной конвекции расплава и газообмена 95

А. А. Бетекбаев, Б. Н. Мукашев, Л. Пеллисер, Ф. Лай, Г. Фортин, Л. Бунас, Д. М. Скаков, А. А. Павлов

Оптимизация уровня легирования кремния «солнечного» качества
для повышения пригодного объема слитков и КПД солнечных элементов 103

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Г. Андреев, С. Б. Меньшова, В. Г. Костишин, Д. Н. Читанов, А. Ю. Кирина, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев, В. М. Прохоров

О роли влияния легирующих добавок на структуру и свойства магний–цинковых ферритов 110

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

А. И. Простомолотов, Н. А. Вerezуб, А. Э. Волошин

Анализ причин неоднородности теллура в кристалле антимонида галлия,
выращенном в космическом эксперименте 118

А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев

Метод определения неразрушающих режимов лазерного отжига диэлектрических
и полупроводниковых пластин 127

В. В. Благовещенский, И. Г. Панин, Д. С. Андрианов, С. Н. Суслина

Образование дислокационного скопления источником Франка—Рида 133

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Т. Ф. Русак, С. А. Капилин

Исследование влияния пассивирующих слоев на емкостные характеристики
гетероструктур AlGaIn/GaN 137

Н. Б. Гладышева, В. В. Груздов, М. Е. Гусев, Ю. В. Колковский, Ю. А. Концевой, Е. Ф. Певцов

Контроль «желтой» фотолюминесценции гетероструктур AlGaIn/GaN 146

Кузнецов Геннадий Дмитриевич (к 75–летию со дня рождения) 149

К 80–летию со дня рождения Л. М. Летюка (1935–2007 гг.) 150

К 100–летию со дня рождения В. В. Крапухина (1915–2009 гг.) 151

Фото на обложке: микроструктура образца Mg–Zn–феррита, легированного оксидом висмута Bi_2O_3
(предоставлено авторами статьи «О роли влияния легирующих добавок на структуру и свойства магний–
цинковых ферритов» В. Г. Андреевым, С. Б. Меньшовой, В. Г. Костишиным, Д. Н. Читановым,
А. Ю. Кириной, С. Б. Бибииковым, М. В. Прокофьевым, В. М. Прохоровым, см. с. 110–117).

CONTENTS

N. I. Plyusnin Metallic Nanofilms on Single Crystal Silicon: Growth, Properties and Applications.....	81—94
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS	
M. A. Gonik Directional Crystallization of Multicrystalline Silicon in a Weak Melt Convection and Gas Exchange	95—102
A. A. Betekbaev, B. N. Mukashev, L. Pelissier, Ph. Lay, G. Fortin, L. Bounaas, D. M. Skakov, A. A. Pavlov Doping Optimization of Solar Grade (SOG) Silicon Ingots for Increasing Ingot Yield and Cell Efficiency	103—109
MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS	
V. G. Andreev, S. B. Men'shova, V. G. Kostishyn, D. N. Chitanov, A. Yu. Kirina, S. B. Bibikov, M. V. Prokof'ev, V. M. Prokhorov On the Role of Influence Dopants on Structure and Properties of Magnesium–Zinc Ferrite	110—117
SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS	
A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub, A. E. Voloshin Analysis of the Origins of Tellurium Inhomogeneity in the Gallium Antimonide Crystal Grown in the Space Experiment.....	118—126
A. F. Kovalenko, A. A. Vorobiev The Method for Determination of Nondestructive Conditions of Laser Annealing of Dielectric and Semiconductor Plates	127—132
V. V. Blagoveshchenskii, I. G. Panin, D. S. Andrianov, S. N. Suslina Formation Of Dislocation Pileup by Frank—Read Source	133—136
EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS	
K. L. Enisherlova, V. G. Goryachev, T. F. Rusak, S. A. Kapilin Investigation of the Passivation Layers Influence on Capacitance Characteristics of AlGaIn/GaN Heterostructures	137—145
N. B. Gladysheva, V. V. Gruzdov, M. E. Gusev, Yu. V. Kolkovskii, Yu. A. Kontsevoi, E. F. Pevtsov Control of Yellow Photoluminescence in AlGaIn/GaN Heterostructures	146—148
75th Anniversary of Gennadii Dmitrievich Kuznetsov.....	149
80th Anniversary of L. M. Letyuk (1935—2007)	150
100th Anniversary of V. V. Krapukhin (1915—2009).....	151

УДК 621.315.592

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПЛЕНКИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ: РОСТ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

© 2015 г. Н. И. Плюснин

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
ул. Радио, д. 5, Владивосток, 690041, Россия

Введение

Монокристаллический кремний как подложка для интегральных схем остается до настоящего времени главным материалом микроэлектроники [1, 2]. Дело в том, что он, вместе с растущим на нем диоксидом кремния, — очень технологичен и совместим с рядом новых материалов. Это позволяет создавать гибридные тонкопленочные структуры. Кроме того, кремний — дешевый материал, производство которого в промышленности налажено в огромных объемах. Тем не менее применение кремния для эпитаксиального выращивания на нем различных гетероструктур высокого кристаллического качества ограничено отсутствием полупроводниковых (кроме разбавленных твердых растворов Si—X, где X — C, Ge, Sn) и металлических (в частности, ферромагнитных) материалов, изоструктурных кремнию. Другая особенность — это то, что кремний не является прямозонным полупроводником. Вследствие сказанного выше, технологии кремниевой микро- и наноэлектроники, основанные на кремнии и полупроводниках типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, специфически отличаются друг от друга. Традиционно кремниевые приборные структуры строятся в объеме кремния в виде легированных об-

ластей, а на поверхности — в виде тонкопленочных слоев. Отсюда и поиск различных решений, позволяющих преодолеть недостатки кремния. Например, используют напряженные слои кремния, в которых он становится прямозонным полупроводником, или выращивают на нем напряженные гетероструктуры [3] (в том числе, многослойные) из материалов с близкими параметрами решетки, например из германия [4] или силицидов [5].

Другой подход состоит в поиске специфических «ниш» для кремния, в которых он проявлял бы себя как более «выгодный» материал. Приведем примеры таких «ниш»:

- интегральная спинтроника [6, 7], где кремний не имеет конкурентов по длине когерентности спина [8];

- интегральная оптоэлектроника [9–11], где кремний может быть использован как интегральный оптический волновод;

- интегральная наноплазмоника [12], где проводящие металлические шины в окружении плазмонными нановолноводами.

В рамках этих направлений получают различные гибридные тонкопленочные гетероструктуры из металлических, диэлектрических и полупроводниковых пленок на кремнии.

Тонкопленочная система металл — кремний является неизоструктурной и, кроме того, характеризуется ярко выраженными процессами взаимодиффузии и химическими реакциями. Поэтому рост металлических нанопленок на кремнии сопровождается высоким уровнем дефектности пленки, особенно ее границы раздела с подложкой. Также присутствуют напряжения и образуется переходный слой, состоящий из сплавов или соединений (силицидов).

Рассмотрены теоретические представления и дан обзор экспериментальных результатов по росту и свойствам металлических нанопленок (включая многослойные) на кремнии, а также краткий обзор их применения. Пленки состоят как из атомно-тонких или субквантово-размерных, так и из квантово-размерных слоев. Предложен процесс низкотемпературного роста пленки, основанный на замораживании растущих слоев в процессе осаждения, путем поддержания пониженной температуры подложки и использования атомного пучка с пониженной тепловой мощностью. В этом процессе использована специальная геометрия системы осаждения, в которой расстояние между источником и подложкой сопоставимо или меньше их размеров. Кроме того, применена временная последовательность осаждения, которая обеспечивает поддержание пониженной температуры поверхности подложки за счет длительной выдержки между порциями осаждения. Такой рост атомно-тонких пленок и многослойных нанопленок предотвращает взаимодиффузию между слоями, ослабляет трехмерный рост и усиливает по отношению к этим процессам латеральный слоевой рост.

Ключевые слова: металл, кремний, силицид, пленка, монокристаллическая подложка, взаимодиффузия, реакция, рост, молекулярно-лучевой поток, низкотемпературный рост, методы роста.

Плюснин Николай Иннокентьевич — доктор физ.-мат. наук, доцент, главный научный сотрудник, e-mail: plusnin@iacp.dvo.ru.

Если говорить о тонкопленочных гетероструктурах на основе многослойных металлических пленок, то одни из наиболее перспективных среди них — это структуры, сочетающие в себе металлические ферромагнитные и проводящие слои, в которых выражен эффект гигантского магнитосопротивления [13—15]. Металлы в слоях этих структур, как, впрочем, и в ряде других тонкопленочных структур, в основном сосредоточены в группе *3d* Периодической системы элементов. Они характеризуются малым атомным радиусом и обладают высокой реактивностью по отношению к атомам кремния. Взаимодействие этих металлов с кремнием выражается в диффузии кремния в пленку, образовании силицидов на границе раздела, сегрегации кремния [16], а также в разрушении приграничного слоя кремния [17] в процессе релаксации накопленных напряжений в пленке. Механизм этих процессов, по-видимому, связан со структурными превращениями растущего силицида, подобно тому, как это показывает моделирование образования многослойных периодических пленок из аморфных металлов и кремния [18].

Таким образом, для создания тонкопленочных структур из металлических пленок необходимо выращивать тонкие слои металлов на кремнии без взаимодиффузии и роста силицидов и без нарушения приповерхностной области кремния. В целом, металлические мультиатомные и наномультислои — это пленки с субнаноразмерными или квантово-размерными слоями металлов (см., например, работу [19]). Проблемы их роста на кремнии — это проблемы формирования атомно-резких границ раздела металл—кремний и металл—металл. Для решения этих проблем ниже предложена новая концепция технологии кремниевых тонкопленочных приборов — концепция низкотемпературного роста (**НТР**) ультратонких слоев металлов и структур из этих слоев.

Существующие технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (**МЛЭ**) и твердофазной экстракции (**ТФЭ**) направлены на формирование достаточно толстых пленок, находящихся в равновесном состоянии в виде объемных фаз. Это подразумевает при достаточной массивности пленок сравнительно высокую температуру процесса. При этом в качестве регуляторов роста в основном используют два фактора: достаточно высокие скорость осаждения и температуру подложки при осаждении или отжиге. Эти МЛЭ- и ТФЭ-технологии хорошо подходят для гомо- и гетероэпитаксии массивных и тонкопленочных изоструктурных материалов. Но для роста ультратонких пленок неизоструктурных материалов, таких как субнаноразмерные слои металлов на кремнии, необходим учет ряда других факторов. Для этого процесса требуется разработка новой технологии с использованием низких температур не только подложки, но и атомного пучка, а также других

регуляторов роста (временная последовательность осаждения, угол осаждения и т. д.), позволяющих создавать заданное неравновесное состояние ультратонких пленок.

Что касается свойств субнаноразмерных слоев, то они еще практически не изучены, но уже понятно, что это свойства некоторых неравновесных двухмерных фаз толщиной в один или нескольких монослоев (для металлов это $\sim 0,1$ — $1,0$ нм), где проявляются не только квантово-размерные, но и, в большей степени, граничные эффекты. В частности, это свойства двухмерных металлических/полуметаллических и ферромагнитных слоев на диэлектрической/полупроводниковой (в частности, кремниевой) подложке. Области их применения, как и в случае объемных фаз, основаны на распространении электромагнитной, спиновой волны или заряда в металлической (*Me*) пленке, на границе (или вблизи) раздела «*Me*-пленка — полупроводниковая подложка» и из пленки в подложку и наоборот. К сожалению, на сегодняшний день, говоря об областях применения этих нанослоев и наномультислоев, мы иногда вынуждены лишь предполагать, что они состоят из объемных фаз.

Цель работы — показать актуальность практического применения металлических нанопленок на монокристаллическом кремнии и продемонстрировать новые возможности по их росту и свойствам, собрав вместе и обобщив полученные ранее теоретические и экспериментальные результаты, по возможности, в виде новой концепции.

Ниже предложена теоретическая концепция НТР, проанализированы полученные авторами результаты по исследованию механизма НТР субнано-, наноразмерных и мультислоев на основе Cr, Co, Fe, Cu, а также ряда их свойств, рассмотрены возможные области применения многослойных металлических пленок с субнаноразмерными или квантово-размерными слоями металлов на кремнии.

Теоретическая концепция роста

В общем случае объемная фаза металла толщиной в один или несколько монослоев на подложке из монокристаллического кремния не может быть получена в виде эпитаксиальной и/или монокристаллической пленки из-за почти двухкратной разницы атомной плотности объемных фаз металла и кремния.

Но гипотетически сплошную и гладкую пленку толщиной в один или несколько монослоев (**МС**) можно представить, если ее состояние и состояние ее границы раздела с подложкой неравновесные. В этом случае пленка металла аморфная либо имеет некоторую степень упорядочения и/или несоразмерную сверхструктуру (например, фаза Cu со структурой $5,55 \times 5,55$ [20]). В двухмерном (2D) состоянии она менее плотная по сравнению с объемной (3D)

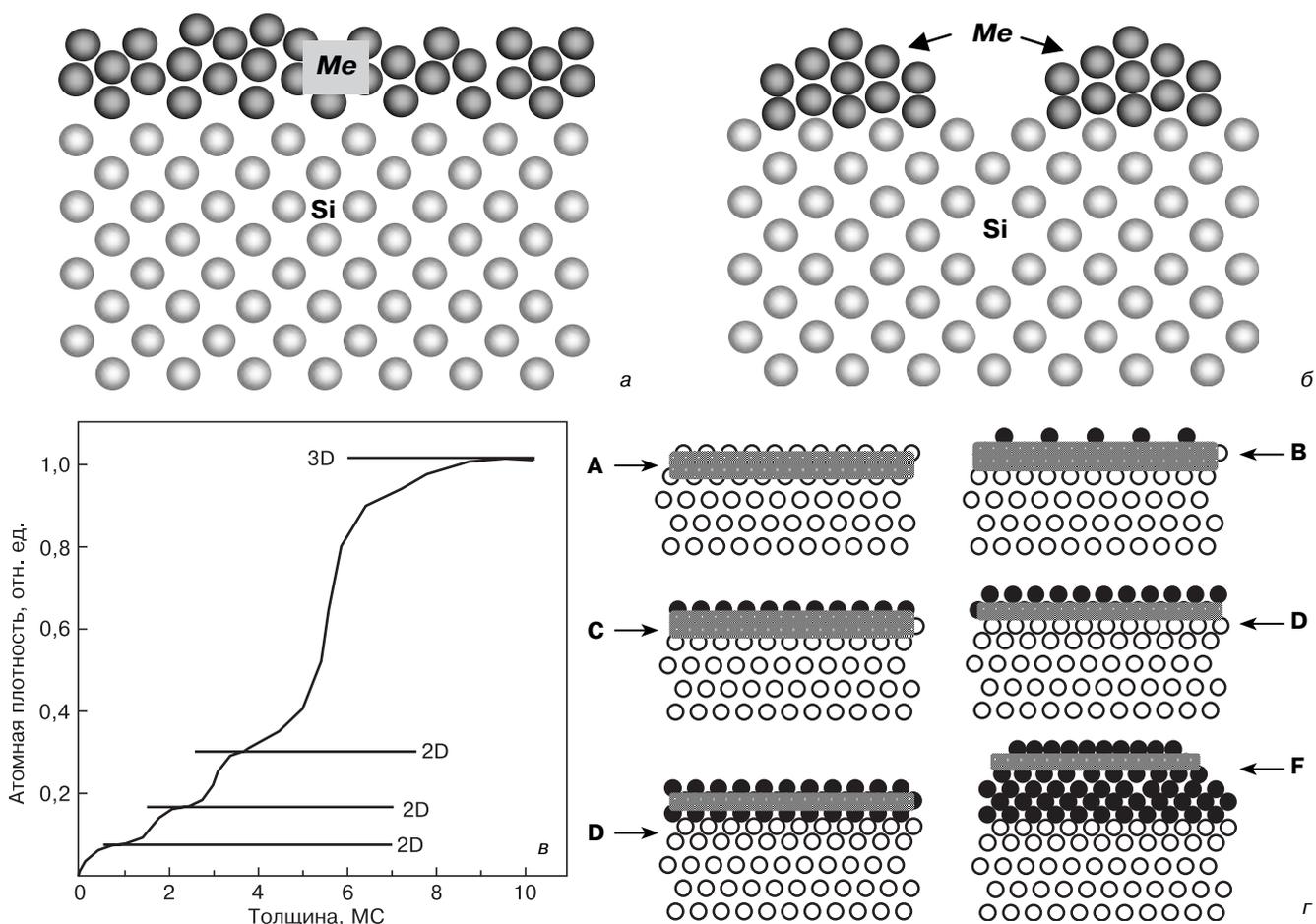


Рис. 1. Теоретические представления об ультратонких слоях металла на кремнии и фазовых переходах: а, б — расположение атомов в неравновесной 2D-фазе (а) и квазиравновесной 3D-фазе в виде кластеров или островков объемной фазы (б); в — изменение атомной плотности при фазовых переходах 2D—2D и 2D—3D; г — область (выделено серым цветом) химических связей в приповерхностном слое различных типов двумерных (2D) и объемных (3D) фаз пленки и подложки.
Типы фаз (см. текст): А — {s-Si/b-Si}; В — {s1-Me/s-Si}; С — {s2-Me/s-Si}; D — {s3-Me/s-Si}; E — {b-Me/s-Si}; F — {b-Me/b-Me}

Fig. 1. Theoretical Viewpoints on Ultrathin Metal Layers on Silicon and Phase Transitions: Atomic positions (a) in the metastable 2D phase and (b) in the quasiequilibrium 3D phase in the form of clusters or 3D phase islands; (c) change in the atomic density as a result of 2D—2D and 2D—3D phase transitions; (d) region of chemical bonds (marked with grey) in the superficial layer of different types of two- (2D) and three-dimensional (3D) phases of the film and the substrate.
Phase types (see text): A: {s-Si/b-Si}; B: {s1-Me/s-Si}; C: {s2-Me/s-Si}; D: {s3-Me/s-Si}; E: {b-Me/s-Si}; F: {b-Me/b-Me}

фазой и имеет градиент плотности, реализованный за счет деформации, поворота межатомных связей и межатомных вакансий. При этом дефекты в пленке и подложке вдоль границы раздела распределены достаточно равномерно (рис. 1, а). В объемном (3D) или квазиобъемном состоянии пленка состоит из кластеров или островков, латеральный размер которых зависит от степени сверхструктурного сопряжения решеток (см. рис. 1, б).

В процессе роста пленки в ней происходят фазовые 2D—2D- и 2D—3D-переходы. На рис. 1, в качественно показана зависимость объемной атомной плотности в пленке от ее толщины, которая иллюстрирует эти фазовые переходы. В процессе каждого фазового перехода скачкообразно изменяется атомная плотность, при этом выделяется теплота этого перехода. Поскольку при переходе 2D—3D изменение плотности максимально, то выделяемая при этом теплота также максимальна.

На рис. 1, г схематически показана структура различных типов фаз по мере изменения толщины пленки при фазовых переходах. В образующихся фазах поверхностные (s) монослои связаны с объемными (b) слоями пленки или подложки. Разделение на s- и b-слои определяется толщиной, равной длине экранирования Дебая (серая область). Типы фаз условно можно разделить на следующие:

- 2D-фаза подложки — А {s-Si/b-Si};
- 2D-фазы пленки — В {s1-Me/s-Si}, С {s2-Me/s-Si}, D {s3-Me/s-Si};
- E {s-Me/s3-Me} и 3D-фаза пленки F {s-Me/b-Me}.

Одно из необходимых условий формирования неравновесного состояния пленки — достаточно низкая, а для тугоплавких металлов — комнатная температура подложки. Но даже при этой температуре поверхность пленки нагревается из-за взаимодействия (в том числе химического) с молекулярным

пучком, а также за счет действия излучения, идущего из источника молекулярного пучка. Это приводит к псевдоравновесному состоянию пленки: формированию в ней островков и/или ее перемешиванию с верхними атомными слоями подложки.

Рассмотрим взаимодействие между молекулярным пучком и подложкой (рис. 2, а). Согласно теории химической адсорбции, на поверхности кристалла возможны два случая [21].

1. Атом адсорбированного вещества (адсорбата) отдает электрон подложке, и между ним и подложкой возникают притягивающие кулоновские силы.

2. Атом адсорбата обменивается электроном с подложкой, и образуется ковалентная связь, создающая притягивающие силы парного корреляционного взаимодействия.

Эти силы, ускоряют движение атома в глубь подложки и повышают способность атомов преодолевать потенциальный барьер возле узлов 5 и междуузлий

или вакансий 6 (см. рис. 2, а) для проникновения атома внутрь решетки. При этом атомы проникают в подложку тем глубже, чем выше их кинетическая энергия и выше нагрев поверхности подложки. В результате образуется граничный слой, где атомы адсорбата и подложки перемешаны между собой [22—25].

На рис. 2, а схематически показано движение атома от источника атомов к поверхности подложки, поясняющее процесс осаждения-адсорбции, с учетом кинетики движения атома. Атомы адсорбата 1, двигаясь от источника к подложке по направлению 2 и имея уровень кинетической энергии 3 по отношению к потенциалу уровня бесконечно удаленной точки 4, наталкиваются на атомы 7 подложки в узлах решетки. Далее часть атомов адсорбата 1, не способных преодолеть энергетический барьер 5, рассеивается обратно и отдает некоторую долю своей энергии на нагрев поверхности подложки. В результате этого атомы адсорбата «сваливаются» вниз по энергетическому барьеру 6.

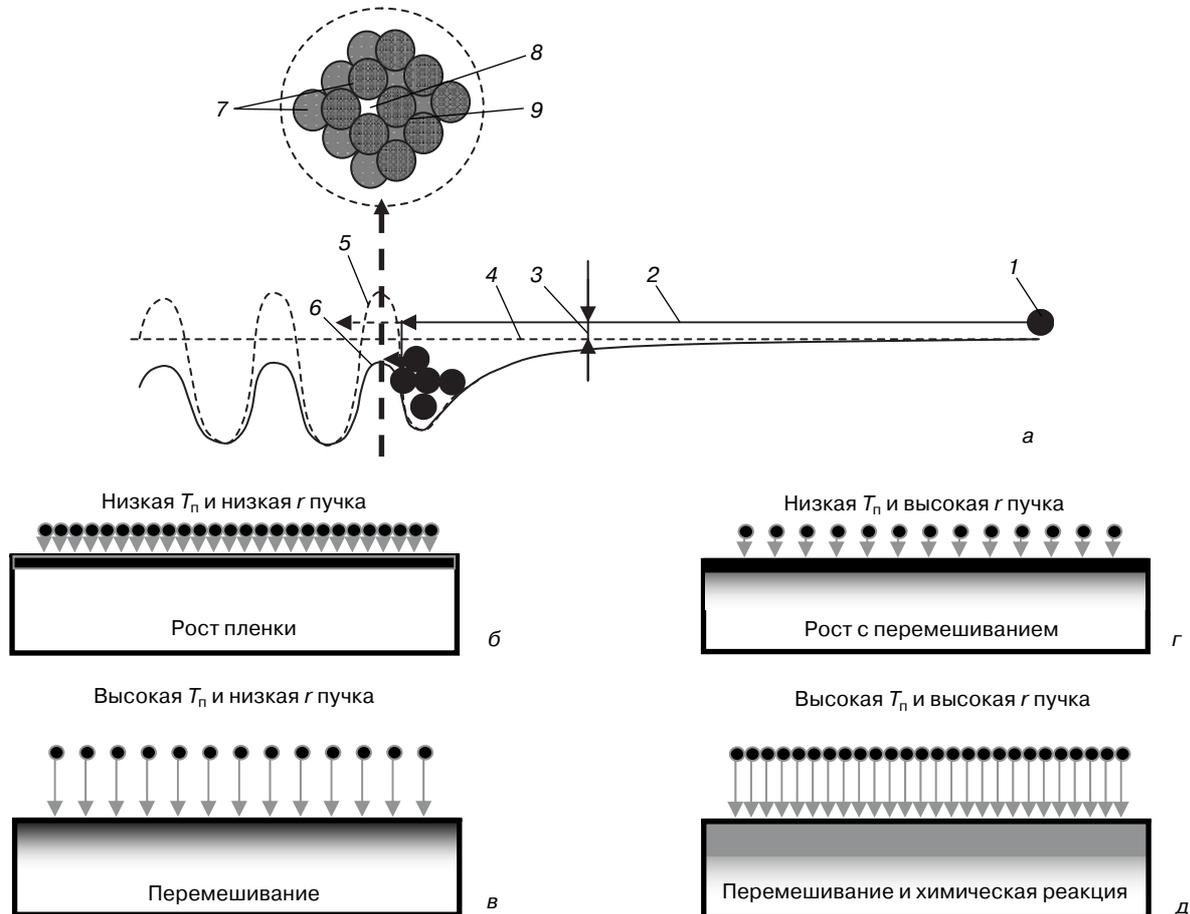


Рис. 2. Теоретические представления о механизме перемешивания:

а — взаимодействие атома с подложкой (1 — атом адсорбата; 2 — направление движения атома 1 от источника к подложке; 3 — уровень кинетической энергии атома 1 по отношению к потенциалу 4 уровня бесконечно удаленной точки; 5 — энергетический барьер, соответствующий атомам в узлах решетки; 6 — минимальный энергетический барьер, соответствующий междуузлиям решетки или вакансиям; 7 — атомы подложки; 8 — вакансия; 9 — междуузлие решетки); б–д — режимы осаждения в зависимости от температуры пара T_n и скорости осаждения r .

Вставка — фронтальное изображение участка поверхности подложки в ячейке максимума поверхностного барьера

Fig. 2. Theoretical Viewpoints on Mixing Mechanism:

(a) atom interaction with the substrate (1 is the adsorbed atom, 2 is the atom 1 movement direction from the source to the substrate, 3 is the kinetic energy of atom 1 relative to potential 4 of a point taken at infinity, 5 is the energy barrier corresponding to atoms in lattice sites, 6 is the minimum kinetic barrier corresponding to lattice interstitial atoms or vacancies, 7 are the substrate atoms, 8 is the vacancy and 9 is the lattice interstitial atom), (b—e) are deposition modes depending on vapor temperature T_n and deposition rate r . Inset: front view of a substrate surface area in the maximum surface barrier cell

ческому уровню в адсорбционные поверхностные состояния в пределах поверхностной потенциальной ямы. Находясь в этих состояниях, осажденные атомы возбуждены и двигаются в пределах ямы, образуя слой перегретых атомов. При некоторой скорости осаждения поверхностный слой решетки нагревается этим слоем перегретых атомов до такой степени, что в нем диффузионная подвижность становится высокой. При этом атомы имеют вероятность преодолеть барьер для диффузии из ямы внутрь подложки. Одновременно повышается вероятность образования устойчивых зародышей из нескольких атомов на поверхности, от которых далее идет рост островков пленки.

В случае же, когда атом преодолевает энергетический барьер δ , он или сразу внедряется в объем решетки через вакансию δ , или, свалившись вниз и сохраняя траекторию движения, перескакивает через барьер δ и также проникает в объем подложки с некоторой вероятностью. При попадании атомов внутрь решетки поверхностный барьер понижается, что дополнительно способствует проникновению в объем осаждаемых атомов.

Тип взаимодействия атомов адсорбата с подложкой — конденсация на поверхности или перемешивание. Это зависит от соотношения кинетической энергии E атомов адсорбата, испаренных из источника, и некоторого критического значения кинетической энергии $E_{кр}$. Кроме того, это взаимодействие определяется скоростью осаждения (плотностью пучка). Кинетическая энергия E атомов адсорбата и плотность пучка вместе определяют значение тепловой мощности, подводимой к поверхности подложки. Эта мощность, при большой ее величине, вызывает рост пленки с перемешиванием адсорбата с подложкой, а при малой — рост пленки без перемешивания.

В результате различного соотношения кинетических энергий и плотности пучка возможны четыре уровня тепловой мощности, подводимой к подложке, и четыре режима роста–перемешивания (см. рис. 2, б—д).

1. Низкая температура пара и плотность пучка (НТП—НПП).

2. Высокая температура пара и низкая плотность пучка (ВТП—НПП).

3. Низкая температура пара и высокая плотность пучка (НТП—ВПП).

4. Высокая температура пара и плотность пучка (ВТП—ВПП).

В этой последовательности режимов фактор тепловой мощности увеличивается от первого режима (НТП—НПП) к четвертому (ВТП—ВПП).

Процесс образования пленки смеси атомов адсорбата и подложки при осаждении адсорбата на холодную подложку получил в литературе название «процесс атомного перемешивания» [23—25]. Но этот процесс рассматривали просто как результат диффузии или/и химической реакции между адсорбатом

как твердым слоем и подложкой. Поэтому при теоретической интерпретации этого процесса не учитывали роль кинетической энергии атомного потока адсорбата и не было попыток снизить температуру источника и кинетическую энергию атомов в потоке. Это не позволяло дополнительно оптимизировать условия роста пленок и за счет этого уменьшить в них перемешивание и агрегацию — образование островков. Только в последние годы появились работы по компьютерному моделированию атомного перемешивания и роли в этом процессе кинетической энергии атомного пучка [26, 27].

Действительно, в традиционной концепции МЛЭ–роста формируют поток атомов, плотность которого, по мере удаления от источника, уменьшается обратно пропорционально расстоянию. Поэтому для обеспечения заданной скорости осаждения вблизи подложки формируют избыточно высокую кинетическую энергию атомов, исходящих из источника. Но эта энергия (и энергия реакции), как было сказано выше, является причиной прямого внедрения атомов в подложку, а также создает слой перегретых атомов вблизи поверхности подложки, который перемешивается с атомами подложки в результате диффузии.

Если рост осуществляется при комнатной или очень низкой (равной или ниже температуры жидкого азота) температуре подложки, то это приводит к «замораживанию» пленки, из-за чего полученная пленка становится очень напряженной. Дальнейшее же повышение температуры (при нагреве через теплопроводящие пути или от молекулярного пучка) приводит к высвобождению в пленке энергии напряжений (релаксации накопленных напряжений) в виде теплоты, что приводит к перемешиванию пленки с подложкой [28]. Кроме того, непрерывно, по мере зарождения и роста пленки, происходит высвобождение теплоты при объединении атомов в кластеры. Это может быть другой причиной перемешивания [29]. Таким образом, все эти процессы выделения тепла вызывают перемешивание пленки с подложкой. В целом в результате процессов выделения тепла и охлаждения за счет теплоотвода в подложку в пленке происходит формирование аморфных сначала двухмерных (2D), а затем и объемных (3D) фаз и, следовательно, 2D—3D–переход. Последний также сопровождается выделением тепла и приводит к дополнительному перемешиванию, агрегации пленки (формированию островковой пленки) и сегрегации малорастворимых примесей.

В процессе фазовых переходов и релаксации напряжений в пленке в ней выделяется теплота энергии замороженного состояния. Поэтому задача технолога — минимизировать энергию замороженного состояния в пленке. Многоступенчатое осаждение — монослой за монослоем со значительными промежутками между осаждениями — один из путей уменьшения энергии замороженного состояния [30].

В целом понижение температуры пучка снижает давление паров в источнике. Важно, чтобы это давление паров существенно (обычно на 3 порядка) превышало давление остаточной атмосферы, а давление паров вблизи подложки несильно отличалось от давления в источнике. Это подразумевает минимальное расстояние от источника до подложки и такие же, или большие, размеры и форму источника. Так, для прямоугольной пластины кремния исполь-

зовали прямоугольный ленточный источник в виде Та-ленты ($0,05 \times 10 \times 30 \text{ мм}^3$) с напыленной на нее пленкой металла, который имел большие размеры, чем подложка кремния ($\sim 0,3 \times 5 \times 20 \text{ мм}^3$), и находился от подложки на расстоянии, меньшем, чем поперечные размеры пластины [31, 32].

Важно также увеличить длину поверхностной диффузии по отношению к объемной, что позволяет увеличить скорость латерального роста пленки

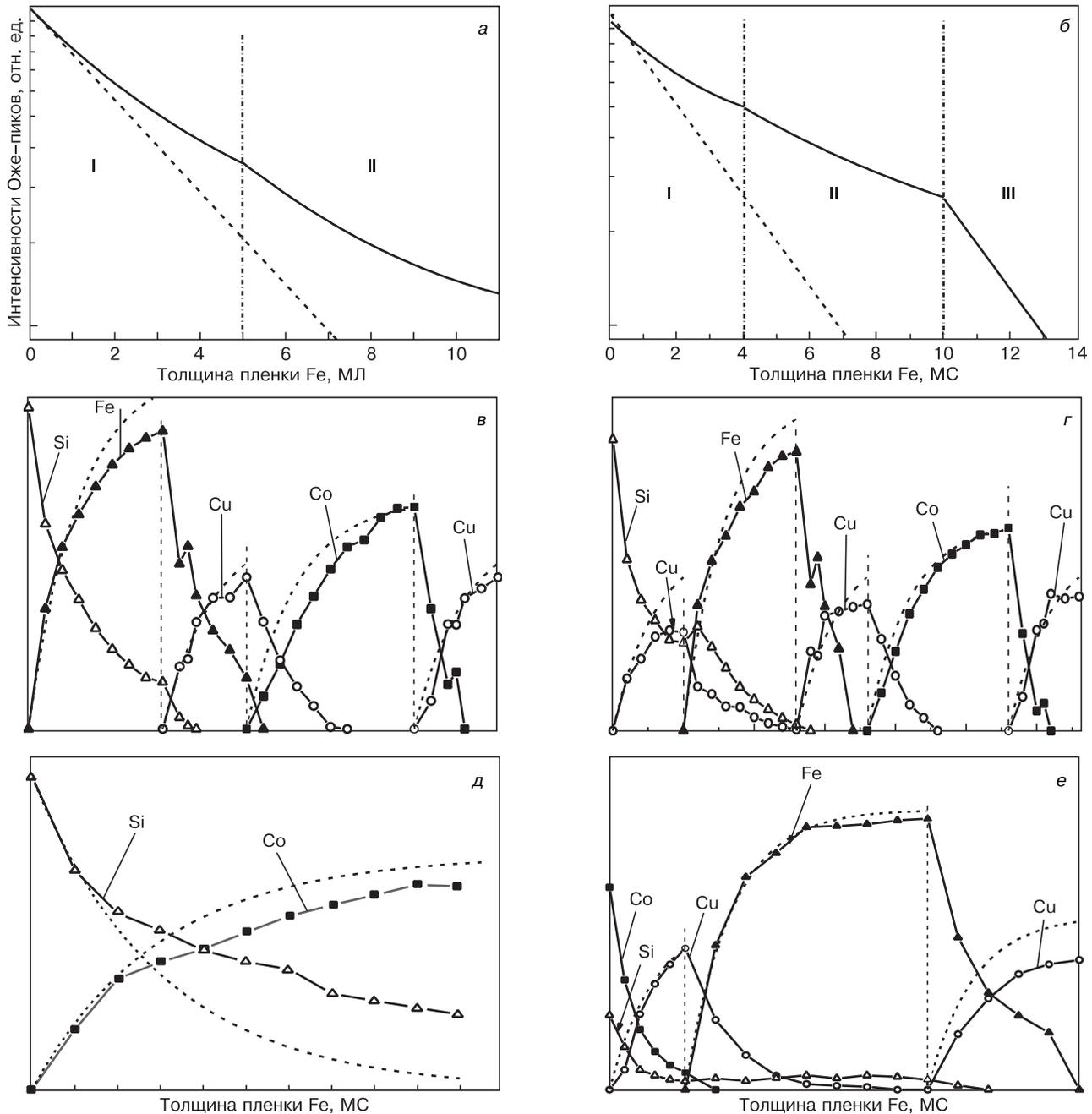


Рис. 3. Механизм роста (относительная интенсивность Оже-пиков в ЭОС) пленок, полученных НТП-осаждением слоев Fe и Cu (а, в–е) и ВТП-осаждением слоев Fe, Cu и Co (б, д): а, б — однослойные пленки Fe; в–е — многослойные металлические пленки на Si(001)2×1; Пунктирные кривые — модели псевдослойного роста; I — стадия роста 2D-фазы металла; II, III — 3D-фазы силицида и металла соответственно

Fig. 3. Growth mechanism (relative intensities of Auger and XPS peaks) of films grown by (a, c–f) low temperature deposition of Fe and Cu layers and (b, e) high temperature deposition of Fe, Cu and Co layers: (a, b) single-layer Fe films, (c–f) multilayer metallic films on Si(001)2×1; dotted curves: pseudo-layerwise growth models, (I) 2D metal phase growth stage and (II, III) 3D silicide and metal phase growth stages, respectively

по отношению к трехмерному росту и диффузии в объеме. Один из возможных вариантов — это модификация электронной структуры поверхности подложки или пленки, например с помощью вещества-сурфактанта. Так, формирование поверхностной фазы путем отжига субмонослойного покрытия металла существенно увеличивает вероятность послойного роста без перемешивания [31]. Другой возможный вариант увеличения поверхностной диффузии — это узконаправленное осаждение под малым углом.

Все эти методы легли в основу ранее разработанной технологии НТР [33], которая позволила вырастить монослой и нанослой Cr, Fe, Co и Cu на подложках Si (001) и (111) и многослойные структуры на их основе.

Исследование механизма роста и морфологии пленок

При НТР механизм роста становится локально-псевдопослойным без перемешивания (сравним рис. 3, а и в—е с рис. 3, б и д). То есть пленка растет латерально (послойно) от центров зарождения, образующихся с высокой плотностью по всей поверхности. При этом рост последующего слоя может происходить еще до окончания роста предыдущего слоя в пределах одного зерна, островка или кластера. Это приводит к тому, что Оже-сигнал затухает (возрастает) по зависимостям, близким к экспоненциальной (рис. 3, в—е). А на изображениях, полученных методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), пленок Fe (рис. 4, а и б), Cu (рис. 4, в и г), Co (рис. 4, д) и Cr (рис. 4, е) наблюдаются наноструктуры-кластеры этих металлов, плотно заполняющие поверхность подложки.

В процессе роста при образовании 2D-фазы металла в первом и втором режиме НТР (см. рис. 2, б) имеет место некоторое перемешивание металла с поверхностными s-атомами кремния, которые слабо связаны с объемными b-атомами кремния (см. отклонение от наклона теоретической кривой роста на рис. 3, а и б). Эти перемешанные атомы кремния на первой стадии (см. рис. 3, а и б, I стадия) стабилизируют 2D-фазу металла, которая имеет более низкую атомную плотность по отношению к плотности 3D-фазы металла. Но, когда имеет место переход к 3D-фазе (см. рис. 3, а и б, II стадия), растворимость кремния в пленке резко падает, и атомы кремния сегрегируют на поверхности пленки и, возможно, ее границе раздела с подложкой, а также на границах раздела зерен самой пленки. Если имеет место второй режим НТР, то идет интенсивное пороговое 2D—3D-перемешивание, и образуется силицидная прослойка (см. рис. 3, б, II стадия), а после нее идет рост металла (см. рис. 3, б, III стадия).

Если пленка многослойная (см. рис. 3, в—е), то морфология и состав первого слоя определяют морфологию (см. рис. 4, ж, з) и состав (см. рис. 3, в—е) по-

следующих слоев. При этом, если механизм роста первого слоя псевдопослойный, то в составе пленки (в первом слое) отсутствует кремний из подложки. Это приводит к тому, что механизм роста последующих слоев также псевдопослойный, и в них кремний отсутствует (см. рис. 3, в и г). Если же первый слой перемешивается с подложкой (см. рис. 3, д), то в последующих слоях также присутствует кремний (см. рис. 3, е).

Исследование свойств

Субквантово- и квантово-размерная толщина металлических слоев на кремнии и структур на их основе подразумевает проявление граничных и квантовых явлений в полученных слоях и на границе раздела с кремнием. Эти явления могут быть использованы при создании наноприборов кремниевой электроники. Поскольку технология НТР имеет преимущество перед традиционными технологиями в уменьшении толщины металлических слоев до субквантово- и субнаноразмерной, то использование технологии НТР дает возможность получения спектра новых свойств в одно- или многослойной пленке металла на кремнии.

Если толщина металлических слоев меньше длины волны де Бройля, то очевидно, что будет взаимное проникновение валентных электронов, участвующих в образовании химической связи, из одного слоя в другой. Поэтому в спектрах характеристических потерь энергии (рис. 5, а) наблюдаются 2D-фазы с энергетическим положением пика объемных плазмонных потерь (A, B, C, D), значительно меньшим по величине, чем в объемном металле (E). Это положение отражает плотность валентных электронов, а значит, тип и плотность химических связей. Действительно, из-за перераспределения валентных электронов на границу раздела из пленки в подложку, при образовании химической связи между пленкой и подложкой, интенсивность потерь существенно меньше теоретического значения для роста пленки без химической связи с подложкой (рис. 5, б, пунктир).

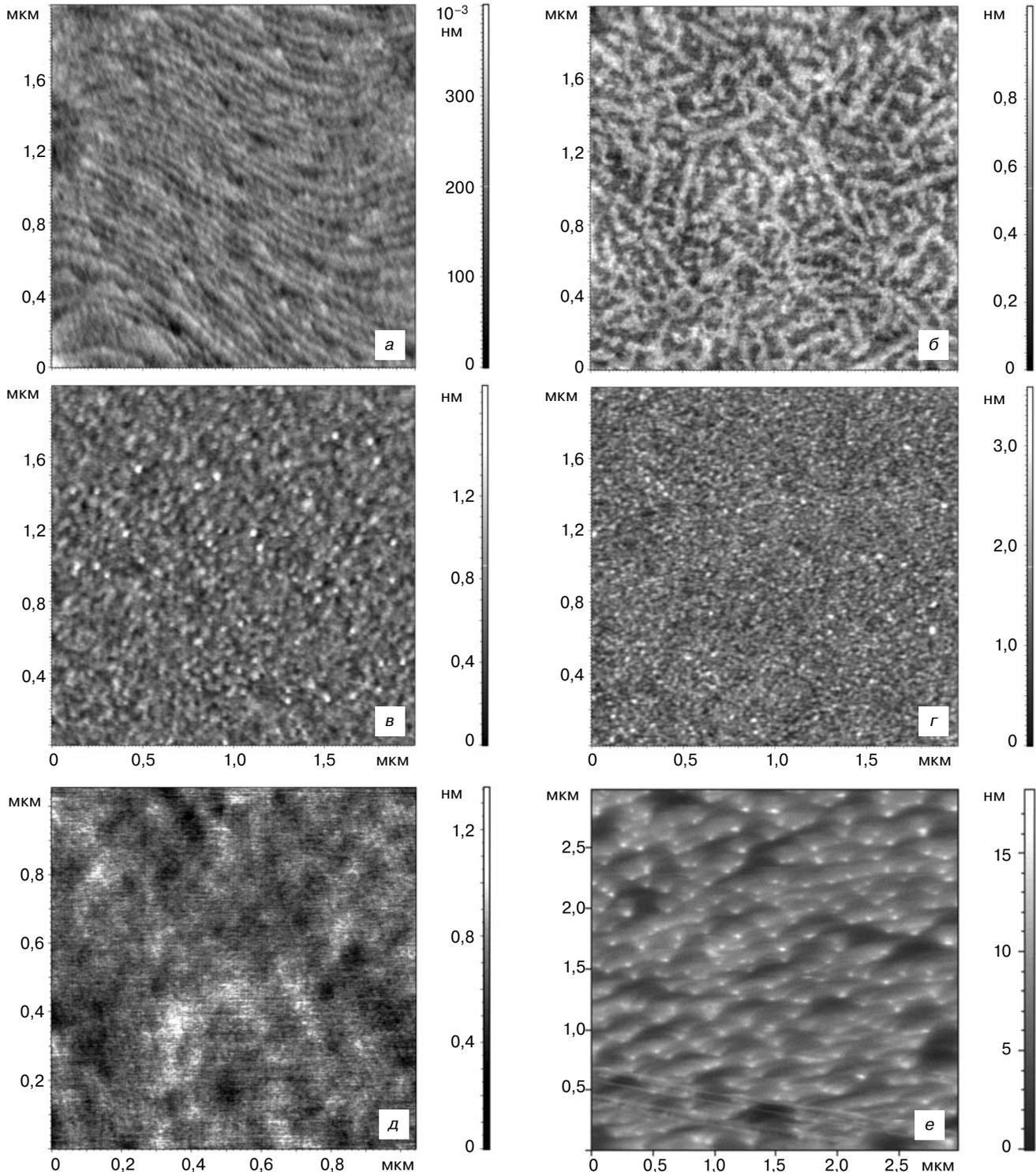
Для случая Fe на Si(001) 2D-фазы (рис. 5, в) с увеличением их толщины становятся все менее стабильными, накапливают большую энергию, и поэтому легче перемешиваются с кремнием подложки. Кроме того, для случая Cu на Si(001) эти 2D-фазы (рис. 5, г) имеют меньшую высоту островков по сравнению с объемными фазами, формирующимися из них, возможно, из-за более высокой смачиваемости ими подложки, в том числе из-за влияния квантово-размерного эффекта [34].

В случае толщины слоев, соизмеримой с длиной экранирования валентных электронов, нельзя рассматривать эти слои отдельно, и такая многослойная пленка играет роль искусственного 2D-материала со своими свойствами, отличными от свойств объемных

металлов. При этом слой, граничащий с подложкой кремния, может оказаться более видоизмененным по своим свойствам, так как его атомы могут иметь ковалентную или даже ионную химическую связь с подложкой. При этом удельная проводимость первого слоя может быть значительно выше, чем у объемного металла, а характер намагниченности и магнитная анизотропия могут быть изменены.

Так, поскольку d -электроны слоя могут быть смещены на границу раздела с подложкой [35], то монослои переходного (в частности, ферромагнитно-

го) металла могут проявлять свойства благородного металла. Например они могут демонстрировать более высокие проводимость и коэффициент отражения в ИК-области. Действительно, как показали исследования, пленка Fe на Si(001) толщиной в 1,5 МС (0,12 нм), имея меньший коэффициент пропускания и отражения, в ИК- (рис. 6, а) и УФ- (рис. 6, б) области света соответственно, характеризуется большим коэффициентом отражения в ИК- (рис. 6, в) области света и аномально большой степенью перпендикулярного намагничивания по сравнению с



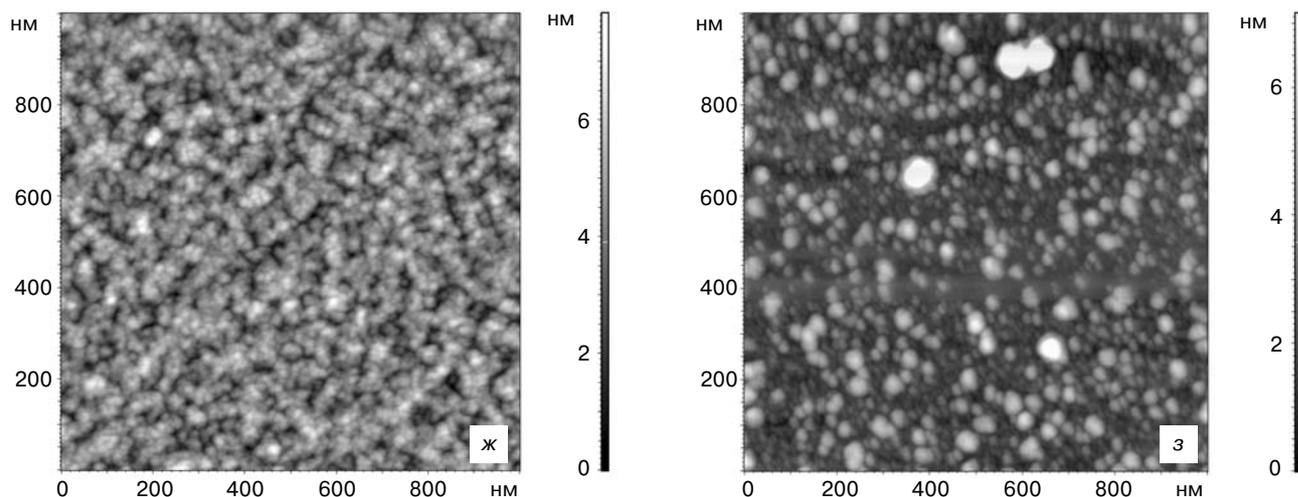


Рис. 4. Морфология (АСМ-изображение) поверхностного рельефа исследованных пленок: а, б — пленки Fe толщиной 1,2 (а) и 12 МС (б) соответственно; в, г — пленки Cu 14 МС (в) и 10 МС (г) на Si(100), полученных при угле осаждения 0° (в) и 15° (г); д, е — пленки Co (28 МС) (д) и Cr(~20 МС)/Co(2—3 МС) (е) на S(111); ж, з — многослойные пленки Fe(16 МС)/Cu(5 МС)/Co(10 МС) (ж) и Co(МС)/Cu(МС)/Fe(МС)/Cu(МС) (з) на Si(100), покрытые слоем Cu ($d = 5-8$ МС)

Fig. 4. Morphology (AFM image) of surface structure of the films: (a, b) Fe films with (a) 1.2 and (b) 12 ML thicknesses, (c, d) Cu 14 ML and 10 ML respectively on Si(100) for deposition angle (c) 0° and (d) 15° arc deg, (e, f) Co 28 ML and Cr(~20 ML)/Co(2—3 ML) films, respectively, on Si(111), (g, h) multilayered Fe(16 ML)/Cu(5 ML)/Co(10 ML) and Co(ML)/Cu(ML)/Fe(ML)/Cu(ML) films, respectively, on Si(111) covered with a Cu layer ($d = 5-8$ ML)

покрытиями меньшей (0,03 нм) и большей (0,3 нм) толщины [36]. Пленка Cr толщиной 0,3 нм также имеет наибольшую удельную проводимость по сравнению с пленками Cr большей толщины и объемным Cr [31]. А пленка Co при толщине 0,2 нм показывает ярко выраженный минимум слоевого сопротивления в зависимости от толщины [35] (рис. 6, з). Все это можно объяснить как указанным выше смещением d -электронов в подложку, так и тем, что пленки толщиной 0,1—0,3 нм более стабильны, в меньшей степени перемешиваются с подложкой и не образуют силицид.

Что касается многослойных металлических пленок с ферромагнитными слоями (Fe, Ni, Co и их сплавы), разделенных немагнитной прослойкой (Au, Cu и др.), то эти пленки с момента открытия эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) получают уже более 25 лет [37]. Однако такого рода пленки, но с монослойными или квантово-размерными (≤ 5 МС) прослойками Cu не удавалось получить из-за проблемы перемешивания слоев на границе раздела. Одна из причин этого — использование достаточно высокоэнергетического магнетронного распыления [38]. Авторам удалось получить пленки Cu на Si(001) методом НТР и значительно уменьшить их перемешивание Si [39]. Затем этим же методом вырастили многослойные пленки Fe—Cu—Co на Si(001) и на Cu (5 МС)/Si(001) и покрыли их сверху Cu (5—8 МС). Оказалось, что такие пленки показывают технический уровень намагничивания по данным магнитооптических измерений. Причем в зависимости от условий получения они могут иметь как узкую (рис. 6, д), так и широкую (рис. 6, е) прямоугольную петлю намагничивания [40]. Это позволяет говорить о возможности их применения как новых магнитных

нанопленочных материалов в наноманитозлектронике и наноспинтронике.

Применение нанопленок, полученных с помощью низкотемпературного роста

В целом металлические нанопленки на полупроводниках находят применение в следующих областях:

- нанозлектронике — в качестве металлических электродов (NiSi_2 [41], ErSi_2 [42]) МОП полевых транзисторов (в том числе, с нанопроволочным каналом [43, 44]);
- спинтронике — в качестве ферромагнитного и немагнитного слоев базы вертикального [45, 46] и латерального [47] спин-вентильного транзистора, ферромагнитных электродов полевого спин-вентильного транзистора [48];
- элементах магнитной памяти — в качестве ГМС-датчиков [7, 45, 49, 50];
- интегральной оптоэлектронике и наноплазмонике — в качестве интегральных плазмонных волноводов и модуляторов [51];
- новых областях применения, таких как наноманитоплазмоника [52], в которой используются гибридные структуры на основе многослойных пленок с проводящими и ферромагнитными нанослоями.

Области возможного применения металлических наномультислоев на кремнии с субнаноразмерными толщинами слоев — это прежде всего сфера кремниевой тонкопленочной электроники сверхглубокого уровня микроминиатюризации. Так, сохранение планарности кремниевых схем предполагает, что латеральные размеры приборов должны более чем десятикратно превышать вертикальные

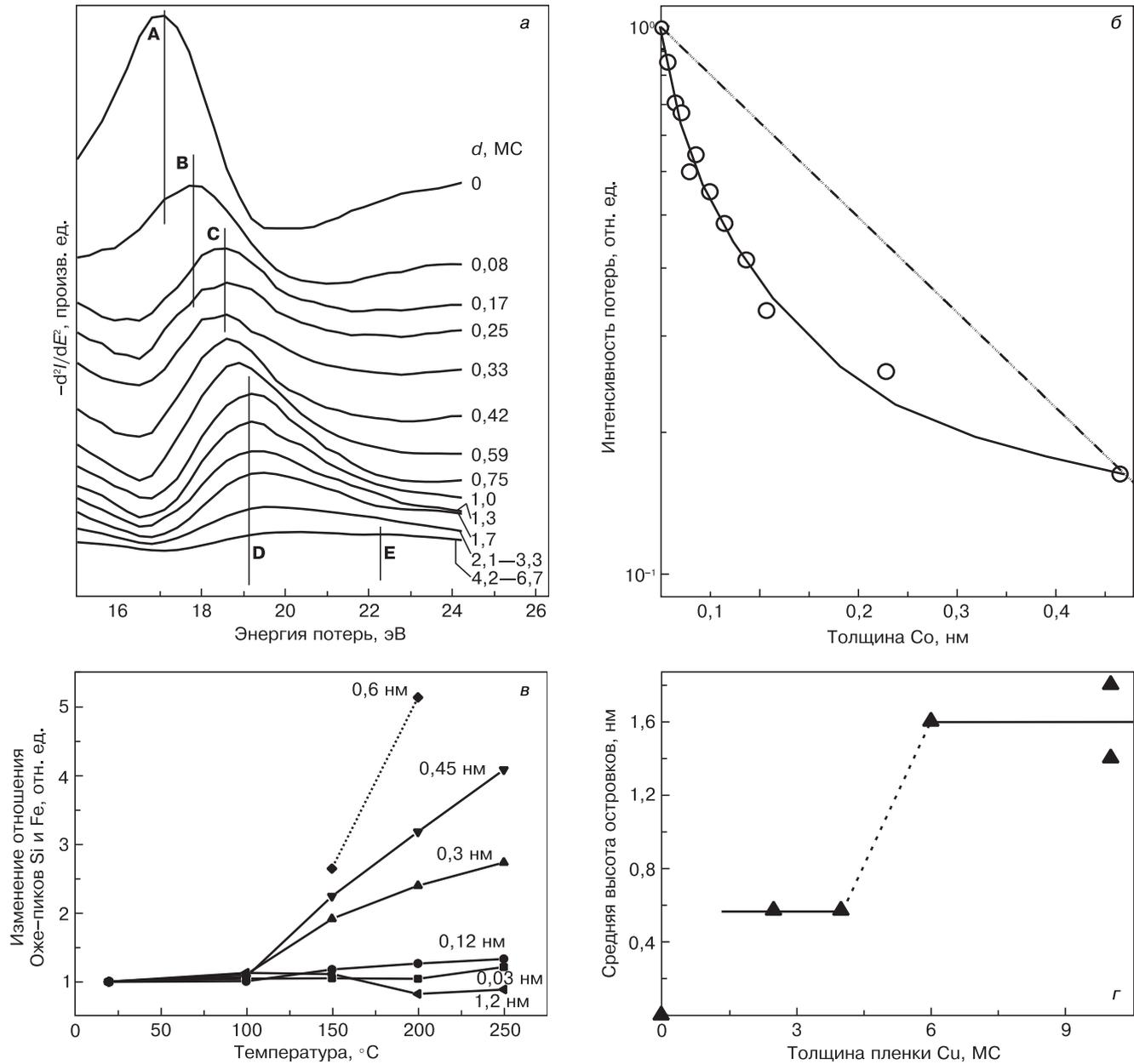


Рис. 5. 2D–3D переход:

а — зависимость энергетического положения пиков объемных плазмонных потерь в электронном дифференциальном (вычтен вклад подложки) спектре характеристических потерь энергии электронов; б — зависимость интенсивности этих потерь от толщины пленки Co на Si(111); в — изменение отношения Оже-пиков I_{Si}/I_{Fe} в пленках Fe на Si(001) в зависимости от температуры отжига; г — изменение высоты островков Cu на Si(001) в зависимости от толщины пленки Cu

Fig. 5. 2D–3D transition:

(a) volume plasmon loss peak energies in the electron differential characteristic electron energy loss spectrum (substrate contribution subtracted), (b) loss intensity as a function of the thickness of Co film on Si(111), (c) change in the ratio of Auger peak intensities I_{Si}/I_{Fe} in Fe films on Si(001) as a function of annealing temperature, (d) change in Cu island height on Si(001) as a function of Cu film thickness

размеры слоев. Если принять толщину слоя металла равной длине волны де Бройля, то минимальные латеральные размеры металлического слоя будут равны 3–4 нм. А это уже уровень фотолитографии глубокого ультрафиолета, к которому стремиться современная микро– (нано–) электроника.

Другая область применения — это функциональные наноматериалы с новыми свойствами. Подобно фотонным кристаллам, возможно создание искусственных двухмерных металлов, в частности,

на основе аморфных металлических мультислойных слоев и наномультислойных на кремнии, в которых могут быть реализованы свойства, не существующие в природе, в том числе и ферромагнитные. Конечно, вопрос о стабильности таких неравновесных наноматериалов открыт. Тем не менее, как показали недавние исследования, проведенные авторами, температурная стабильность пленок Fe на кремнии в диапазоне от одного до двух монослоев достаточно высокая, по крайней мере до 250 °C [53].

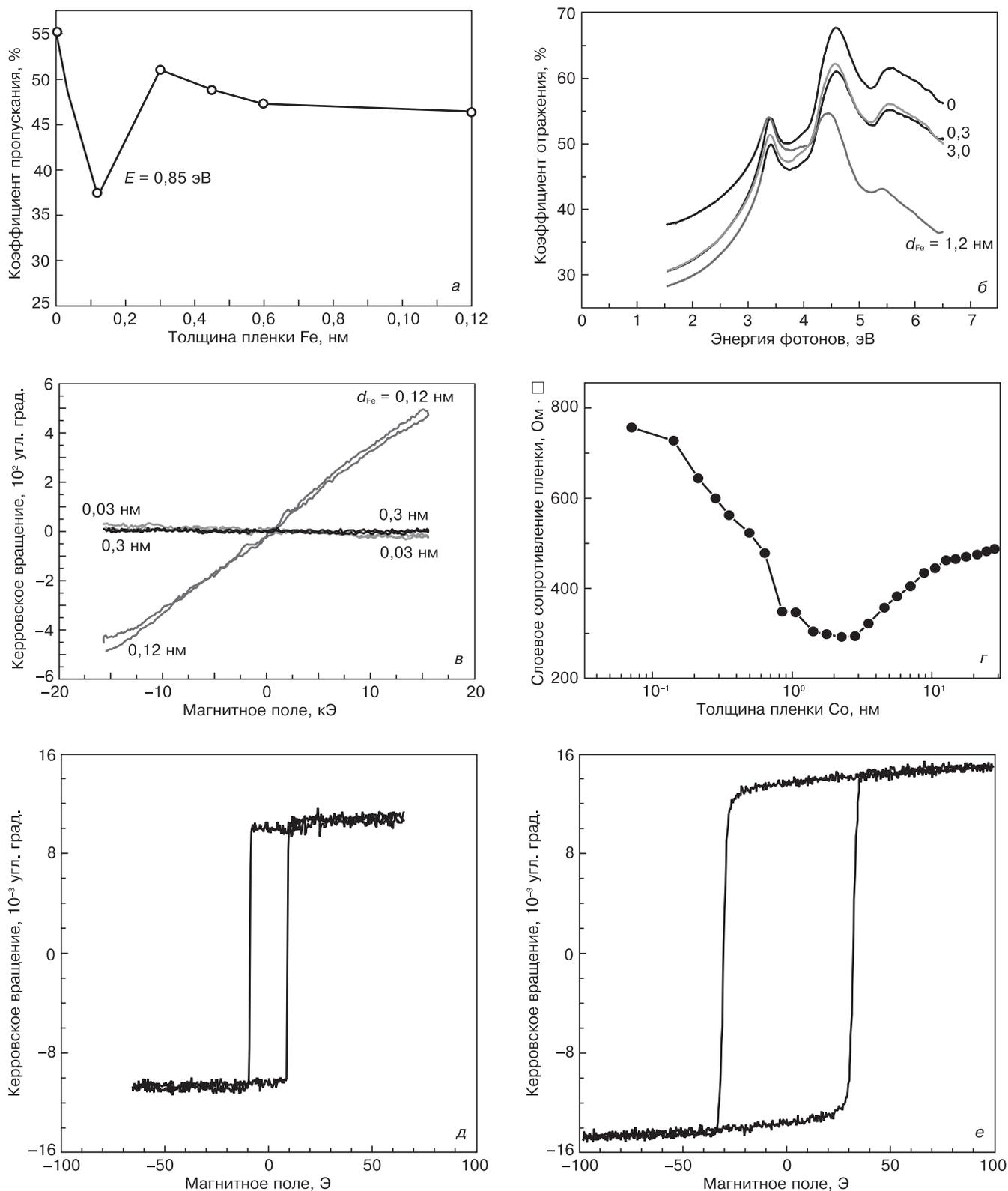


Рис. 6. Физические свойства пленок Fe на Si(001) (а–в), Co на Si(111) (г) и многослойных пленок с защитным слоем Cu ($d = 8$ МС) (ж, з): а, б — коэффициенты пропускания (а) и отражения (б) света через пленку; в — перпендикулярное намагничивание по данным магнитооптического эффекта Керра (МОКЭ); г — проводимость пленок Co на Si(111); д, е — петля гистерезиса, полученная методом МОКЭ при осаждении металлов под углом 15° и 0° соответственно

Fig. 6. Physical properties of (a–c) Fe films on Si(001), (d) Co films on Si(111) and (g, h) multilayered films with Cu protective layer ($d = 8$ ML): (a, b) film light transmission and reflection coefficients, respectively, (c) transverse magnetization as per the magneto-optic Kerr effect (MOKE) data, (d) conductivity of Co films on Si(111), (e, f) hysteresis loop by MOKE method for metal deposition angles of 15° and 0° arc deg, respectively

Заключение

Разработана концепция и технология низкотемпературного роста металлических мультислойных и наномультислойных на кремнии, которые опробованы на ряде одно- и многослойных наноструктур на основе Cr, Co, Fe и Cu, выращенных на гранях (111) и (001) монокристаллического кремния. Исследован механизм роста, морфология, а также оптические, электрические и магнитные свойства некоторых из этих структур. Показано, что разработанные методы могут лечь в основу технологии получения наноструктур и наноматериалов, которые найдут применение в наноэлектронике, наноспинтронике, нанооптоэлектронике и нанолазмонике.

Библиографический список

- Likharev, K. K.** Electronics below 10 nm. In: Nano and giga challenges in microelectronics / K. K. Likharev. – Amsterdam : Elsevier, 2003. – P. 27–68.
- Iwai, H.** Future semiconductor manufacturing—challenges and opportunities / H. Iwai // IEDM Technical Digest. – 2004. – P. 1–16.
- Nissim, Y. I.** Heterostructures on silicon: one step further with silicon. In: NATO ASI Series E: Applied Science / Ed. Y. I. Nissim, E. Rosencher. – Dordrecht (NL) : Kluwer Academic Publishers, 1989. – V. 160. – 368 p. DOI: 10.1007/978-94-009-0913-7
- Cressler, J. D.** The silicon heterostructure handbook: materials, fabrication, devices, circuits, and applications of SiGe and Si strained-layer epitaxy / J. D. Cressler. – N. Y. (NY): CRC Press, 2005. – 1210 p.
- Derrien, J.** Semiconducting silicide–silicon heterostructures: growth, properties and applications / J. Derrien, J. Chevrier, V. le Thanh, J. E. Mahan // Appl. Surface Sci. – 1992. – V. 56–58, Pt. 1. – P. 382–393.
- Jansen, R.** Silicon spintronics / R. Jansen // Nature Materials. – 2012. – V. 11. – P. 400–408.
- Chappert, C.** The emergence of spin electronics in data storage / C. Chappert, A. Fert, F. N. van Dau // Nature Materials. – 2007. – V. 6. – P. 813–823.
- Dash, S. P.** Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature / S. P. Dash, S. Sharma, R. S. Patel, M. P. de Jong, R. Jansen // Nature. – 2009. – V. 462. – P. 491–494.
- Polman, A.** Photonic materials: Teaching silicon new tricks / A. Polman // Nature Materials. – 2002. – V. 1, N 1. – P. 10–12.
- Dai, D.** Passive technologies for future large-scale photonic integrated circuits on silicon: polarization handling, light non-reciprocity and loss reduction / D. Dai, J. Bauters, J. E. Bowers // Light: Science and Applications. – 2012. – V. 1, N 3. – P. 1–12.
- Chen, G.** Predictions of CMOS compatible on-chip optical interconnect / G. Chen, H. Chen, M. Haurylau, N. A. Nelson, D. H. Albonese, P. M. Fauchet, E. G. Friedman // Integration, the VLSI Journal. – 2007. – V. 40. – P. 434–446.
- Sorger, V. J.** Toward integrated plasmonic circuits / V. J. Sorger, R. F. Oulton, R. M. Ma, X. Zhang // MRS bull. – 2012. – V. 37, N 8. – P. 728–738.
- Fert, A.** Interlayer coupling and magnetoresistance in multilayers / A. Fert, P. Bruno // Ultrathin magnetic structures II. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 1994. – P. 82–189.
- Parkin, S. S. P.** Giant Magnetoresistance / S. S. P. Parkin // Ann. Rev. of Mater. Res. – 1995. – V. 25, N 1. – P. 357–388.
- Nickel, J.** Magnetoresistance overview / J. Nickel – Palo Alto (CA, USA): Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department. – 1995. – P. 11.
- Hiraki, A.** Low-temperature migration of silicon in metal films on silicon substrates studied by backscattering techniques / A. Hiraki, E. Lugujo // J. Vac. Sci. and Technol. – 1972. – V. 9, N 1. – P. 155–158.
- Усков, В. А.** Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии / В. А. Усков, Е. А. Ерофеева, Н. А. Лиева // Легирование полупроводников. – М. : Наука, 1982. – С. 110–114.
- Зубарев, Е. Н.** Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний / Е. Н. Зубарев // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 491–520.
- Aballe, L.** Probing interface electronic structure with overlayers quantum-well resonances: Al/Si (111) / L. Aballe, C. Rogero, P. Kratzer, S. Gokhale, K. Horn // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87, N 15. – P. 156801 (1–4).
- Demuth, J. E.** Phase separation on an atomic scale: The formation of a novel quasiperiodic 2D structure / J. E. Demuth, U. K. Koehler, R. J. Hamers, P. Kaplan // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 62, N 6. – P. 641–644.
- Gomer, R.** Approaches to the theory of chemisorption / R. Gomer // Acc. Chem. Res. – 1975. – V. 8, N 12. – P. 420–427. DOI: 10.1021/ar50096a005
- Chang, Y. J.** Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide–silicon interfaces / Y. J. Chang, J. L. Erskine // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28, N 10. – P. 5766–5773.
- Brillson, L. J.** The structure and properties of metal–semiconductor interfaces / L. J. Brillson // Surface Sci. Rep. – 1982. – V. 2, N 2. – P. 123–326.
- Bisi, O.** Atomic intermixing and electronic interaction at the Pd–Si (111) interface. / O. Bisi, K. N. Tu // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52, N 18. – P. 1633–1636.
- Calandra, C.** Electronic properties on silicon–transition metal interface compounds / C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviani // Surface Sci. Rep. 1985. – V. 4, N 5. – P. 271–364.
- Hong, Z. H.** Effect of substrate temperature and incident energy for alloyization of Co onto Cu (001) substrate / Z. H. Hong, S. F. Hwang, T. H. Fang // Adv. Mater. Res. – 2008. V. 47–50. – P. 375–378.
- Kim, S. P.** Surface alloy formation of Co on Al surface: Molecular dynamics simulation / S. P. Kim, Y. C. Chung, S. C. Lee, K. R. Lee, K. H. Lee // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, N 10. – P. 8564–8566.
- Nurminen, L.** Reconstruction and intermixing in thin Ge layers on Si (001) / L. Nurminen, F. Tavazza, D. P. Landau, A. Kuronen, K. Kaski // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, N 8. – P. 085326 (1–10).
- Nacer, B.** Deposition of metallic clusters on a metallic surface at zero initial kinetic energy: Evidence for implantation and site exchanges / B. Nacer, C. Massobrio, C. Félix // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56, N 16. – P. 10590–10595.
- MacLeod, J. M.** Modified Stranski–Krastanov growth in Ge/Si heterostructures via nanostenciled pulsed laser deposition / J. M. MacLeod, C. V. Cojocar, F. Ratto, C. Harnagea, A. Bernardi, M. I. Alonso, F. Rosei // Nanotechnology. – 2012. – V. 23, N 6. – P. 065603 (1–9).
- Plusnin, N. I.** Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111) / N. I. Plusnin, A. P. Milenin, B. M. Ilyashenko, V. G. Lifshits // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2002. – N 9/10. – P. 129–146.
- Plusnin, N. I.** The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon / N. I. Plusnin, B. M. Ilyashenko, A. P. Milenin // Physics of Low-Dimensional Structures. – 2002. – N 11/12. – P. 39–48.
- Пат. 2486279 (РФ). Способ формирования ультратонкой пленки / Н. И. Плюснин, 2013.
- Zhang, Z.** Atomistic processes in the early stages of thin-film growth / Z. Zhang, M. G. Lagally // Science. – 1997. – V. 276, N 5311. – P. 377–383. DOI: 10.1126/science.276.5311.377
- Plusnin, N. I.** Formation of Co ultrathin films on Si (111): Growth mechanisms, electronic structure and transport / N. I. Plusnin, V. M. Ilyashenko, S. A. Kitan, S. V. Krylov // Appl. Surface Sci. – 2007. – V. 253, N 17. – P. 7225–7229.
- Plusnin, N. I.** Optical and magnetic properties of atomically thin Fe film on Si(001) / N. I. Plusnin, V. M. Ilyashenko, S. A. Kitan, S. V. Krylov, N. A. Tarima, R. V. Pisarev, V. V. Pavlov // Proc. of 17th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology. – St. Petersburg : Ioffe Institute, 2009. – P. 200–201.
- Fert, A.** Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics / A. Fert // Rev. Modern Phys. – 2008. – V. 80, N 4. – P. 1517–1530.
- Wadley, H. N.** Atomic assembly of giant magnetoresistive multilayers / H. N. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – V. 672. – P. O4.1.1–O4.1.14.
- Плюснин, Н. И.** Структурно-фазовые превращения на начальных стадиях конденсации меди на Si(001) / Н. И. Плюснин, В. М. Ильященко, С. А. Китань, Н. А. Тарима // Поверхностные, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 8. – С. 29–40.
- Плюснин, Н. И.** Рост на подложке Si(100)2×1, структурные и магнитные свойства структур на основе нанослоев Fe, Co и

Су / Н. И. Плюснин, В. М. Ильященко, П. А. Усачев, В. В. Павлов // Журн. техн. физики. – 2015. – Т. 85, вып. 10. – С. 87–93.

41. **Nakatsuka, O.** Electrical properties of epitaxial NiSi₂/Si contacts with extremely flat interface formed in Ni/Ti/Si (001) system / O. Nakatsuka, A. Suzuki, A. Sakai, M. Ogawa, S. Zaima // *Microelectronic engineering*. – 2006. – V. 83, N 11. – P. 2272–2276.

42. **Jang, M.** Characteristics of Schottky diode and Schottky barrier Metal–Oxide–Semiconductor field–effect transistors / M. Jang, Y. Kim, M. Jun, S. Lee // *J. Semiconductor Technol. and Sci.* – 2005. – V. 5, N 2. – P. 69–76.

43. **Weber, W. M.** Silicon–nanowire transistors with intruded nickel–silicide contacts / W. M. Weber, L. Geelhaar, A. P. Graham, E. Unger, G. S. Duesberg, M. Liebau, W. Pamler, C. Cheze, H. Riechert, P. Lugli, F. Kreupl // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, N 12. – P. 2660–2666.

44. **Landman, U.** Metal–semiconductor nanocontacts: Silicon nanowires / U. Landman, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov, P. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85, N 9. – P. 1958–1961.

45. **Jansen, R.** The spin–valve transistor: a review and outlook / R. Jansen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V. 36, N 19. – P. R289–R308.

46. **Monsma, D. J.** Development of the spin–valve transistor / D. J. Monsma, R. Vlutters, T. Shimatsu, E. G. Keim, R. H. Mollema, J. C. Lodder // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1997. – V. 33, N 5. – P. 3495–3499.

47. **Kimura, T.** Spin–dependent boundary resistance in the lateral spin–valve structure / T. Kimura, J. Hamrle, Y. Otani,

K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 85, N 16. – P. 3501–3503.

48. **Xiao, M.** Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field–effect transistor / M. Xiao, I. Martin, E. Yablonoitch, H. W. Jiang // *Nature*. – 2004. – V. 430, N 22. – P. 435–439.

49. **De Boeck, J.** Hybrid epitaxial structures for spintronics / J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, G. Borghs // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 412, N 1. – P. 3–13.

50. **Wu, Y.** Nano spintronics for data storage / Y. Wu // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* / Ed. by H. S. Nalwa – Valencia (USA) : American Scientific Publishers, 2004. – V. X. – P. 1–50.

51. **Zhu, S.** CMOS–Compatible silicon nanoplasmonics for on–chip integration / S. Zhu, G. Q. Lo, D. L. Kwong // *World Acad. of Sci., Eng. and Technol.* – 2012. – V. 6, N 9. – P. 486–492.

52. **Temnov, V. V.** Active magneto–plasmonics in hybrid metal–ferromagnet structures / V. V. Temnov, G. Armelles, U. Woggon, D. Guzato, A. Cebollada, A. Garcia–Martin, J.–M. Garcia–Martin, T. Thomay, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch // *Nature Photonics*. – 2010. – V. 4, N 2. – P. 107–111.

53. **Plusnin, N. I.** Metal thin–film nanophases and their interface with silicon / N. I. Plusnin, V. M. Il'yashchenko, S. A. Kitani', S. V. Krylov // *J. Phys.: Conf. Series*. – 2008. – V. 100, N 5. – P. 052094 (1–4).

Работа частично выполнена в рамках Комплексной программы фундаментальных исследований «Дальний Восток» — проекты: ДВ–14–3.1.7, ДВ–14–3.1.8 и ДВ–14–3.1.34.

Автор благодарит всех коллег и соавторов за участие в исследованиях. Автор благодарит также В. В. Павлова и П. А. Усачева (ФТИ РАН им. Ф. А. Иоффе) за измерения магнитных характеристик методом МОКЭ.

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 81–94.

Metallic Nanofilms on Single Crystal Silicon: Growth, Properties and Applications

Nikolai I. Plyusnin — Chief Scientific Officer, Associate Professor, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (plusnin@iacp.dvo.ru).

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS (IACP)
5 Radio Str., Vladivostok 690041, Russia

Abstract. The metal–silicon thin–film system is not isostructural and furthermore exhibits pronounced interdiffusion and chemical reactions. Therefore the growth of metallic films on silicon leads to a high concentration of defects in the film, especially at its substrate interface. The material also contains stress and a transition layer consisting of melts or compounds (silicides).

We have considered theoretical viewpoints and reviewed experimental data on the growth and properties of metallic nanofilms (including multilayered ones) on silicon, and also provided a brief review of their applications. The films consist either of atomic–sized, quabquantum sized and quantum sized layers. We have suggested a low temperature film growth technology based on freezing growing layers during deposition by maintaining a low temperature of the substrate and using an atomic beam with a reduced heat power. The technology uses a specially shaped deposition system in which the distance between the source and the substrate is comparable to their size or smaller. Furthermore, we use a special time sequence of deposition that provides for a reduced substrate surface temperature due to greater intervals between deposition pulses. This growth method of atomically thin films and multilayered nanofilms excludes interdiffusion between the layers, reduces three–dimensional growth rate and relatively increases lateral layer growth rate.

Keywords: metal, silicon, silicide film, single crystal substrate, interdiffusion, reaction, growth, molecular beam flow, low temperature growth, growth methods.

References

- Likharev K. K. Electronics below 10 nm, In. : *Nano and giga challenges in microelectronics*. Eds.: Greer J., Korkein A., Labanowski J. Amsterdam: Elsevier, 2003. pp. 27–68
- Iwai H. *Future semiconductor manufacturing–challenges and opportunities*, Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International. IEEE, pp. 1–16
- Nissim Y. I. and Rosencher E., eds. *Heterostructures on Silicon: One Step Further with Silicon*, NATO ASI Series E: Applied Science – vol. 160, Kluwer Academic, Dordrecht, 1989.
- Cressler J.D., ed. *The Silicon Heterostructure Handbook: Materials, Fabrication, Devices, Circuits, and Applications of SiGe and Si Strained–Layer Epitaxy*, New York (NY): CRC Press, 2005. 1210 p.
- Derrien J., Chevrier J., Le Thanh V., Mahan J. E. Semiconducting silicide–silicon heterostructures: growth, properties and applications, *Applied Surface Science*, 1992, vol. 56–58, Part 1, pp. 382–393.
- Jansen R. Silicon spintronics, *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 400–408.
- Chappert C., Fert A., Van Dau F. N. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials*, 2007, Vol. 6, pp. 813–823.
- Dash S. P., Sharma S., Patel R. S., de Jong M. P., Jansen R. Electrical creation of spin polarization in silicon at room temperature. *Nature*, 2009, vol. 462, pp. 491–494.
- Polman A. Photonic materials: Teaching silicon new tricks. *Nature Materials*, 2002, vol. 1, no. 1, pp. 10–12.
- Dai D., Bauters J., Bowers J. E. Passive technologies for future large–scale photonic integrated circuits on silicon: polarization handling, light non–reciprocity and loss reduction. *Light: Science & Applications*. 2012. vol. 1. no. 3, pp. 1–12.
- Chen G., Chen H., Haurylau M., Nelson N. A., Albonesi D. H., Fauchet P. M., Friedman E. G. Predictions of CMOS compatible on–

- chip optical interconnect. *Integration, the VLSI Journal*, 2007, vol. 40, pp. 434–446.
12. Sorger V. J., Oulton R. F., Ma R. M., Zhang, X. Toward integrated plasmonic circuits. *MRS bulletin*, 2012, vol. 37, no. 8, pp. 728–738.
13. Fert A. and Bruno P. Interlayer Coupling and Magnetoresistance in Multilayers. In: *Ultrathin Magnetic Structures II*, Berlin Heidelberg: Springer, 1994, pp. 82–189.
14. Parkin S. S. P. Giant Magnetoresistance. *Annual Review of Materials Research*, 1995, vol. 25, no. 1, pp. 357–388.
15. Nickel J. *Magnetoresistance overview*. Palo Alto, CA, USA: Hewlett-Packard Laboratories, Technical Publications Department, 1995. p. 11.
16. Hiraki A., Lugujo E. Low-temperature migration of silicon in metal films on silicon substrates studied by backscattering techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1972, vol. 9, no. 1, pp. 155–158.
17. Uskov V. A., Erofeeva E. A., Lineva N. A. The low-temperature diffusion of impurities in silicon. In: *Legirovanie poluprovodnikov*. Moscow: Science, 1982. Pp. 110–114. (In Russ.)
18. Zubarev E. N., Reaction diffusion in nanoscale layered systems of metal/silicon. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 2011, vol. 181, no. 5, pp. 491–520.
19. Aballe L., Rogero C., Kratzer P., Gokhale S., Horn K. Probing interface electronic structure with overlayers quantum-well resonances: Al/Si (111). *Physical review letters*, 2001, vol. 87, no. 15, pp. 156801 (1–4).
20. Demuth J. E., Koehler U. K., Hamers R. J., Kaplan P. Phase Separation on an Atomic Scale: The Formation of a Novel Quasiperiodic 2D Structure. *Physical review letters*, 1989, vol. 62, no. 6, pp. 641–644.
21. Gomer R. Approaches to the theory of chemisorption. *Accounts of Chemical Research*, 1975, vol. 8, no. 12, 420–427. DOI: 10.1021/ar50096a005
22. Chang Y. J., Erskine J. L. Diffusion layers and the Schottky-barrier height in nickel silicide–silicon interfaces. *Physical Review B*, 1983, vol. 28, no. 10, pp. 5766–5773.
23. Brillson L. J. The structure and properties of metal–semiconductor interfaces. *Surface Science Reports*, 1982, vol. 2, no. 2, pp. 123–326.
24. Bisi O., Tu K. N. Atomic intermixing and electronic interaction at the Pd–Si (111) interface. *Physical review letters*, 1984, vol. 52, no. 18, pp. 1633–1636.
25. Calandra C., Bisi O., Ottaviani G. Electronic properties on silicon–transition metal interface compounds. *Surface Science Reports*, 1985, vol. 4, no. 5, pp. 271–364.
26. Hong Z. H., Hwang S. F., Fang T. H. Effect of Substrate Temperature and Incident Energy for Alloyization of Co onto Cu (001) Substrate. In: *Advanced Materials Research*, 2008, vols. 47–50, pp. 375–378.
27. Kim S. P., Chung Y. C., Lee S. C., Lee K. R., Lee K. H. Surface alloy formation of Co on Al surface: Molecular dynamics simulation. *Journal of applied physics*, 2003, vol. 93, no. 10, pp. 8564–8566.
28. Nurminen L., Tavazza F., Landau D. P., Kuronen A., Kaski K. Reconstruction and intermixing in thin Ge layers on Si (001). *Physical Review B*, 2003, vol. 68, no. 8, pp. 085326 (1–10).
29. Nacer B., Massobrio C., Félix C. Deposition of metallic clusters on a metallic surface at zero initial kinetic energy: Evidence for implantation and site exchanges. *Physical Review B*, 1997, vol. 56, no. 16, pp. 10590–10595.
30. MacLeod J. M., Cojocar C. V., Ratto F., Harnagea C., Bernardi A., Alonso M. I., Rosei F. Modified Stranski–Krastanov growth in Ge/Si heterostructures via nanostenciled pulsed laser deposition. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, no. 6, pp. 065603 (1–9).
31. Plusnin N. I., Milenin A. P., Iliyashenko B. M., Lifshits V. G., Elevated rate growth of nanolayers of Cr and CrSi₂ on Si(111). *Physics of Low-Dimensional Structures*, 2002, no. 9/10, pp. 129–146.
32. Plusnin N. I., Iliyashenko B. M., Milenin A. P. The growth and conductivity of transition metal nanolayers on silicon. *Physics of Low-Dimensional Structures*, 2002, no. 11/12, pp. 39–48.
33. Pat. 2486279 (RF). *Sposob formirovaniya ul'tratonkoi plenki [A method of forming an ultra-thin film]* / N. I. Plusnin, 2013.
34. Zhang Z., Lagally M. G. Atomistic processes in the early stages of thin-film growth. *Science*, 1997, vol. 276, no. 5311, pp. 377–383. DOI: 10.1126/science.276.5311.377
35. Plusnin N. I., Iliyashenko V. M., Kitan S. A., Krylov S. V. Formation of Co ultrathin films on Si (111): Growth mechanisms, electronic structure and transport. *Applied surface science*, 2007, vol. 253, no. 17, pp. 7225–7229.
36. Plusnin N. I., Iliyashenko V. M., Kitan' S. A., Krylov S. V., Tarima N. A., Pisarev R. V., Pavlov V. V. Optical and magnetic properties of atomically thin Fe film on Si(001). *Proc. of 17th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology*. St. Peterburg: Ioffe Institute, 2009. pp. 200–201.
37. Fert A. Nobel lecture: Origin, development, and future of spintronics. *Reviews of Modern Physics*, 2008, vol. 80, no. 4, pp. 1517–1530.
38. Wadley H. N., Zhou X., Johnson R. A. Atomic assembly of giant magnetoresistive multilayers. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Cambridge: Cambridge University Press, 2001, vol. 672, pp. O4.1.1–O4.1.14.
39. Plyusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Kitan' S. A., Tarima N. A. Structural and phase transformations during initial stages of copper condensation on Si(001). *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011, vol. 5, no. 4, pp. 734–745. DOI: 10.1134/S1027451011060140
40. Plyusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Usachev P. A., Pavlov V. V. Growth and structural and magnetic properties of multilayer Fe, Co, and Cu nanofilms on silicon. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics*. 2015, vol. 85, no. 10, pp. 87–93. (In Russ.)
41. Nakatsuka O., Suzuki A., Sakai A., Ogawa M., Zaima S. Electrical properties of epitaxial NiSi₂/Si contacts with extremely flat interface formed in Ni/Ti/Si (001) system. *Microelectronic engineering*, 2006, vol. 83, no. 11, pp. 2272–2276.
42. Jang M., Kim Y., Jun M., Lee S. Characteristics of Schottky Diode and Schottky Barrier Metal–Oxide–Semiconductor Field–Effect Transistors. *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 69–76.
43. Weber W. M., Geelhaar L., Graham A. P., Unger E., Duesberg G. S., Liebau M., Pamler W., Che'ze C., Riechert H., Lugli P., Kreupl F. Silicon–nanowire transistors with intruded nickel–silicide contacts. *Nano letters*, 2006, vol. 6, no. 12, pp. 2660–2666.
44. Landman U., Barnett R. N., Scherbakov A. G., Avouris P. Metal–semiconductor nanocontacts: Silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 85, no. 9, pp. 1958–1961.
45. Jansen R. The spin–valve transistor: a review and outlook. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, vol. 36, no. 19, pp. R289–R308.
46. Monsma D. J., Vlutters R., Shimatsu T., Keim E. G., Mollema R. H., Lodder J. C. Development of the spin–valve transistor. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1997, vol. 33, no. 5, pp. 3495–3499.
47. Kimura T., Hamrle J., Otani Y., Tsukagoshi K., Aoyagi Y. Spin–dependent boundary resistance in the lateral spin–valve structure. *Applied physics letters*, 2004, vol. 85, no. 16, pp. 3501–3503.
48. Xiao M., Martin L., Yablonovitch E., Jiang H. W. Electrical detection of the spin resonance of a single electron in a silicon field–effect transistor. *Nature*, 2004, vol. 430, no. 22, pp. 435–439.
49. De Boeck J., Van Roy W., Motsnyi V., Liu Z., Dessesin K., Borghs G. Hybrid epitaxial structures for spintronics. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 412, no. 1, pp. 3–13.
50. Wu Y. Nano spintronics for data storage. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. Ed. Nalwa H. S., Valencia: American Scientific Publishers, USA, 2004, vol. X, pp. 1–50.
51. Zhu S., Lo G. Q., Kwong D. L. CMOS-Compatible Silicon Nanoplasmonics for On-Chip Integration. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2012, vol. 6, no. 9, pp. 486–492.
52. Temnov V. V., Armelles G., Woggon U., Guzатов D., Ceibollada A., Garcia-Martin A., Garcia-Martin J.-M., Thomay T., Leitenstorfer A., Bratschitsch R. (2010). Active magneto-plasmonics in hybrid metal–ferromagnet structures. *Nature Photonics*, 4(2), 107–111.
53. Plusnin N. I., Il'yashchenko V. M., Kitan' S. A., Krylov S. V. Metal thin-film nanophases and their interface with silicon. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 100, no. 5, pp. 052094 (1–4).

Acknowledgements. The work was partially performed within the Integrated Fundamental Research Program «Far East», Projects Nos. DV-14-3.1.7, DV-14-3.1.8 and DV-14-3.1.34. The Author wishes to thank all colleagues and co-authors for their contribution to the studies, as well as V. V. Pavlov and P. A. Usachev (F. A. Ioffe PTI, RAS) for magneto-optics Kerre effect (MOKE) measurements of magnetic parameters.

Received August 21, 2014

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 95—102.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-95-102*

УДК 621.315.592:548.4

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ОСЛАБЛЕННОЙ КОНВЕКЦИИ РАСПЛАВА И ГАЗООБМЕНА

© 2015 г. М. А. Гоник

ООО «Центр материаловедения «Фотон»,
ул. Ческа Липа, д. 10, Александров, Владимирская область, 601655, Россия

Впервые методом направленной кристаллизации с использованием погруженного в расплав нагревателя выращен слиток мультикристаллического кремния. Для изучения взаимодействия материала корпуса нагревателя с расплавленным кремнием использован макет нагревателя в виде графитовой пластины, покрытой защитным слоем SiC специальной структуры. В процессе кристаллизации пластина находилась на поверхности расплава и практически полностью перекрывала зеркало расплава. Это существенно снизило интенсивность газообмена между расплавом и атмосферой в печи. В отсутствие свободной поверхности у расплава конвекция Марангони не возникала. Кристалл рос в условиях ослабленной конвекции расплава, особенно на завершающей стадии кристаллизации, когда толщина слоя расплава была значительно меньше поперечного размера тигля. Установлено, что полученный кристалл имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Измеренное удельное сопротивление меняется с высотой слитка от 1 до 1,3 Ом · см, а время жизни неосновных носителей заряда достигает 3,7 нс. С помощью Фурье-ИК-спектроскопии проведено исследование распределения кислорода и углерода по слитку. Показан принципиально иной характер изменения концентрации углерода по высоте слитка по сравнению с типичной линейной зависимостью для метода направленной кристаллизации.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, погруженный в расплав нагреватель, мультикристаллический кремний, характеристика, содержание кислорода и углерода.

Введение

Эффективность солнечных элементов напрямую связана с качеством используемого кремния. Чем меньше кристаллических дефектов присутствует в материале, тем выше КПД получаемого элемента. Вместе с тем стоимость производства совершенных монокристаллов значительно выше, чем мультикристаллических слитков и лент. Учитывая этот показатель, качество полученного материала, а также потенциал технологии для ее дальнейшего развития, можно ожидать, что мультикристаллический кремний будет играть всевозрастающую роль. Сказанное подтверждает и современное состояние рынка: ~45—55 % занимает мультикристаллический кремний и 35—45 % — монокристаллический. При этом одной из важнейших задач становится разработка технологий получения мультикристаллического материала из очищенного

исходного металлургического кремния.

Рост кристаллов многокомпонентных систем является по своей сути сложным процессом, так как включает в себя нелинейное взаимодействие течения жидкости, тепло- и массоперенос, учет фазовой диаграммы, а также взаимодействия на микро- и макроуровне. Большинство из этих процессов осложнено действием гравитации.

Аналогично и в процессах очистки при сегрегации компонент конвекция играет крайне важную роль. Конвекцией необходимо управлять. Это поможет максимально усилить эффект очистки в процессе сегрегации, избежать внедрения посторонних фаз, которые присутствуют в металлургическом кремнии, и металлических включений в объем кристаллизующего материала.

Течения в расплаве могут как улучшать, так и ухудшать однородность распределения приме-

Гоник Михаил Александрович — кандидат техн. наук, директор, e-mail: michael.a.gonik@gmail.com.

си в выращиваемом кристалле. С одной стороны, конвекция, способствуя перемешиванию примеси в расплаве, повышает однородность ее распределения. С другой — течения в расплаве переносят примесь и способны нарушить однородность ее распределения в выращиваемых кристаллах, создавая области с локальным избытком или недостатком примеси. В этом смысле течения вредны, и их нужно эффективно подавлять. Особенно вредны колебательные течения в расплаве, так как при таком течении примесь перераспределяется непредсказуемым образом.

Диапазон скоростей течения расплава может меняться от весьма незначительных по величине до турбулентной вынужденной конвекции. В первом случае очень сильные магнитные поля используют для подавления какой-либо конвекции [1] и создания условий, благоприятствующих установлению режима диффузионного переноса. Второй вид конвекции иногда применяют при очистке за счет увеличения массопереноса и, следовательно, сегрегации вблизи фронта кристаллизации.

В последнее время электромагнитное поле используют и при выращивании мультикристаллического кремния для создания и управления вынужденными конвективными течениями [2]. Этим добиваются определенной гомогенизации расплава и отвода нежелательных примесей и включений, таких как углерод и металлические элементы, от фронта кристаллизации. Вместе с тем теоретические исследования [3, 4] и проведенные на их основе эксперименты [5] показали, что можно повысить качество выращиваемого кристалла за счет значительного подавления свободной конвекции. Более того, в методе Бриджмена [5] наблюдали устойчивый монокристаллический рост кремния за счет зародышеобразования в центре плоского дна тигля и формирования кристалла в направлении к периферии дна. А распределение примесей в слитке мультикристаллического кремния существенным образом зависело от скорости кристаллизации. Таким образом, вопрос об альтернативных подходах, позволяющих снизить уровень включений и других дефектов в кристалле, по-прежнему остается открытым и требует специальных исследований.

Их проведение в последнее время стало возможным благодаря реализации метода осевого теплового потока на фронте кристаллизации (ОТФ–метода) для выращивания моно– [6] и мультикристаллического кремния [7]. Речь идет о росте кристалла из тонкого слоя расплава. Такой слой создается за счет использования погруженного в расплав нагревателя [8, 9] и протекает в условиях практически полностью подавленной естественной конвекции и контроля за распределением примесей вблизи фронта кристаллизации. Численное моделирование процесса кристаллизации [10], проведенное для кристалла диаметром 300 мм, показало, что при выращивании

кремния ОТФ–методом может быть достигнуто удовлетворительное радиальное распределение (< 3 %) кислорода и легирующей примеси. Как следует из расчетов теплопереноса при получении слитка кремния размером $800 \times 800 \times 400$ мм³ методом направленной кристаллизации [11], использование погруженного ОТФ–нагревателя позволяет не только получить благоприятную форму фронта кристаллизации, но и более высокое значение осевого градиента вдоль него. В условиях однородного распределения примеси в расплаве и слабой ламинарной конвекции вблизи фронта кристаллизации можно ожидать низкого уровня включений и дефектов в самом кристалле кремния.

Общей проблемой при получении мультикристаллического кремния является высокое содержание в нем кислорода и углеродсодержащих элементов, которые снижают эффективность солнечных батарей [12]. Их присутствие и окончательное распределение в слитке существенным образом обусловлены газообменом соединений SiO и CO между расплавом кремния, выращиваемого в тиглях из плавленного кварца, и рабочей средой камеры [13]. Графитовые части печи после взаимодействия с монооксидом кремния являются главным источником углерода в выросшем кристалле. Для предотвращения интенсивного потока CO к поверхности расплава в последнее время применяют крышки различных конструкций. Чем меньше расстояние между крышкой и зеркалом расплава, т. е. чем меньше зазор, через который поступает монооксид углерода, тем меньше концентрация углерода в расплаве [14]. Однако дальнейшее уменьшение этого расстояния лимитировано тепловым расширением кремния при затвердевании расплава.

Ниже представлены результаты выращивания мультикристаллического кремния методом направленной кристаллизации в присутствии погруженного нагревателя. В такой конфигурации кремний получен впервые. Поэтому основное внимание уделено в первую очередь подготовке и проведению эксперимента. При реализации эксперимента были созданы условия пониженного газообмена между расплавом в тигле и рабочей средой. Интенсивность конвекции в процессе кристаллизации менялась. Поэтому полученный материал отличался от стандартного.

Аппаратура и техника эксперимента

На рис. 1, а (см. вторую стр. обложки) представлена схема ОТФ–метода, который детально был описан ранее в работах [9, 15]. Идея его реализации для выращивания мультикристаллического кремния заключается в установке погруженного нагревателя непосредственно на пластину кремния. Эта пластина размещена на дне тигля и служит затравочным материалом, а перед началом кристаллизации она контролируется подплавляется. Рост осуществля-

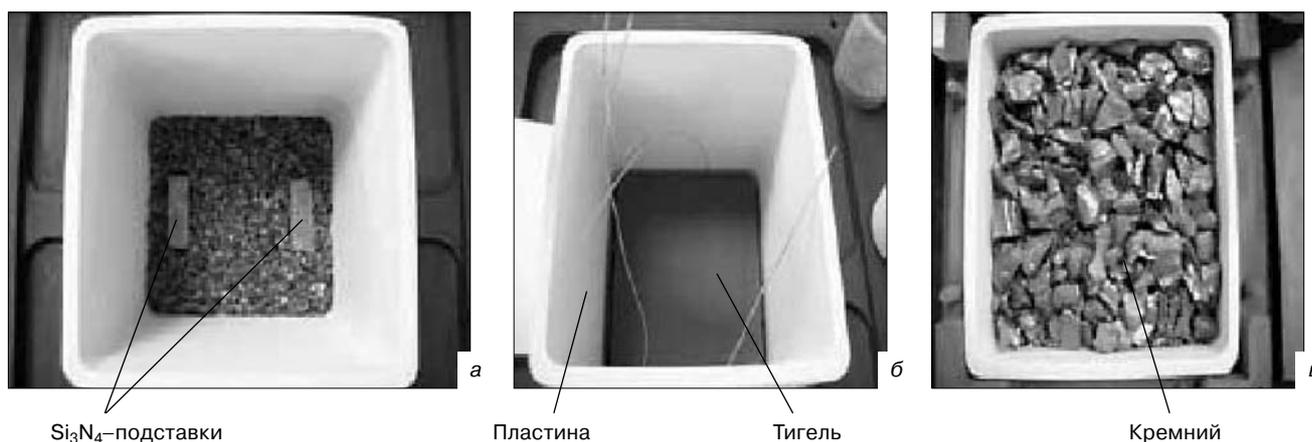


Рис. 2. Процедура загрузки в тигель шихты и подставок (а), пластины (б), кусков кремния (в)

Fig. 2. Loading of (a) Charge and Supports, (b) Plate and (c) Silicon Pieces into the Crucible

ется из шихты кремния, загруженной в тигель поверх ОТФ-нагревателя и расплавленной до начала кристаллизации.

Эксперимент проводили в Институте Фраунгофера ISE (г. Фрайбург, Германия) на печи MultiCrystallizer VGF 732 Si производства компании PVA TePla. Для кристаллизации использовали кварцевый тигель формата G1 фирмы Vesuvius (рис. 2), изнутри защищенный стандартным Si₃N₄-покрытием. В качестве ОТФ-нагревателя использовали его макет в виде сплошной графитовой пластины высотой 30 мм, которая была покрыта защитным слоем SiC, имеющим особую нанокристаллическую структуру [16]. Загрузка кремния, который дополнительно легировали бором до концентрации, обеспечивающей удельное сопротивление в слитке на уровне 1 Ом·см, составила ~ 14 кг. Макет ОТФ-нагревателя (см. рис. 1, а, вторая стр. обложки) укладывали на две подставки из пористого Si₃N₄, чтобы обеспечить начальный зазор от дна тигля в 30 мм, который заполняли мелкой фракцией кремния. Поверх пластины был загружен кремний большими кусками.

Направленную кристаллизацию осуществляли в вертикальном градиенте температуры (с преимущественным выделением мощности на верхнем плоском нагревателе печи) по стандартной схеме без специального учета в реализованном температурном режиме наличия пластины. После расплавления всей шихты пластина всплыла, перекрыв собой практически все зеркало расплава (см. рис. 1, в, вторая стр. обложки). Высота расплава в тигле составила ~100 мм. Транспорт газообразного монооксида кремния и кислорода из расплава в окружающую среду (и обратно) осуществлялся через предусмотренный между пластиной и тиглем зазор, составлявший ~15 мм по всему периметру тигля.

Для сравнения характера тепло- и массопереноса в процессе кристаллизации проводили численные расчеты с использованием пакета RealSIM для реальной геометрии эксперимента и двух случаев: с ОТФ-пластиной и без нее.

Полученный слиток был сначала раскроен на две половины вдоль направления роста для визуального изучения его структуры. Дефекты в объеме исследовали с помощью ИК-спектров пропускания, также проводили измерения электропроводности материала и времени жизни неосновных носителей заряда. Содержание углерода и кислорода в кремнии определяли методом ИК-Фурье-анализа. Для этого слиток был дополнительно разрезан вдоль и поперек на блоки толщиной 20 мм, из которых были приготовлены пластины толщиной 2 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены изображения слитка мультикристаллического кремния, выращенного с использованием графитовой пластины в качестве макета ОТФ-нагревателя. Внешний осмотр графитовой пластины, освобожденной местами от кремния (см. рис. 3, в), не показал каких-либо изменений качества ее поверхности. Не наблюдается никаких следов возможных химических процессов и в графите под защитным слоем.

Слиток кремния (рис. 4, а, вторая стр. обложки) имеет ярко выраженную столбчатую структуру с достаточно большим размером зерна. На дне тигля хорошо видны подставки из нитрида кремния, а в самой верхней части слитка — трещины (см. рис. 4, б, вторая стр. обложки). Последние, по-видимому, связаны с присутствием пластины при затвердевании последней порции кремния. На высоте 40 мм видна небольшая область включений, возможно, карбида кремния. Измеренные параметры слитка соответствуют среднему качеству мультикристаллического кремния. Удельное сопротивление — в диапазоне от 1 до 1,3 Ом·см, а время жизни неосновных носителей достигало 3,7 мкс в его верхней части.

Содержание кислорода и углерода в объеме кристалла можно проследить по данным таблицы, построенной по результатам работы [17]. Измерения проводили в пластинах, вырезанных из средней

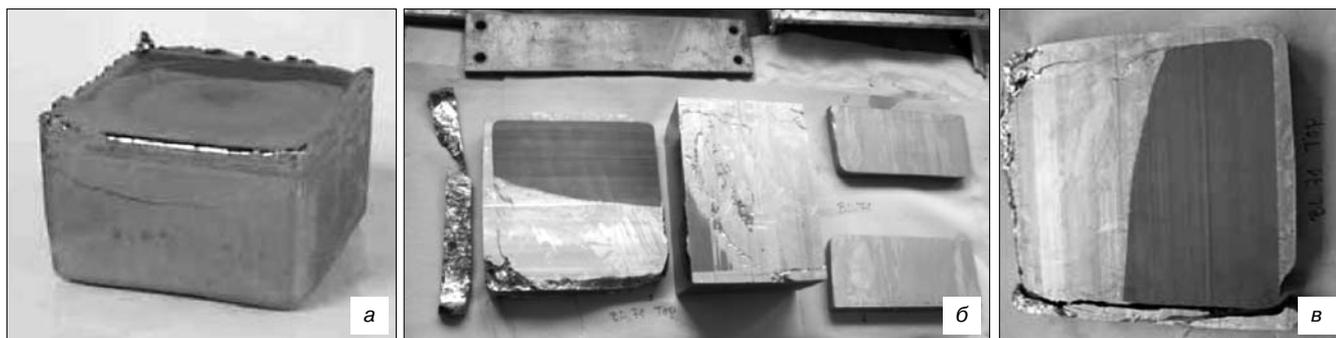


Рис. 3. Слиток кремния до (а) и после (б) раскроя и графитовая пластина (в)

Fig. 3. Silicon Ingot (a) Before and (b) After Cutting and (c) Graphite Plate

части слитка кремния вертикально и из верхней его части горизонтально. На рис. 5, а представлены данные по содержанию кислорода и углерода по высоте слитка для его центральной зоны. Содержание кислорода в выращенном слитке незначительно выше, чем в «образцовом» (наилучшем) слитке, полученном в ISE. Концентрация углерода в выращенном слитке также выше. Это было ожидаемо, так как в расплаве находилась испытуемая пластина, являющаяся потенциальным источником углерода. Однако характер распределения углерода по высоте слитка нетипичен для роста кремния методом направленной кристаллизации, когда концентрация от дна слитка до его вершины возрастает почти на порядок [13].

Измеренная концентрация углерода первое время почти не менялась, а потом с высоты кристалла примерно в 40 мм слегка падала, достигая в конце роста значений, близких к образцовому слитку. Сказанное может быть проиллюстрировано рис. 5, в, на котором, помимо исходных данных для углерода

(кривые 1 и 2), показана кривая 3, представляющая собой набор значений, вычисленных как разница между соответствующими данными кривых 1 и 2.

Очевидно, что кривая 3 определяет вклад в общее содержание углерода в слитке графитовой пластины, покрытой защитным слоем SiC, по мере роста кристалла кремния. На первом этапе (примерно до 30 мм выросшего кристалла) поступление углеродосодержащих продуктов в расплав и, следовательно, в кристалл из пластины значительно (см. рис. 5, б), превышая обычное содержание углерода в кремнии в ~5 раз. Однако в дальнейшем поступление углерода из пластины резко снижается. Оно не превышает самый минимальный уровень углерода в слитке, достигнутый когда-либо на этой печи при используемой технологии направленной кристаллизации. Иными словами, первое время пластина является интенсивным источником поступления углерода в расплав. Затем происходит ее «пассивация», и поступление углеродосодержащих продуктов из нее практически прекращается.

Содержания кислорода и углерода в пластинах, вырезанных из средней части слитка кремния вертикально и из верхней его части горизонтально

[Oxygen and Carbon Concentrations in Plates Cut from Silicon Ingot Middle Part in the Vertical Direction and from Ingot Top Part in the Horizontal Direction]

Положение на пластине, мм	Вертикальная пластина				Горизонтальная пластина					
	Кислород, ppm		Углерод, ppm		Кислород, ppm			Углерод, ppm		
	Правый край	Левый край	Правый край	Левый край	Правый край	Середина	Левый край	Правый край	Середина	Левый край
0	Верх слитка				Внутренняя область слитка					
1	4,1394	4,1915	11,3293	12,1929	5,5673	5,6333	5,6734	13,4298	14,7031	14,1798
2	4,3830	4,1876	12,0563	11,9878	5,4403	5,6108	5,6823	14,9599	13,8603	14,5061
3	4,6616	4,7010	11,2349	11,4046	5,5494	5,6116	5,6909	13,5242	13,8533	15,3862
4	4,6894	4,6433	14,4920	13,5110	5,5496	5,6643	5,7835	13,9589	13,9968	14,8655
5	5,5971	5,5964	14,4309	14,7147	5,5201	5,6273	5,7089	13,9490	15,0134	14,1822
6	6,2362	6,2633	16,1463	16,3780	5,6118	5,7441	5,7876	14,6088	15,4487	14,7347
7	7,8037	7,6904	14,6400	14,0491	5,5747	5,7332	5,7989	15,2367	15,1113	14,6485
8	11,1986	11,1707	14,2335	13,883	Внешняя сторона слитка					
8,5	13,2625	14,9223	12,0421	11,1846						
8,7	Низ слитка									

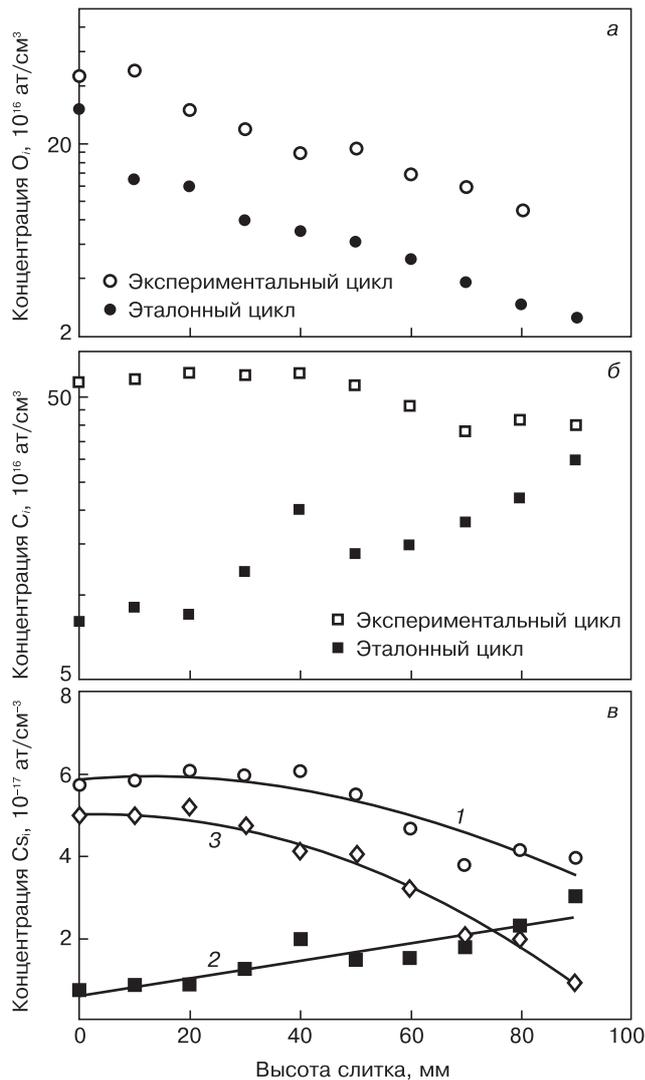


Рис. 5. Изменение по высоте слитка кремния концентрации кислорода (а) и углерода (б), а также вклад испытываемой пластины в содержание углерода: в: 1 — эксперимент; 2 — «образцовый» слиток; 3 — разница этих значений

Fig. 5. Change in (a) Oxygen and (b) Carbon Concentrations in Silicon Ingot Height and Test Plate Contribution to Carbon Concentration: (c): (1) experiment, (2) reference ingot and (3) difference

При таких обстоятельствах можно предположить, что повторное применение пластины уже не будет влиять каким-либо образом на общий фон углерода в кремнии. Подобный эффект пассивации, например для материалов тигля, хорошо известен. В частности, для драгоценных металлов (платина, платина—родий) является установленным фактом значительное снижение поступления кислорода и других загрязняющих элементов из тиглей при многократном выращивании в них монокристаллов.

Результаты расчетов тепло- и массопереноса в процессе кристаллизации указывают на незначительное отличие формы фазовой границы и характера теплообмена в расплаве и тигле на начальной стадии роста [7]. Аналогично несильно отличаются и потоки в расплаве. Некоторое снижение скорости

течения наблюдается вблизи свободной поверхности расплава, что вызвано присутствием пластины. Безусловно, ближе к концу цикла характер течения существенно изменился. Рост осуществлялся из тонкого слоя расплава с практически закрытой свободной поверхностью, исключающей возникновение конвекции Марангони. Разница по затрате мощности при кристаллизации составила менее 1 %. Это и подтверждает факт благоприятного результата кристаллизации без каких-либо изменений в стандартном режиме.

Расчеты не показали заметного снижения содержания включений карбида кремния в кремнии, что можно было ожидать благодаря существенному снижению газообмена между рабочей средой в камере и расплавом, почти полностью перекрытым пластиной. Такой результат может быть объяснен тем, что при моделировании использовали стандартные значения растворения карбида кремния в расплавленном кремнии. Тогда как для нанесенной на пластину структуры SiC следует брать более низкие значения растворимости. В целом, чтобы получить полное представление об эффекте перекрытия зеркала расплава от потока CO плавающей пластиной, необходимо на следующем шаге расчетов учесть в модели газообмен между расплавом и пространством печи.

Вместе с тем нет никаких оснований говорить о явном внедрении примесных элементов из пластины в кремний. Косвенно это подтверждают результаты исследования образцов монокристаллического кремния [18], выращенного модифицированным методом плавающей зоны [15]. В этом методе применяется ОТФ-нагреватель, изготовленный также из графита и покрытый аналогичным образом карбидом кремния. Об отсутствии посторонних примесей говорят результаты фотолюминесцентной спектроскопии. Качество выращенных монокристаллов кремния выше по сравнению с материалом затравки, приготовленной из монокристалла, полученного стандартным методом Чохральского. Содержание в кремнии кислорода и углерода, определенное с помощью Фурье-ИК-спектроскопии, составило $[O_i] < 0,5$ ppm и $[C] = 5,2 \pm 6$ ppm соответственно. Это лишь немногим превышает уровень этих примесей в монокристаллах кремния, выращенных методом вертикальной зонной плавки.

Можно сделать однозначный вывод о пригодности испытанного покрытия при выращивании мульткристаллического кремния для защиты графитовой оснастки ОТФ-нагревателя от агрессивного воздействия расплава. Более того, можно считать перспективным использование такого карбидокремниевое покрытие и для изготовления тигля. При положительном результате возможно получение кремния с существенно более низким содержанием кислорода в кремнии, что весьма актуально. Сегодня многие исследователи работают над решением этой проблемы.

Качество выращенного мультикристаллического кристалла по своим параметрам вполне удовлетворяет спецификации на солнечный кремний (SEMI PV 17–0611). Однако надо отметить, что в среднем по слитку оно уступает кремнию, полученному методом направленной кристаллизации из шихты электронного качества. В большей части слитка время жизни неосновных носителей заряда составило ~1 мкс. Это примерно на порядок ниже типичных характеристик кремния, предлагаемого рынком. По-видимому, это связано с возможным загрязнением расплава материалом подставок, на которые первоначально устанавливали графитовые пластины. Они находились в расплаве и могли загрязнять его от момента расплавления шихты до кристаллизации нижней части слитка. Так, например, в работе [19] было непосредственно установлено влияние азота в кремнии, поступающего из нитрида кремния, на деградацию времени жизни неосновных носителей заряда. Кроме того, время жизни в верхней части слитка (см. рис. 4, вторая стр. обложки) примерно в 5 раз выше, чем в нижней половине. Это никогда не наблюдается в мультикристаллическом кремнии, полученном традиционным способом. Единственным объяснением этому может быть заметное улучшение самой структуры кристалла, который сформировался в условиях ослабленной конвекции по мере уменьшения слоя расплава между фронтом кристаллизации и пластиной, находящейся на поверхности расплава. Эта часть кристалла составила последние 30–40 мм слитка, т. е. ~1/3 его общей высоты. Число Грасгофа, характеризующее интенсивность естественной конвекции, определяется кубической функцией от высоты слоя расплава. Учитывая это, можем заключить, что интенсивность конвекции на завершающем этапе кристаллизации была в ~20–100 раз слабее, чем в начале кристаллизации. В случае конвекции Рэлея–Бенара она возникает при нагреве плоского слоя снизу под действием вертикального градиента температуры. А в рассматриваемом случае движущей силой появления неустойчивости при нагреве сверху является радиальный перепад температуры [20]. Применение погруженного нагревателя позволяет эффективно контролировать эту величину и, таким образом, еще больше снизить вклад естественной конвекции в теплоперенос при выращивании мультикристаллического кремния ОТФ–методом.

Заключение

Методом направленной кристаллизации впервые с использованием погруженного нагревателя получен слиток мультикристаллического кремния. Взятая в качестве макета ОТФ–нагревателя графитовая пластина была покрыта карбидокремниевым защитным слоем специальной структуры. В процессе кристаллизации она находилась на поверхности

зеркала расплава, перекрывая его почти полностью и снижая тем самым газообмен между расплавом и рабочей средой печи. Установлено, что интенсивность конвекции в расплаве была снижена в первую очередь за счет отсутствия конвекции Марангони на поверхности расплава. Кроме того, последняя порция слитка кристаллизовалась в условиях слабой конвекции, так как происходила в тонком слое расплава между фронтом кристаллизации и дном пластины. Обнаружено, что эта часть слитка характеризуется существенно более высокими значениями времени жизни неосновных носителей заряда. Это связано с более благоприятными условиями кристаллизации в условиях слабой ламинарной конвекции. Полученные результаты позволили оценить оптимальную высоту слоя расплава при росте кремния с использованием погруженного нагревателя в 30–40 мм и рекомендовать ее для тигля формата G1 с размером в поперечнике 220 мм.

Установлено, что уровень содержания кислорода и углерода в слитке несколько превышает их концентрацию в эталонных образцах, полученных на этой же печи без использования ОТФ–нагревателя. Однако он находится в пределах требований, предъявляемых к материалу для солнечной энергетики на основе кремния. Интересным является принципиально иной характер изменения концентрации углерода по высоте слитка. Она, в отличие от типичной для метода направленной кристаллизации, не только не растет с высотой, но даже несколько снижается. Это говорит об ином механизме физико–химических процессов, протекающих в условиях существенно пониженного газообмена между расплавом и рабочей средой камеры.

На следующем этапе работы предполагается провести эксперименты с действующим ОТФ–нагревателем, чтобы обеспечить рост мультикристаллического кремния из тонкого слоя расплава на протяжении всего цикла кристаллизации. Для снижения поступления из материала корпуса нагревателя примесей в расплав, в том числе содержащих углерод, нагреватель будет предварительно выдержан в расплавленном кремнии до начала ростового эксперимента.

Библиографический список

1. von Ammon, W. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals / W. von Ammon, Yu. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD. – Riga, 2005. – P. 41–54.
2. Nouri, A. Control of multicrystalline photovoltaic silicon solidification by using a travelling magnetic field / A. Nouri, Y. Delanoy, K. Zaïdat // Proc. PAMIR Conf. – Borgo (France), 2011.
3. Цивинская, Ю. С. Управление процессами массопереноса при получении поликристаллического кремния методом Бриджмена / Ю. С. Цивинская, В. Н. Попов // Изв. Томского политехн. ун–та. – 2012. – Т. 320, № 2. – С. 140–144.
4. Антонов, П. В. Численное моделирование сопряженного теплообмена при получении слитков кремния методом Бриджмена / П. В. Антонов, В. С. Бердников // Тр. Междунар. конф. «Современные проблемы прикладной математики и механики: теория, эксперимент и практика». – Новосибирск, 2011.

5. **Пресняков, Р. В.** Выращивание мультикристаллического кремния на основе металлургического кремния высокой чистоты: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Р. В. Пресняков. – Иркутск, 2013.
6. **Gonik, M. A.** Silicon crystal growth by the modified FZ technique / M. A. Gonik, A. Cröll // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15, N 12. – P. 2287–2293. DOI: 10.1039/C2CE26480C.
7. **Gonik, M.** Material development for directional solidification of multicrystalline silicon by AHP method / M. Gonik, S. Riepe, C. Schmid, A. Smirnov // *Proc. ICCG-17*. – Warsaw (Poland), 2013.
8. **Ostrogorsky, A. G.** Single-crystal growth by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // *Meas. Sci. Technol.* – 1990. – V. 1. – P. 463–464.
9. **Golyshev, V. D.** A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // *Cryst. Prop. and Preparation*. – 1991. – V. 36–38. – P. 623.
10. **Марченко, М. П.** Моделирование процесса выращивания Si методом ОТФ / М. П. Марченко, В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, И. В. Фрязинов // Тез. докл. III Нац. конф. по выращиванию кремния. – М., 2003. – С. 64–66.
11. **Gonik, M. A.** Application of the submerged AHP heater for the growing of the multi-crystalline silicon / M. A. Gonik, A. I. Nepomnyaschih, V. V. Kalaev, A. D. Smirnov // *Abstr. ACCGE-17 Conf.* – Lake Geneva (Wisconsin, USA), 2009.
12. **Breitenstein, O.** Shunt types in crystalline silicon solar cells / O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, M. Werner // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2004. – V. 12, N 7. – P. 529–538. DOI: 10.1002/pip.544.
13. **Reimann, C.** About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feed stock / C. Reimann, M. Trempe, J. Friedrich, G. Mueller // *J. Cryst. Growth*. – 2010. V. 312, N 9. – P. 1510–1516. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.02.003.
14. **Gao, B.** Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells / B. Gao, X. J. Chen, S. Nakano, K. Kakimoto // *J. Cryst. Growth*. – 2010. V. 312, N 9. – P. 1572–1576. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.01.034.
15. **Гоник, М. А.** К возможности выращивания объемных кристаллов Si–Ge методом ОТФ / М. А. Гоник, А. Cröll // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 3. – С. 12–19.
16. **Филонов, К. Н.** Новый способ получения наноструктурированных карбидокремниевых покрытий / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Класен, Е. А. Кудренко, Э. А. Штейнман // Изв. РАН, сер. физ. – 2009. – Т. 10. – С. 1457–1459.
17. **Belmann, M.** Personal communication, 2013.
18. **Binetti, S.** Silicon sample for PV application grown under reduced melt convection / S. Binetti, M. Gonik, A. Le Donne, A. Cröll // *J. Cryst. Growth*. – 2015. – V. 417, N 5. – P. 9–15. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.11.039.
19. **Binetti, S.** Effect of nitrogen contamination by crucible encapsulation on polycrystalline silicon material quality / S. Binetti, M. Acciarri, C. Savigni, A. Brianza, S. Pizzini, A. Musinu // *Mater. Sci. and Eng. B*. – 1996, V. 36, N 1. – P. 68–72. DOI: 10.1016/0921-5107(95)01268-0.
20. **Müller, G.** Convection and inhomogeneity in crystal growth from the melt / G. Müller. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 1988. – V. 12. – 136 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

Автор благодарит Ш. Рипе и К. Шмид (Институт Фраунгофера ISE, Фрайбург) за помощь в проведении эксперимента и характеризацию образцов, а также А. Смирнова (STR Group Ltd., Санкт-Петербург) за моделирование процесса ОТФ-кристаллизации.

Работа проведена при частичной поддержке компанией «Роберт Бош».

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 95–102.

Directional Crystallization of Multicrystalline Silicon in a Weak Melt Convection and Gas Exchange

Michael A. Gonik¹ — Cand. Sci. (Eng.), Director (michael.a.gonik@gmail.com).

¹*Centre for Material Researches «Photon»,
10 Cheska Lipa Str., Aleksandrov, Vladimir Region 601655, Russia*

Abstract. For the first time silicon was grown by means of directional crystallization and using the submerged into the melt heater multi-crystalline. To study interaction of the heater casing material with molten silicon we used the model of the heater in the form of a graphite plate coated with a protective layer of SiC of the special structure. During the crystallization, the plate was on the melt surface and almost completely overlaid the surface of the melt, thereby significantly reducing the intensity of gas exchange between the melt and the atmosphere in the furnace. The absence of a free surface of the melt resulted in the absence of Marangoni convection, and the crystal grew under the conditions of reduced melt convection, especially at the final stages of crystallization, when the thickness of the melt layer was much less than the cross size of the crucible. The crystal structure has a strongly pronounced columnar structure; measured data on resistivity varies over the ingot height from 1 to 1.3 Ω·cm, and the lifetime of minority carriers is about 3.7 μs. FTIR studies of a carbon content showed the longitudinal distribution to fundamentally differ from the linear dependence typical for the method of directional crystallization.

Keywords: directional crystallization, the submerged into the melt heater, multi-crystalline silicon, characterization, oxygen and carbon content.

References

1. von Ammon W., Gelfgat Yu., Gorbunov L., Mühlbauer A., Muiznieks A., Makarov Y., Virbulis J., Müller G. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals, *The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD*. Riga, 2005. Pp. 41–54.
2. Nouri A., Delannoy Y., Zaïdat K. Control of multicrystalline photovoltaic silicon solidification by using a travelling magnetic field. *In proceeding of: PAMIR*. Borgo (France), 2011.
3. Tsivinskaya Y. S., Popov V. N. Control of mass transfer processes in solidification of polycrystalline silicon by Bridgman technique. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo universiteta = Bulletin of University of Tomsk*. 2012, vol. 320, no. 2, pp. 140–144. (In Russ).
4. Antonov P. V. Berdnikov V. S. Numerical modeling of coupled heat exchange in solidification of the silicon ingots by Bridgman technique. *Trudy Mezhdunarodnoi konferentsii. Sovremennye problemy prikladnoi matematiki i mehaniki: teoriya, eksperiment i praktika = Proceedings of Int. Conference. Modern problems of applied mathematics and mechanics: theory, experiment and practice*. Novosibirsk, 2011. (In Russ).
5. Presnyakov R. V. Vyraschivanie multikristallicheskogp kremnia na osnove metallurgicheskogo kremnia vysokoi chistoty: avtoref. diss. ... kand. tech. n. [Crystal growth of multi-crystalline silicon on the basis of the high-purity metallurgical silicon PhD (Tech.– Sci.)]. Irkutsk, 2013. (In Russ).
6. Gonik M. A., Cröll A. Silicon crystal growth by the modified FZ technique. *CrystEngComm*. 2013, vol. 15, no. 12, pp. 2287–2293. DOI: 10.1039/C2CE26480C

7. Gonik M., Riepe S., Schmid C., Smirnov A. Material development for directional solidification of multicrystalline silicon by AHP method. In *proceedings of ICCG-17*. Warsaw (Poland), 2013.
8. Ostrogorsky A. G. Single-crystal growth by the submerged heater method. *Meas. Sci. Technol.*, 1990, vol. 1, pp. 463–464.
9. Golyshv V. D., Gonik M. A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions. *Cryst. Prop. and Preparation*, 1991, vol. 36–38, p. 623.
10. Marchenko M. P., Golyshv V. D., Gonik M. A., Fryazinov I. V. Modeling of the process of Si crystal growth by AHP method. *Tezisy dokladov 3 Natsionalnoy konferentsii po vyrashchivaniyu kremnia = Abstracts of the 3rd National conference of silicon crystal growth*. Moscow, 2003. Pp. 64–66. (In Russ).
11. Gonik M. A., Nepomnyaschih A. I., Kalaev V. V., Smirnov A. D. Application of the Submerged AHP Heater for the Growing of the Multi-crystalline Silicon. *Abstracts of the ACCGE-17 Conf*. Lake Geneva (Wisconsin, USA), 2009.
12. Breitenstein O., Rakotoniaina J. P., Al Rifai M. H., Werner M. Shunt types in crystalline silicon solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004, vol. 12, no. 7, p. 529–538. DOI: 10.1002/pip.544
13. Reimann C., Trempa M., Friedrich J., Mueller G. About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feed stock. *J. Cryst. Growth*, 2010, vol. 312, no. 9, pp. 1510–1516. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.02.003
14. Gao B., Chen X.J., Nakano S., Kakimoto K. Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells. *J. Cryst. Growth*. 2010, vol. 312, no. 9, pp.1572–1576. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.01.034
15. Gonik M. A., Gonik M. A., Cröll A. Si-Ge crystal growth by AHP method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tehniki = Materials of electronic technology*. 2013, no. 3, pp. 12–19. (In Russ).
16. Filonov K. N., Kurlov V. N., Klassen N. V., Kudrenko E. A., Shteinman E. A. Peculiarities of nanostructured silicon carbide films and coatings obtained by novel technique. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2009, vol. 73, no. 10, pp. 1457–1459. (In Russ).
17. Belmann M. Personal communication, 2013.
18. Binetti S., Gonik M., Le Donne A., Cröll A. Silicon sample for PV application grown under re-duced melt convection. *J. Cryst. Growth*. 2015, vol. 417, no. 5, pp. 9–15. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.11.039
19. Binetti S., Acciarri M., Savigni C., Brianza A., Pizzini S., Musinu A. Effect of nitrogen con-tamination by crucible encapsulation on polycrystalline silicon material quality. *Materials Science and Engineering B*. 1996, vol. 36, no. 1, pp. 68–72. DOI:10.1016/0921-5107(95)01268-0.
20. Müller G. *Convection and inhomogeneity in crystal growth from the melt*. Berlin;Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. Vol. 12, 136 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

Acknowledgements.

The Author wishes to thank S. Ripe and K Schmidt (Fraunhofer Institute, Freiburg) for help in experiments and specimen characterization as well as A. Smirnov (STR Group Ltd, St.Petersburg) for OTF crystallization Simulations. The work was partially supported by Robert Bosch Co.

Received August 21, 2014

УДК 621.315.592

ОПТИМИЗАЦИЯ УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ «СОЛНЕЧНОГО» КАЧЕСТВА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРИГОДНОГО ОБЪЕМА СЛИТКОВ И КПД СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2015 г. А. А. Бетекбаев¹, Б. Н. Мукашев¹, Л. Пеллисер², Ф. Лай², Г. Фортин², Л. Бунас², Д. М. Скаков¹, А. А. Павлов¹

¹ТОО «МК «KazSilicon», Бастобе, 041011, Казахстан

²ECM Greentech, ул. Илер де Шардонне, д. 109, Гренобль, 38100, Франция

В ближайшем будущем поликристаллический кремний (ПК) «солнечного» качества (SoG) станет основным материалом для выращивания слитков мультикристаллического кремния (МКК), предназначенных для фотовольтаического (ФВ) производства, так как требует гораздо меньше энергии для очистки по сравнению с ПК, полученным в Сименс–процессе (ПК электронного качества).

Рассмотрено несколько видов ПК с различным уровнем содержания примесей (преимущественно бора и фосфора). Для каждого из этих видов ПК при выращивании их слитков МКК в промышленном масштабе с использованием примесей бора и галлия оптимизированы выход годного кремния и эффективность солнечных элементов. Уровень легирования рассчитан таким образом, чтобы увеличить выход годного кремния из слитка МКК. После получения слитков проверено их качество (изменение удельного сопротивления по высоте кремниевых блоков, время жизни неосновных носителей заряда) и затем из пластин созданы солнечные элементы.

За счет оптимизации уровня легирования выращены сопоставимые по выходу годного кремния слитки МКК из ПК SoG и ПК, полученного Сименс–процессом, а также изготовлены солнечные элементы, сопоставимые по эффективности преобразования солнечной энергии (КПД).

Исследование проведено на заводе Kazakhstan Solar Silicon в Усть–Каменогорске, с применением казахстанского и европейского ПК SoG, а также ПК, полученного Сименс–процессом. Печи для направленной кристаллизации для выращивания МКК изготовлены французской компанией ECM Technologies.

Ключевые слова: фотовольтаика, кремний, бор, галлий, направленная кристаллизация, солнечные элементы.

Введение

Сегодня в качестве исходного сырья для производства кремниевых солнечных элементов используют, как и в электронной промышленности, поликристаллический кремний (ПК), полученный Сименс–процессом [1].

Производство монокристаллического кремния «электронного» качества (ЕК) требует крайне высокой степени очистки исходного ПК, что реализуется с помощью химических процессов в Сименс–процессе.

Такие процессы хорошо контролируются, но они требуют больших инвестиций с точки зрения затрат и энергопотребления. Для фотовольтаической промышленности нужен ПК высокой чистоты (примеси и кристаллические дефекты отрицательно влияют на транспортные характеристики носителей заряда в кремнии [2]). Однако его качество может быть ниже, чем у ПК, используемого для электронной промышленности. Это обуславливает большой интерес к разработке новых способов

технологической очистки кремния, достаточной для фотовольтаического (ФВ) производства.

Альтернативная технология — очистка металлургическим методом — дает возможность производить ПК SoG с меньшими рисками и затратами по сравнению с использованием ПК ЕК. Однако существующие на сегодня технические барьеры, связанные с уровнем легирования и наличием металлических примесей, ограничивают применение этого материала для производства в промышленных масштабах из–за несоответствия технологическим требованиям.

Ниже исследовано влияние концентрации примесей в МКК SoG, а также концентрации легирующих и металлических примесей на эффективность солнечных элементов, полученных из различного кремниевого сырья.

Образцы и методы исследования

Исследовали два вида ПК SoG: очищенный металлургиче-

Бетекбаев Азат Амргумарович¹ — Председатель наблюдательного совета, e-mail: abetekbaev@kazatomprom.kz; **Мукашев Булат Нигматович**¹ — профессор, доктор технических наук, академик НАН РК, e-mail: mukashev2005@mail.ru; **Laurent Pelissier**² — генеральный директор, e-mail: l.pelissier@ecmtech.fr; **Philippe Lay**² — PhD, технический директор, e-mail: p.lay@ecmtech.fr; **Gautier Fortin**² — инженер, e-mail: g.fortin@ecmtech.fr; **Lotfi Bounaas**² — PhD, инженер, e-mail: l.bounaas@ecmtech.fr; **Скаков Данел Маженевич**¹ — генеральный директор, e-mail: skakovdm@gmail.com; **Павлов Артем Александрович**¹ — инженер, e-mail: art_roll@mail.ru

ским путем и сверхчистый ПК EG как эталонный для сравнения.

Концентрацию примесей определяли методом химического анализа с использованием оборудования для масс-спектропии и оптически-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-OES соответственно). Данные методики позволяют определять концентрации элементов с погрешностью $\pm 10\%$ [3]. В табл. 1 приведены полученные значения концентрации легирующих примесей и металлов. Для более точного контроля измерения концентрации легирующих примесей и металлов в «казахстанском» кремнии [4, 5] проводили на всех этапах производства, начиная с исходного кварцевого сырья и заканчивая готовым ПК SoG. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Концентрации (в ppm wt) легирующих примесей и металлов в исследованном кремнии
[Table 1. Concentrations (ppm wt) of Doping Impurities and Metals in Silicon]

Легирующая примесь	ПК SoG		
	Сверхчистый	Доступный на мировом рынке	«казахстанский»
Бор	0,00004	0,26	0,20
Фосфор	0,0004	0,68	0,40
Металл	0,002	0,05	0,05
Общая сумма металлов	—	—	—/0,5

ПК SoG — поликристаллический кремний «солнечного» качества.

Таблица 2

Усредненные концентрации легирующих примесей в кварцитах и «казахстанском» кремнии после всех этапов производства*
[Table 2. Average Concentrations of Doping Impurities in Quartzites and Kazakhstan Silicon after Final Production Stages]

Тип материала	Концентрация примесей, ppm wt		
	Бор	Фосфор	Металлы
Кварциты	1,3	0,32	125
Металлургический кремний (MG)	15,4	68	400
Очищенный MG (UMG)	<5	8	2500
ПК SoG	0,2	0,57	<3

* Анализы проведены в сертифицированных лабораториях Schmid Pilot Production (SPP, Германия) и Национальной лаборатории возобновляемой энергии Департамента энергетики США (National Renewable Energy Laboratory, NREL).

Процесс направленной кристаллизации. Слитки МКК весом ~450 кг выращивали методом «направленной кристаллизации» в печи PV 600 по технологии фирмы ЕСМ [6]. Наружный слой печи — это двухслойная стенка с водяным охлаждением. Внутренний слой стенки представляет собой рабочую часть печи, которая состоит из горячей зоны, изолированной графитным материалом. В верхней части печи находится кремний в тигле из оксида кремния, окруженном графитовыми нагревателями в боковой и верхней частях. В нижней части расположены нижние нагревательные элементы, которые предназначены для плавки кремния. Кроме того, в печи имеется теплообменник, защищенный изолирующими задвижками из радиальных графитовых блоков.

Процесс выращивания слитков МКК занимает 63 ч и состоит из четырех этапов.

1. Разогрев кремния до температуры плавления 1423 °С.

2. Полное расплавление кремния.

3. Процесс кристаллизации от нижней до верхней части (происходит с применением теплового рассеивания, которое осуществляется при помощи водного охлаждения в нижней части слитка).

4. Процесс охлаждения слитка кремния в условиях гомогенизированной температуры печи для ограничения тепловых деформаций.

Весь процесс производства от кристаллизации слитков МКК с распиловкой их на блоки до процесса распила блоков на пластины реализован на заводе Kazakhstan Solar Silicon в Усть-Каменогорске.

Исследование солнечных элементов и пластин кремния. Как уже говорилось выше, исследовали влияние чистоты ПК на время жизни неосновных носителей заряда путем сравнения ПК SoG с эталонным ПК EG. Также рассматривали влияние процесса диффузии фосфора, который оказывает эффект внешнего геттерирования металлических примесей [7].

Эксперименты по измерению времени жизни неосновных носителей заряда на пластинах кремния проводили в несколько этапов.

1. Первый этап — травление пластин кремния размером 156×156 мм² в растворе кислот HF/HNO₃/CH₃COOH для удаления областей, поврежденных пилой, и микротрещин.

2. Второй этап — диффузия фосфора для исследования влияния геттерирования на время жизни неосновных носителей заряда. На некоторых образцах был создан n^+ -слой из газовой фазы POCl₃ на каждой стороне пластины, в то время как на остальных пластинах диффузию фосфора не проводили. Затем n^+ -слой стравливали аналогичным раствором кислот HF/HNO₃/CH₃COOH. Следует заметить, что пластины, на которых диффузию не проводили, были также подвержены травлению для получения идентичной толщины для всех образцов.

3. Третий этап — кратковременная RCA-очистка поверхности пластин от возможного загрязнения с последующим осаждением на обе стороны пластины антиотражающего покрытия (ARC) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD).

4. Четвертый этап — измерение эффективного времени жизни $\tau_{эфф}$ неосновных носителей заряда на пластинах по методике измерения спада фотопроводимости в квазистабильном состоянии (QSSPC) [8].

Сравнение МКК, выращенного на основе ПК SoG, и эталонного ПК EG проводили в процессе изготовления солнечных элементов [9].

Солнечные элементы изготавливали, используя стандартную архитектуру Al-BSF. Согласно этой архитектуре, на верхней части солнечного элемента расположен однородный фосфорный эмиттер. Кроме того, верхняя часть электрически пассивирована слоем аморфного гидрогенизированного нитрида кремния ($SiN_x : H$), выступающего также в качестве антиотражающего покрытия. Задняя сторона солнечных элементов за счет трафаретной печати и вжигания тыльного контакта из алюминиевой пасты пассивирована p^+ -областью, называемой BSF (back surface field — поле на тыльной поверхности). Носители заряда собираются на сплошном алюминиевом тыльном контакте и на H-образном серебряном лицевом контакте, выполненном в виде сетки. Этапы создания солнечных элементов по Al-BSF-технологии показаны на рис. 1.



Рис. 1. Процесс производства солнечных элементов с архитектурой Al-BSF
Fig. 1. Al-BSF Solar Cell Technology

Наконец, исследовали влияние используемого кремниевого сырья на КПД солнечных элементов путем сравнения вольт-амперных характеристик (ВАХ) СЭ, изготовленных из пластин МКК, выращенного из ПК SoG, доступного на мировом рынке, и ПК SoG, произведенного в Казахстане (ПК SoG-A и ПК SoG-B соответственно). Солнечные элементы были изготовлены на производственной линии в 50 МВт.

Результаты и их обсуждение

Исследования свойств слитков мультикристаллического кремния. Перед выращиванием МКК необходима дополнительная очистка «казахстанского» ПК для соответствия требованиям, предъявляемым в фотовольтаической промышленности по концентрации бора и фосфора (0,15 и 0,3 ppm wt соответственно). На рис. 2 показана кривая изменения удельного электрического сопротивления ρ по высоте слитка.

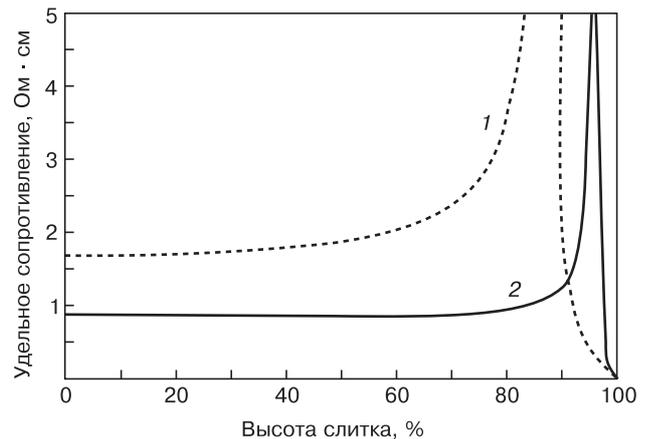


Рис. 2. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков :
1 — нелегированный материал; 2 — легированный бором (0,085 ppm wt)
Fig. 2. Comparison of Electrical resistivity in Ingot Height (1) Undoped, (2) Boron Doped (0.085 ppm wt)

Известно, что концентрация примеси значительно изменяется по высоте слитка из-за эффекта сегрегации. Сегрегация примесей между жидкой и твердой фазой кремния зависит от коэффициента сегрегации k . При заданной температуре T равновесный коэффициент сегрегации определяется отношением концентрации растворенной примеси в твердой фазе $C_s(T)$ к концентрации примеси в жидкой фазе $C_L(T)$ и может быть описан уравнением [10]

$$k = \frac{C_s(T)}{C_L(T)}. \tag{1}$$

Зная коэффициент сегрегации, распределение концентрации примесей $[I]$ по высоте направленно-кристаллизованного слитка может быть рассчитано с использованием уравнения Шейла [11]:

$$[I]_{f_s} = k_0 [I]_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1}, \tag{2}$$

где $[I]_{f_s}$ — концентрация примеси для соответствующей высоты слитка; $[I]_0$ — начальная концентрация примеси в расплаве кремния.

Для моделирования изменения и получения более однородного удельного сопротивления по высоте слитка рассчитывали концентрации бора, фосфора и галлия (см. уравнение (2)). Из полученных концентраций бора, фосфора и галлия по модели Ароры [12] затем рассчитывали подвижность основных носите-

лей заряда μ . Из полученных значений подвижности и концентраций легирующих примесей определяли удельное сопротивление по формуле

$$\rho = \frac{1}{\mu q p_0}, \quad (3)$$

где p_0 — эффективная концентрация носителей заряда, равная разнице концентраций акцепторных и донорных примесей ($N_B + N_{Ga} - N_P$).

Мониторинг изменения удельного сопротивления для металлургически-очищенного слитка показал, что основное удельное сопротивление ($\sim 1,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) резко увеличивается с увеличением высоты слитка до достижения изменения в типе легирования. Этот физический эффект основан на хорошо известном явлении сегрегации легирующих примесей в зависимости от следующих коэффициентов: $k_B = 0,8$, $k_P = 0,35$ для бора и фосфора соответственно. Данное явление вызывает потери материала, связанные с наличием зоны $p-n$ -перехода, показанной на рис. 3. Кремниевые пластины, вырезанные из этой зоны, не могут быть использованы для создания солнечных элементов. Однако описанное выше явление может быть ограничено путем регулировки содержания бора в слитке, как показано на рис. 2. Добавление бора приводит к сдвигу $p-n$ -перехода на 95 % высоты слитка. Однако следует учитывать отрицательное влияние уровня легирования из-за уменьшения удельного сопротивления в нижней части слитка ($0,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Известно, что высокий уровень легирования приводит к снижению КПД, которое, в свою очередь, происходит из-за уменьшения тока короткого замыкания.

Галлий известен как акцепторная примесь p -типа проводимости, коэффициент сегрегации которой составляет $k = 0,0086$. В работе [13] было подтверждено, что галлий не оказывает негативного влияния не только на продолжительность времени жизни носителей заряда в кремнии, но и на структурные дефекты кристаллического кремния. На рис. 4 показано расчетное изменение уровня легирования слитка галлием. Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что только с галлием может быть достигнуто, с одной стороны, начальное удельное сопротивление порядка $1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а с другой, — стабильность удельного сопротивления до 95 % высоты слитка без изменения типа проводимости МКК.

Преимущество легирования галлием заключается в полной компенсации фосфора, содержащегося в кремниевом материале, несмотря на его высокую концентрацию [14]. Для сравнения: компенсация примесью бора, при которой необходима более высокая чистота очищенного металлургического кремния по фосфору, приводит к дополнительным расходам по очистке. Кроме того, как показано на рис. 5, МКК на основе ПК SoG, легированный галлием, имеет стабильное значение удельного сопротивления

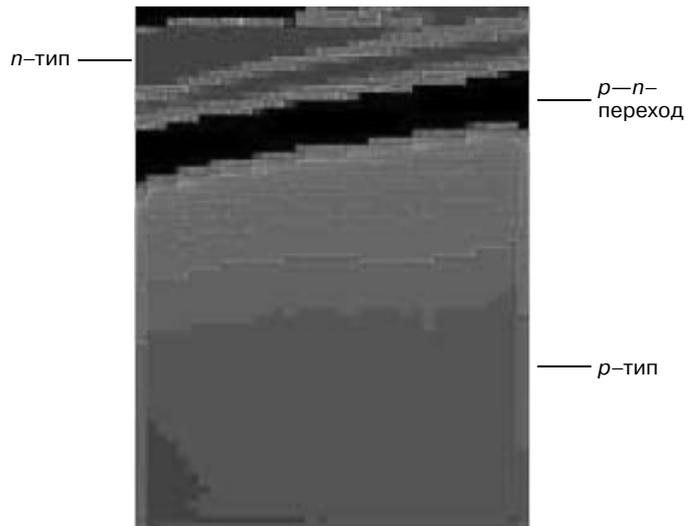


Рис. 3. Потери материала, связанные с наличием зоны $p-n$ -перехода

Fig. 3. Material Losses due to $p-n$ -Junction

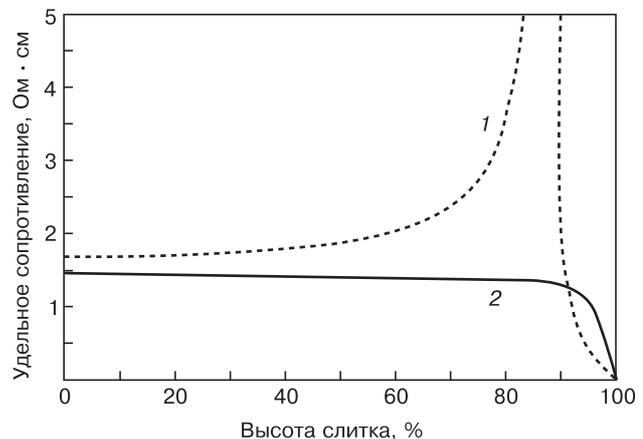


Рис. 4. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков МКК: 1 — нелегированный материал; 2 — легированный галлием (8 ppm wt)

Fig. 4. Comparison of Electrical resistivity in Multicrystalline Silicon Ingot Height: (1) Undoped, (2) Gallium Doped (8 ppm wt)

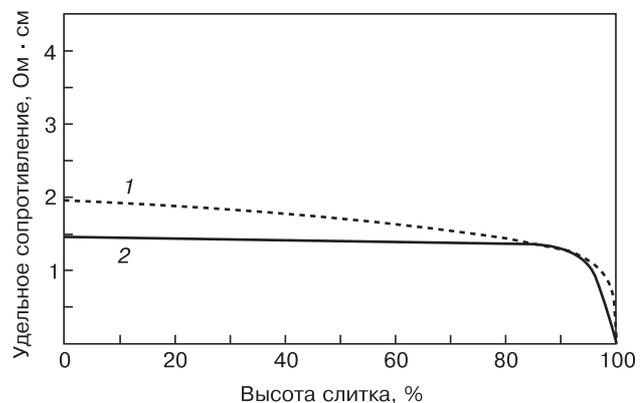


Рис. 5. Сравнение изменения удельного электрического сопротивления по высоте слитков МКК, легированных бором и галлием: 1 — EG-Si, легированный бором; 2 — SoG-Si, легированный галлием

Fig. 5. Comparison of Electrical resistivity in Boron and Gallium Doped Multicrystalline Silicon Ingot Height: (1) Boron Doped EG-Si, (2) Gallium Doped SoG-Si

практически по всей высоте слитка (~1,5 Ом·см для 0—90 % высоты слитка) в сравнении с МКК на основе ПК EG, легированным бором (изменение удельного сопротивления от 1 до 2 Ом·см). Полученные результаты имеют важное значение для производства солнечных элементов. Принимая во внимание тот факт, что большинство технологий по производству солнечных элементов оптимизированы для кремниевых пластин с $\rho \sim 1\text{--}2,5$ Ом·см, на рис. 2 показано, что добавление бора (кривая 2) увеличивает выход годного кремния по высоте (95 % вместо 75 % высоты слитка) по отношению к максимально допустимому удельному сопротивлению. Тем не менее ρ становится меньше 1 Ом·см, что приводит к потере КПД солнечного элемента.

При использовании галлия для регулировки уровня легирования (см. рис. 4, кривая 2) полезная высота соответствует 95 % общей высоты слитка при ρ от 1 до 2,5 Ом·см.

По полученным результатам можно сделать заключение, что используемые части слитков МКК, изготовленных из ПК EG и ПК SoG, практически идентичны при явном, более равномерном распределении удельного сопротивления по высоте слитков, выращенных из ПК SoG (см. рис. 2 и 4).

Кроме того, показано, что при правильно подобранных условиях кристаллизации экспериментально полученные значения удельного сопротив-

Влияние сырья кремния на электрические характеристики пластин кремния
[Table 3. Effect of Raw Silicon on Electrical Properties of Silicon Plates]

Тип материала	$\tau_{эфф}$, мкс	
	без геттерирования	с геттерированием
EG	139	207
SoG	91	151

ления хорошо согласуются с расчетными данными (рис. 6, а). На рис. 6, б представлены экспериментальные значения удельного сопротивления, измеренные на трех блоках, вырезанных из слитка, выращенного из «казахстанского» кремния и легированного галлием. Из результатов измерений видно, что изменение удельного сопротивления достаточно однородно для разных частей слитка, выращенного по новой технологии с использованием галлия.

Исследование пластин мультикристаллического кремния и солнечных элементов. Электрофизические свойства пластин МКК исследовали путем измерения эффективного времени жизни неосновных носителей заряда [8] в пяти разных точках на образцах. В табл. 3 приведены средние значения времени жизни неосновных носителей заряда $\tau_{эфф}$ до и после геттерирования при диффузии фосфора для пластин МКК, полученного из ПК EG и ПК SoG. Пластины из МКК на основе ПК EG показывают более высокие значения $\tau_{эфф}$, поскольку содержат меньше примесей, которые ограничивают общее «электронное» качество кремния. Однако из результатов измерений видно, что эффект геттерирования, вызванный диффузией фосфора, оказывает положительное воздействие на время жизни в пластинах МКК на основе как ПК SoG, так и ПК EG (см. табл. 3). Наблюдаемое увеличение времени жизни является следствием удаления примесей металлов из объема кремниевой пластины в результате геттерирования [15]. Кроме того, наблюдаемый эффект более выражен для МКК на основе ПК SoG, так как увеличение времени жизни значительно выше.

Известно, что КПД солнечных элементов зависит от длины диффузии электронов L , которую можно рассчитать, используя уравнение

$$L = \sqrt{D\tau}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) видно, что повышение $\tau_{эфф}$ в пластинах из МКК на основе ПК EG не окажет значительного эффекта на КПД солнечных элементов, так как диффузионная длина электронов значительно больше толщины пластин МКК, что было подтверждено последующими экспериментальными результатами.

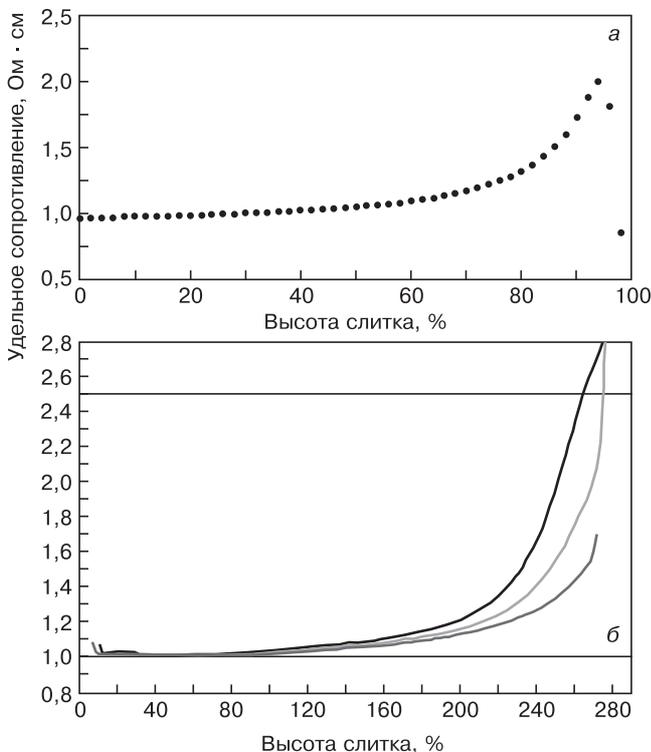


Рис. 6. Изменение удельного сопротивления по высоте слитка в МКК: а — ожидаемые расчетные значения; б — экспериментально полученные значения для трех блоков слитка SoG-Si, легированного галлием

Fig. 6. Comparison of Electrical resistivity in Multicrystalline Silicon Ingot Height: (a) Expected Calculated Values, (b) Experimental Data for Three Blocks of Gallium Doped SoG-Si

Таблица 4

Влияние кремниевого сырья на электрические характеристики солнечных элементов для EG- и SoG-материалов
[Table 4. Effect of Raw Silicon on Electrical Properties of Solar cells for EG and SoG]

Тип материала	V_{xx} , мВ	$I_{кз}$, мА	FF, %	η , %
EG	621	8443	76,5	16,5
SoG	621	8405	77,9	16,7
SoG-A	613	8393	77,2	16,3
SoG-B	618	8349	77,4	16,4

Солнечные элементы изготавливали при последовательной обработке пластин (см. рис. 1). ВАХ солнечных элементов измеряли с использованием имитатора солнечного излучения. Анализ усредненных результатов для более чем 20 солнечных элементов (табл. 4) показал, что, несмотря на более низкое время жизни неосновных носителей заряда в пластинах МКК на основе ПК SoG, можно получить солнечные элементы с более высоким КПД. Разница в основном связана с более высоким коэффициентом заполнения ВАХ (FF) [16]. Вопрос, почему FF в солнечных элементах на пластинах МКК на основе ПК SoG выше, чем на пластинах МКК на основе ПК EG, требует дополнительных исследований. Следует отметить, что солнечный элемент с наивысшим КПД (17,2 %) был получен на пластинах МКК на основе ПК SoG.

Также сравнивали КПД солнечных элементов, изготовленных на пластинах МКК на основе ПК SoG двух видов: SoG-A и SoG-B, используя данные, которые были получены из производственных линий солнечных элементов. Усредненные данные, приведенные в табл. 4, показывают практически идентичные КПД солнечных элементов, изготовленных на пластинах МКК на основе ПК SoG-A и SoG-B. Таким образом, ПК SoG, произведенный в Казахстане, показывает хороший потенциал для производства солнечных элементов с высоким КПД.

Заключение

Показана возможность создания промышленной технологии выращивания МКК методом направленной кристаллизации (слитки весом 450 кг) из ПК, полученного в Казахстане, при которой КПД солнечных элементов не будет чувствителен к наличию примесей в ПК в диапазоне 0,2 ppm wt по бору и 0,4–0,6 ppm wt по фосфору. Благодаря наличию галлия, который компенсирует присутствие фосфора, полезная высота слитков МКК для резки на пластины при использовании полученного в Казахстане ПК SoG и сверхчистого ПК SoG эквивалентна. КПД солнечных элементов, изготовленных из этих материалов, также идентичны.

Так как для получения ПК SoG требуется гораздо меньше энергии, чем для ПК EG, то это является положительной тенденцией для снижения стоимости солнечных элементов.

Библиографический список

1. **Luque, A.** Handbook of photovoltaic science and engineering / A. Luque, S. Hegedus. – Chichester (UK) : John Wiley and Sons Ltd, 2011. – 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
2. **Coletti, G.** Impact of metal contaminations in silicon solar cells / G. Coletti, P. C. P. Bronsveld, G. Hahn, W. Warta, D. Macdonald, B. Ceccaroli, K. Wambach, N. L. Quang, J. M. Fernandez // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21, N 5. – P. 879–890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
3. **Becker J. S.** State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials / J. S. Becker, H. J. Dietze // Int. J. Mass Spectrom. – 2003. – V. 228. – P. 127–150. DOI: 10.1016/S1387-3806(03)00270-7
4. **Школьник, В. С.** Высокотехнологические производства для создания кремниевой солнечной энергетики в Казахстане / В. С. Школьник, А. А. Бетекбаев, Б. Н. Мукашев // Докл. НАН РК. – 2014. – № 1. – С. 5–19.
5. **Mukashev, B. N.** Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon / B. N. Mukashev, A. A. Betekbaev, D. M. Skakov, I. Pellegrin, A. A. Pavlov, Zh. Bektemirov // Eurasian Chemical Technological J. – 2014. – V. 16. – P. 309–313.
6. **Betekbaev, A. A.** KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules) / A. A. Betekbaev, B. N. Mukashev, K. Ounadjela, A. A. Pavlov, I. Pellegrin, V. S. Shcolnik // 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes. – Breckenridge (Colorado, USA), 2014. – P. 101–107.
7. **Peral, A.** Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon / A. Peral, J. M. Miguez, R. Ordás, C. del Cañizo // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2014. – V. 130. – P. 686–689. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.02.026
8. **Sinton, R. A.** Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data / R. A. Sinton, A. Cuevas // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69, N 17. – P. 2510–2512. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.117723
9. **Мукашев, Б. Н.** Исследования процессов получения кремния и разработка технологий изготовления солнечных элементов / Б. Н. Мукашев, А. А. Бетекбаев, Д. А. Калыгулов, А. А. Павлов, Д. М. Скаков // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, вып. 10. – С. 1421–1428.
10. **Burton, J. A.** The distribution of solute in crystals grown from the melt. Pt 1: Theoretical / J. A. Burton, R. C. Prim, W. P. Slichter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21, N 11. – P. 1987–1991. DOI: 10.1063/1.1698728.
11. **Scheil, E.** Bemerkungen zur schichtkristallbildung / E. Scheil // Z. Metallkd. – 1942. – Bd. 34. – S. 70–72.
12. **Arora, N. D.** Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature / N. D. Arora, J. R. Hauser, D. J. Roulston // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1982. – V. 29, N 2. – P. 292–295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
13. **Schmidt, J.** Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon / J. Schmidt, K. Bothe // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, N 2. – P. 24107–24115. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024107
14. **Fourmond, E.** Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co-doped silicon / E. Fourmond, M. Forster, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kraiem, M. Lemiti // Energy Procedia. – 2011. – V. 8. – P. 349–354. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.06.148
15. **Myers, S. M.** Mechanisms of transition-metal gettering in silicon / S. M. Myers, M. Seibt, W. Schroter // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88, N 7. – P. 3795–3819. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1289273.
16. **Macdonald, D. H.** Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. PhD Thesis. – The Australian national university, 2001.

Статья поступила в редакцию
13 августа 2015 г.

Doping Optimization of Solar Grade (SOG) Silicon Ingots for Increasing Ingot Yield and Cell Efficiency

Azat A. Betekbaev¹ — Chairman of the Supervisory Board of «MC «KazSilicon»» LLP, Kazatomprom (abetekbaev@kazatomprom.kz); **Bulat N. Mukashev**¹ — Professor, Doctor of science, Academician of NAS RK (mukashev2005@mail.ru); **Laurent Pelissier**² — CEO (l.pelissier@ecmtech.fr); **Philippe Lay**² — PhD, Technical Director (p.lay@ecmtech.fr); **Gautier Fortin**² — R&D Engineer (g.fortin@ecmtech.fr); **Lotfi Bounaas**² — PhD, R&D Engineer (l.bounaas@ecmtech.fr); **Danel M. Skakov**¹ — General manager (skakovdm@gmail.com); **Artem A. Pavlov**¹ — Engineer of PTD (art_roll@mail.ru).

¹«MC «KazSilicon»» LLP,
Bastobe, 041011 Kazakhstan,

²ECM Greentech,
109 Rue Hilaire de Chardonnet, 38100 Grenoble, France

Abstract. In the close future, use of SoG should become prominent for photovoltaic ingot production as it requires much less energy for purification compared to Silicon grades using gas transformation and purification (usually Siemens process or equivalent also used for electronic-grade preparation). During this study, several kinds of silicon were compared with different rates of dopant content (mainly boron and phosphorus). Ingot yield and cell efficiency were optimized for each source of silicon at a production level (450 kg ingots) using boron or gallium doping. Starting from the resistivity specification given by the cell process, the doping level was adjusted in order to maximize the ingot silicon yield (weight of silicon bricks used for wafer cutting/weight of Silicon ingot). After doping adjustment, ingot quality was checked: brick resistivity, lifetime of minority carriers and wafers were processed into solar cells. Optimizing of doping led to get comparable ingot yields and cell efficiencies using SoG and silicon purified by Siemens process or equivalent. The study was implemented at Kazakhstan Solar Silicon plant in Ust-Kamenogorsk using Kazakhstan SoG, SoG from a European manufacturer and polycrystalline Silicon purified by Siemens process. Directional solidification furnaces were manufactured by the French company ECM Technologies.

Keywords: photovoltaic, silicon, boron, gallium, direct crystallization solar cells.

References

1. Luque A., Hegedus S. S. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons Ltd, 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704.
2. Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2011, vol. 21, no. 5, pp. 879–890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
3. Becker J.S., Dietze H.J. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2003, vol. 228, pp. 127–150.

4. Shcolnik V. S., Betekbaev A. A., Mukashev B. N. High-tech technologies to create silicon solar energy in Kazakhstan. *Doklady NAN RK*. 2014, no 1, pp. 5–19. (In Russ.)

5. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Skakov D. M., Pellegrin I., Pavlov A. A., Bektemirov Zh. Upgrading of Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2014, vol. 16, pp. 309–313.

6. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV Project: Industrial Development of Vertically Integrated PV Production in Kazakhstan (From Quartz Processing up to Production of Solar Cells & Modules). *24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*. Breckenridge (Colorado, USA), 2014, pp. 101–107.

7. Peral A., Míguez J. M., Ordás R., del Cañizo C. Lifetime improvement after phosphorous diffusion gettering on upgraded metallurgical grade silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2014, vol. 130, pp. 686–689. DOI: 10.1016/j.solmat.2014.02.026

8. Sinton R. A., Cuevas A. Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data. *Appl. Phys. Lett.* 1996, vol. 69, no. 17, pp. 2510–2512. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.117723.

9. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Kalygulov D. A., Pavlov A. A., Skakov D. M. Research of the silicon obtaining processes and development of solar cells manufacturing technologies. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1421–1428.

10. Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. 1: Theoretical. *J. Chem. Phys.* 1953, vol. 21, no. 11, pp. 1987–1991. DOI: 10.1063/1.1698728.

11. Scheil E. emergungen zur schichtkristallbildung / E. Scheil. *Z. Metallkd.* 1942, vol. 34, pp. 70–72. (In German)

12. Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1982, vol. 29, no. 2, pp. 292–295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698

13. Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*. 2004, vol. 69, no. 2, pp. 24107–24115. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024107

14. Fourmond, E., Forster M., Einhaus R., Lauvray H., Kraiem J., Lemiti M. Electrical properties of boron, phosphorus and gallium co-doped silicon. *Energy Procedia*. 2011, vol. 8, pp. 349–354. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.06.148

15. Myers S. M., Seibt M., Schroter W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. *J. Appl. Phys.* 2000, vol. 88, no. 7, pp. 3795–3819. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1289273.

16. Macdonald D. H. Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. *PhD Thesis*. The Australian National University, 2001.

Received August 13, 2015

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. MAGNETIC MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 110–117.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-110-117

УДК 621.318.134

О РОЛИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАГНИЙ–ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

© 2015 г. В. Г. Андреев¹, С. Б. Меньшова¹, В. Г. Костишин², Д. Н. Читанов²,
А. Ю. Кирина¹, С. Б. Бибииков³, М. В. Прокофьев⁴, В. М. Прохоров⁵

К перспективным радиопоглощающим материалам, наряду с Ni–Zn–ферритами, относятся Mg–Zn–ферриты. Эти материалы интенсивно поглощают электромагнитные волны в интервале частот от 50 до 1000 МГц. Основным преимуществом Mg–Zn–ферритов является использование в качестве сырья недорогого оксида магния. Изучено влияние легирующих добавок TiO₂ и Bi₂O₃, а также примесей на микроструктуру и свойства радиопоглощающих Mg–Zn–ферритов. Установлено влияние легирующих добавок и примесей на магнитную и диэлектрическую проницаемость Mg–Zn–ферритовых радиопоглощающих материалов. Добавка оксидов висмута приводит к некоторому снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей Mg–Zn–феррита в диапазоне до 1000 МГц. Добавка оксида титана увеличивает диэлектрическую проницаемость в диапазоне до 1000 МГц, что важно для уменьшения длины электромагнитной волны радиопоглощающих ферритовых материалов. Добавка оксида титана приводит к сдвигу частоты поглощения поликристаллического Mg–Zn–ферритового материала в сторону нижних частот, а висмута — в сторону верхних частот. Показано, что легирующие добавки можно рассматривать как инструмент, регулирующий длину волны и диапазон поглощения радиопоглощающих ферритовых материалов.

Ключевые слова: магний–цинковые ферриты, спекание, легирующие добавки, микрохимический анализ, магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость, спектр поглощения.

¹Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета), ул. Маяковского, д. 57А, Кузнецк, 442537, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

³ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН», ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334, Россия

⁴Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Волоколамское ш., д. 4, Москва, 125871, Россия

⁵ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», ул. Центральная, д. 7а, Троицк, 142190, Россия

Введение

В настоящее время продолжают исследования, направленные на повышение уровня свойств ферритовых радиопоглощающих материалов, в частности по расширению частотного диапазона поглощения электромагнитного излучения [1–3]. В области частот электромагнитного излучения менее 1 ГГц применяют Ni–Zn– и

Mg–Zn–ферритовые материалы, [4–6]. Свойства материала определяются базовым составом феррита, а также примесями, размером зерен, характером распределения атомов по микроструктуре материала. На формирование микроструктуры в процессе спекания в значительной степени влияют примеси и физические свойства исходного сырья (дисперсность, форма частиц, агрегированность)

Андреев Валерий Георгиевич¹ — доктор техн. наук, профессор, e-mail: kiiut@sura.ru; **Меньшова Светлана Борисовна**¹ — кандидат техн. наук, научный сотрудник, e-mail: savva_72@mail.ru); **Костишин Владимир Григорьевич**² — доктор физ.–мат. наук, профессор, зав. кафедрой, e-mail: drvgkostishyn@mail.ru; **Читанов Денис Николаевич**² — кандидат физ.–мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: denchitanov@mail.ru; **Кирина Алина Юрьевна**¹ — инженер, e-mail: kiiut@sura.ru; **Бибииков Сергей Борисович**³ — кандидат физ.–мат. наук, заведующий лабораторией, e-mail: sb@deom.chph.ras.ru; **Прокофьев Михаил Владимирович**⁴ — кандидат хим. наук, доцент, e-mail: mai@mail.ru; **Прохоров Вячеслав Максимович**⁵ — e-mail: pvm@tisnum.ru

[5]. Постоянно продолжается поиск оптимального базового состава, легирующих добавок и технологии изготовления, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства поглотителей электромагнитных волн [3]. Так, установлено, что уменьшение количества Fe_2O_3 по отношению к базовому составу приводит к увеличению удельного электрического сопротивления Mg—Zn -ферритов и сдвигу частоты поглощения в сторону высоких значений [4, 5]. В свою очередь, увеличение содержания Fe_2O_3 по отношению к стехиометрическому составу способствует росту магнитной проницаемости и температуры Кюри у высокопроницаемых Ni—Zn -ферритов и сдвигу частоты поглощения в сторону меньших значений [6, 7].

Основное преимущество Mg—Zn -ферритов перед Ni—Zn -ферритами — это доступность сырьевых компонентов и более низкая их цена. По сравнению с Ni—Zn -ферритами, Mg—Zn -ферриты более просты в изготовлении: для их производства не требуется инертная среда.

Технология получения ферритовых материалов включает следующие основные операции, характерные для керамических технологий: измельчение смеси исходных ферритообразующих оксидов, синтез смеси оксидов, измельчение синтезированной шихты, прессование и спекание.

Качество ферритового материала определяется качеством выполнения промежуточных операций и химическим составом сырьевых компонентов. Примеси, неизбежно присутствующие в исходных оксидах, влияют на свойства ферритов. Как правило, примеси WO_3 и CaO содержатся в сырье MgO , MgO — в Fe_2O_3 и Ni_2O_3 , MnO — в Fe_2O_3 [8—10]. Содержание основного вещества в исходных компонентах может изменяться в пределах от 93 до 99,5 % (масс). Каждая партия поставляемого сырья подвергается входному контролю, в ходе которого проводят его химический анализ и контролируют физико-химические свойства (удельную поверхность, активность, насыпную плотность) [11—14]. В ряде случаев заявленное содержание базового оксида бывает ниже обычного, и технологам приходится вводить поправки в разработанный ранее технологический процесс с целью снижения влияния нежелательных компонентов. Некоторые примеси содержатся в количестве сотых долей процента, но существенно ухудшают электромагнитные характеристики готовых материалов [14—17]. К ним относятся примеси серы, хлора, кремния, хрома, натрия и алюминия [7].

Большую проблему представляет высокая степень агрегированности исходного сырья. Требуется более длительный помол для разрушения агрегатов и повышения насыпной плотности порошков. Полиэлектролиты, используемые в качестве ПАВ, снижают трение между частицами и способствуют более быстрому разрушению агрегатов при помолу, а при прессовании позволяют получить однород-

ные по плотности сырые заготовки. Таким образом, можно избежать развития зонального обособления при спекании и образования микротрещин. Спекание активируют увеличением длительности и температуры спекания или использованием присадок, активирующих спекание. Традиционно в качестве присадок применяют легкоплавкие эвтектики — оксиды меди, ванадия, вольфрама или висмута. Если процесс спекания не завершен, это приводит к повышенному содержанию пор и снижению магнитной проницаемости.

Однако присадки, используемые для активирования спекания и получения материала с более крупнозернистой структурой, влияют на диэлектрическую и магнитную проницаемости, а также сдвигают резонансную частоту поглощения ферритового материала. Важно установить, какие легирующие добавки наиболее эффективно активируют спекание Mg—Zn -ферритовых радиопоглощающих материалов и как они влияют на частоту поглощения.

Важнейшим параметром радиопоглощающих ферритовых пластин является коэффициент ослабления отраженного электромагнитного излучения. В значительной степени он зависит от интерференционных явлений при отражении электромагнитных волн, а также от процессов поглощения электромагнитного излучения в результате резонансных явлений в феррите. Интерференционный минимум отражения соответствует толщине ферритовой пластины, равной четверти длины электромагнитной волны в феррите:

$$d = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (1)$$

где λ_0 — длина волны в вакууме; ϵ , μ — диэлектрическая и магнитная проницаемости феррита соответственно.

Увеличение магнитной и диэлектрической проницаемостей феррита снижает длину электромагнитной волны в феррите и позволяет уменьшить толщину ферритовых пластин, что особенно важно при низких частотах.

Ранее [7] было установлено влияние параметров микроструктуры на диэлектрическую проницаемость ϵ_ϕ феррита:

$$\epsilon_\phi = \epsilon_r \frac{D}{d}, \quad (2)$$

где ϵ_r — диэлектрическая проницаемость границы зерна; D — размер зерна; d — толщина зернограничных прослоек.

Из выражения (2) следует, что использование таких микродобавок, которые сегрегируются по границам зерен, приводит к образованию прослойки с большим значением диэлектрической проницаемости ϵ_r .

Цель работы — исследование свойств Mg—Zn -ферритов как перспективных радиопоглощающих материалов мегагерцового диапазона.

Образцы и методы исследования

Для проверки влияния легирующих добавок TiO_2 и Bi_2O_3 на структуру и свойства радиопоглощающих Mg—Zn-ферритов были изготовлены три экспериментальные партии ферритовых радиопоглощающих материалов $(MgO)_{0,4}(ZnO)_{0,6}(Fe_2O_3)_{1+\delta}$, где $0 \leq \delta \leq 0,03$. Первая партия соответствовала базовому составу. Вторая и третья содержали добавки оксидов TiO_2 и Bi_2O_3 соответственно, вводимые на операции второго измельчения. Ферриты изготавливали по стандартной керамической технологии, включающей следующие основные технологические операции:

- смешение исходных оксидов в заданных пропорциях;
- измельчение смеси в вибромельнице (I измельчение);
- синтез ферритовой шихты при температуре 920 °С;
- измельчение синтезированной шихты в вибромельнице (II измельчение),
- введение связки,
- прессование колец,
- спекание.

С целью исследования влияния примесей на микроструктуру и свойства исследуемых ферритов в рамках первой партии использовали сырье от разных производителей.

Образцы Mg—Zn-ферритов опытных партий изготавливали в форме колец $16 \times 7 \times 4,4$ мм. Микроструктурный анализ проводили на сканирующем рентгеновском микроскопе фирмы «Карл Цейс Йена», рентгеноструктурный анализ — на установке «Дрон-3». Для проведения исследований из каждой партии было отобрано по 5 образцов.

Для определения электромагнитных свойств из каждой партии также было отобрано по 5 образцов. Разброс экспериментальных данных внутри выборки не превышал 5 %.

Измерения магнитной и диэлектрической проницаемостей, коэффициентов отражения в режиме короткого замыкания образцов на металлической пластине в диапазоне частот 0,3—1000 МГц проводили на лабораторном стенде, созданном на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи «Обзор-103», который был сопряжен с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Образцы помещали в коаксиальную измерительную ячейку с рабочим сечением в области размещения образца $16/7$ мм, согласованную с коаксиальным измерительным трактом.

Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, все сырьевые компоненты содержат примеси, и механизм их влияния на структуру, физические параметры и свойства ферритовых материалов пока мало изучены.

На рис. 1, а и в табл. 1 представлены типичная микроструктура и элементный состав, полученный в отдельных точках образца базовой партии. В основном примеси расположены по границам зерен. Крупные зерна практически соответствуют базовому химическому составу (см. рис. 1, а, спектры 2, 5, 7, 8). Напротив, более разнообразный химический состав характеризует мелкие зерна и межзеренные промежутки.

Сырьевые оксиды содержат примеси, каждому металлу свойственны свои компоненты примесей. Например, если сравнить спектры Mg—Zn-ферритов со спектрами Ni—Zn-ферритов (см. табл. 1 и 2 и рис. 1), то можно отметить различия по химическому составу примесей: образцы Ni—Zn-ферритов содержат примеси вольфрама и натрия, в то время как образцы Mg—Zn-ферритов — примеси кальция. Оксид вольфрама WO_3 используется в ферритовом производстве как активатор спекания (в качестве легкоплавкой эвтектики), и его присутствие не ухудшает электромагнитных характеристик ферритов [7].

Присутствие ионов натрия приводит к заметному снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Натрий — это активный щелочной элемент с малым радиусом, который проникает в решетку феррита, искажая ее, что приводит к снижению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Из рис. 1 видно, что атомы натрия, в отличие от атомов вольфрама, расположены не только по границам зерен, а повсеместно и равномерно. Различие в спектрах позволяет сделать вывод, что ионы натрия и вольфрама изначально присутствуют в сырье оксида никеля NiO, тогда как сырье MgO указанных примесей не содержит. Из данных табл. 2 и рис. 1, б видно, что примеси расположены или в мелких зернах, или по межзеренным границам (спектры 1, 3, 5, 6).

На рис. 2 приведена микроструктура образца базового состава Mg—Zn-феррита. В образце наблюдаются небольшие поры в ~ 2 —3 мкм, размер зерна составляет 10—20 мкм, образец по своей структуре однородный.

Результаты рентгеноспектрального анализа партии 3, легированной оксидом висмута, показали отсутствие висмута внутри зерен и его наличие вдоль межзеренных границ (рис. 3, третья стр. обложки).

Из фотографий микроструктуры, представленных на рис. 4, а видно, что эвтектика оксида висмута вытянута вдоль межзеренных границ. По-видимому, значения поверхностного натяжения для оксида висмута и феррита близки, и оксид висмута смачивает поверхность феррита.

Примечательно, что атомы разных примесей, располагаясь по границам зерен, по-разному проявляют свои свойства. Это видно из сравнения фотографий микроструктуры образцов партий, легированных разными добавками — оксидом висмута и меди (см. рис 4). Результаты рентгеноспектрального ана-

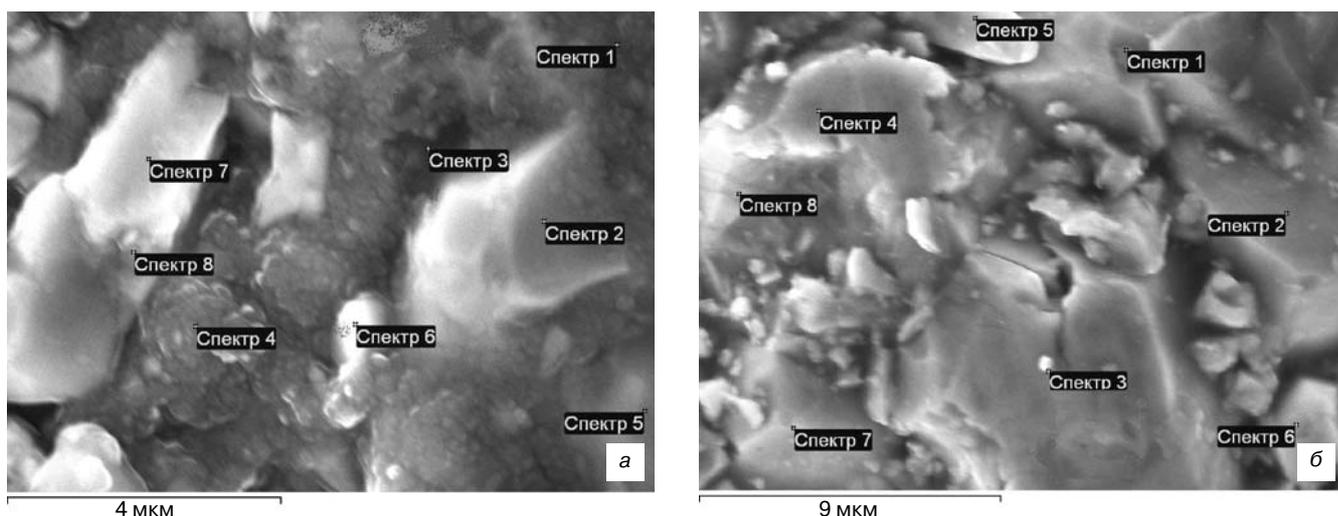


Рис. 1. Микроструктура образца Mg—Zn— (а) и Ni—Zn—ферритов (б). Показаны точки, в которых проводили микрорентгеноспектральный анализ (спектры 1—8)

Fig. 1. Microstructure of (a) Mg—Zn— and (b) Ni—Zn—Ferrites. Shown are Points where Selected Area X-Ray Spectra were Taken (Spectra 1—8)

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (в %) образца Mg—Zn—феррита базового состава
[Table 1. X-Ray Spectral Data for Mg—Zn—Ferrite of Basic Composition (%)]

Но- мер точ- ки	C	O	F	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	W
1	65,03	13,83	—	1,01	0,08	0,06	0,07	0,06	0,07	1,06	12,25	—	0,29**	4,52	0,31
2	36,42	30,73	—	2,00*	—	—	—	0,05	—	1,66	18,14	—	0,54	10,14*	0,23**
3	59,94	15,01	—	1,58	0,05	0,07	0,13*	0,11*	1,63*	0,99	13,34	0,42*	0,70*	4,88	0,34
4	73,60*	12,11**	1,85	0,25**	—	—	0,11	0,06	0,38	0,42**	7,51**	—	—	1,34**	1,36*
5	38,89	29,13	—	1,76	—	—	—	—	—	1,71	18,74	—	0,62	8,97	—
6	52,19	23,51	—	0,98	—	—	0,05**	0,04**	0,09	1,18	14,56	0,12**	0,55	5,76	0,25
7	35,71**	31,26*	—	1,89	0,06	0,06	—	—	0,06**	1,72	18,73	—	0,66	9,73	—
8	52,25	15,11	—	0,70	—	—	—	—	0,12	2,24*	25,57*	—	—	2,84	0,85

Здесь и далее: «*» — максимальное содержание элемента; «**» — минимальное.

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (в %) образца Ni—Zn—феррита базового состава
[Table 2. X-Ray Spectral Data for Ni—Zn—Ferrite of Basic Composition (%)]

Но- мер точ- ки	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	W
1	35,62	30,10	—	1,48	—	0,08*	0,06**	—	0,10*	—	—	19,44	3,65**	—	9,26	0,21
2	33,90	30,26	—	1,40	—	—	—	—	—	—	—	19,04	3,93	—	11,14	0,33*
3	39,32*	24,20	—	0,99	—	0,05**	0,07*	—	—	0,05	0,13**	22,70	4,65	—	7,83	—
4	33,95	26,87	—	1,22	—	—	—	0,07	—	—	—	24,45	4,64	—	8,65	0,15
5	30,95	28,20	—	1,69	—	—	—	—	0,07**	0,05	0,19	23,59	4,60	0,58**	10,08	—
6	38,37	20,96	1,55	2,10*	0,05**	—	—	—	—	—	—	4,42**	16,04*	—	16,37*	0,13**
7	28,99	31,52*	—	1,61	—	0,06	0,06**	—	—	—	—	22,30	4,81	—	10,66	—
8	14,56**	9,60**	—	0,96**	0,09*	—	—	—	—	—	0,24*	56,79*	10,74	0,88*	6,14**	—

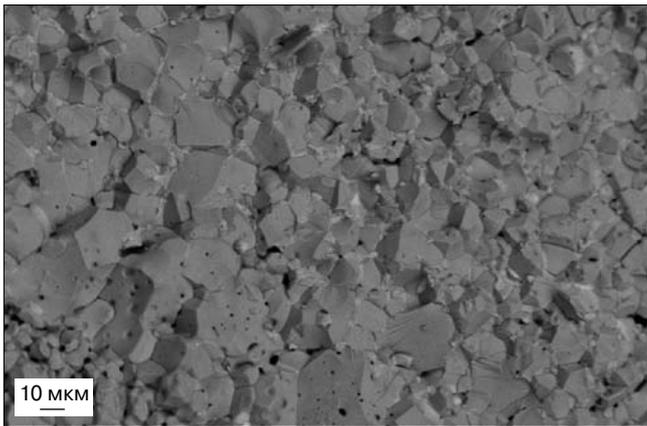


Рис. 2. Микроструктура образца базового состава Mg—Zn—феррита

Fig. 2. Microstructure of Basic Composition Mg—Zn—Ferrite

лиза показали, что небольшие образования вокруг канальных пор в виде глобул (см. рис 3, б) содержат в основном атомы меди и кислорода. Эти небольшие глобулы размером порядка 0,3—1 мкм расположены вдоль линий межзеренных границ — в углах изломов этих линий. Вероятно, поверхностное натяжение этой фазы превышает поверхностное натяжение материала зерен, и оксид меди не смачивает поверхность зерен.

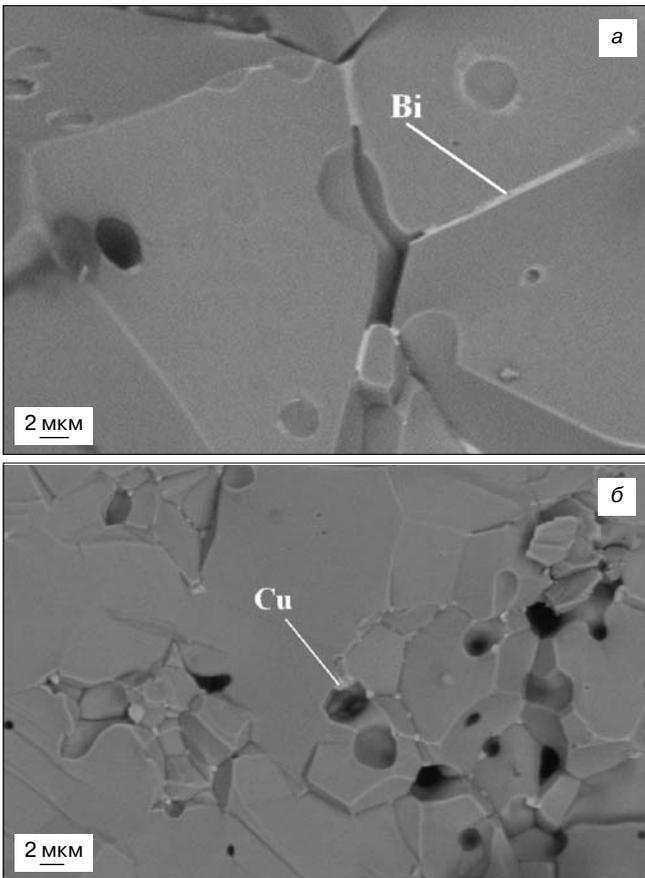


Рис. 4. Микроструктура образцов Mg—Zn—феррита, легированного оксидом висмута Bi_2O_3 (а) и оксидом меди CuO (б)

Fig. 4. Microstructure of Mg—Zn—Ferrite Doped with (a) Bi_2O_3 and (b) CuO

Оксид меди так же, как и висмут, играет роль легкоплавкой эвтектики. Поэтому можно было ожидать, что он будет способствовать увеличению среднего размера зерна. Однако исследования микроструктуры (рис. 5) показали, что это не совсем так. На рис. 5, а видны отдельные зерна феррита, легированного оксидом висмута, тогда как на рис. 5, б наблюдается практически монолитная структура. В ранее проведенных исследованиях [8] было обнаружено, что даже незначительное (порядка 0,5 %) добавление оксида меди снижает магнитную и диэлектрическую проницаемости феррита, что делает непригодным использование меди в ферритовом производстве в качестве присадки.

В целом образец, легированный оксидом висмута, однородный, имеет небольшие поры порядка 2—2,5 мкм, размер зерна составляет 20—60 мкм, наблюдаются канальные поры и микротрещины. Причиной последнего может быть развитие зонального обособления из-за агрегированности исходного сырья или недостаток температуры спекания.

Результаты рентгеноспектрального анализа образцов, легированных добавками оксида титана, показали, что атомы титана также расположены по межзеренным границам (рис. 6). Наблюдается большой разброс по размеру (5—60 мкм) и ярко вы-

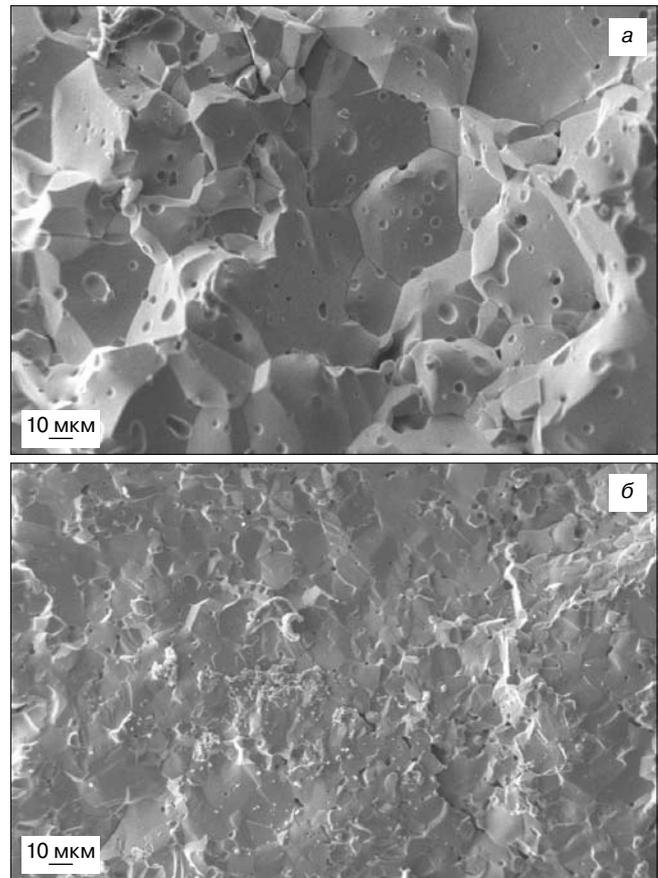


Рис. 5. Микроструктура образцов Mg—Zn—феррита, легированного оксидом висмута Bi_2O_3 (а) и оксидом меди CuO (б)

Fig. 5. Microstructure of Mg—Zn—Ferrite Doped with (a) Bi_2O_3 and (b) CuO

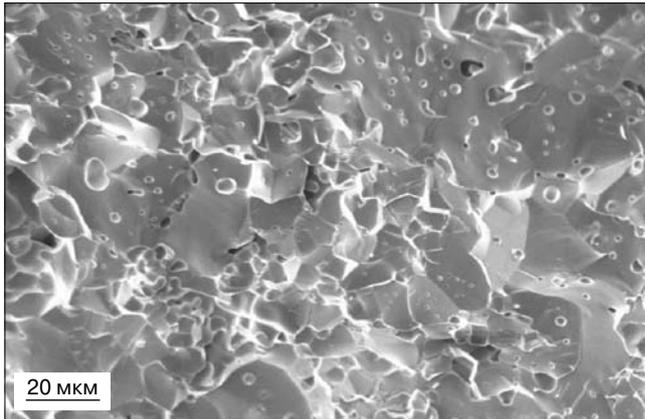


Рис. 6. Микроструктура образца Mg—Zn-феррита, легированного оксидом титана Ti_2O_3

Fig. 6. Microstructure of Mg—Zn-Ferrite Doped with Ti_2O_3

раженный раздробленный и изломанный рельеф поверхности.

Образцы, содержащие титан, имеют более крупные поры (5—8 мкм) и более высокую их концентрацию. Это означает, что спекание не завершилось, и добавка оксида титана не способствует активированию спекания. Известно, что поры ухудшают электромагнитные параметры ферритового материала. Поэтому в случае использования оксида титана в

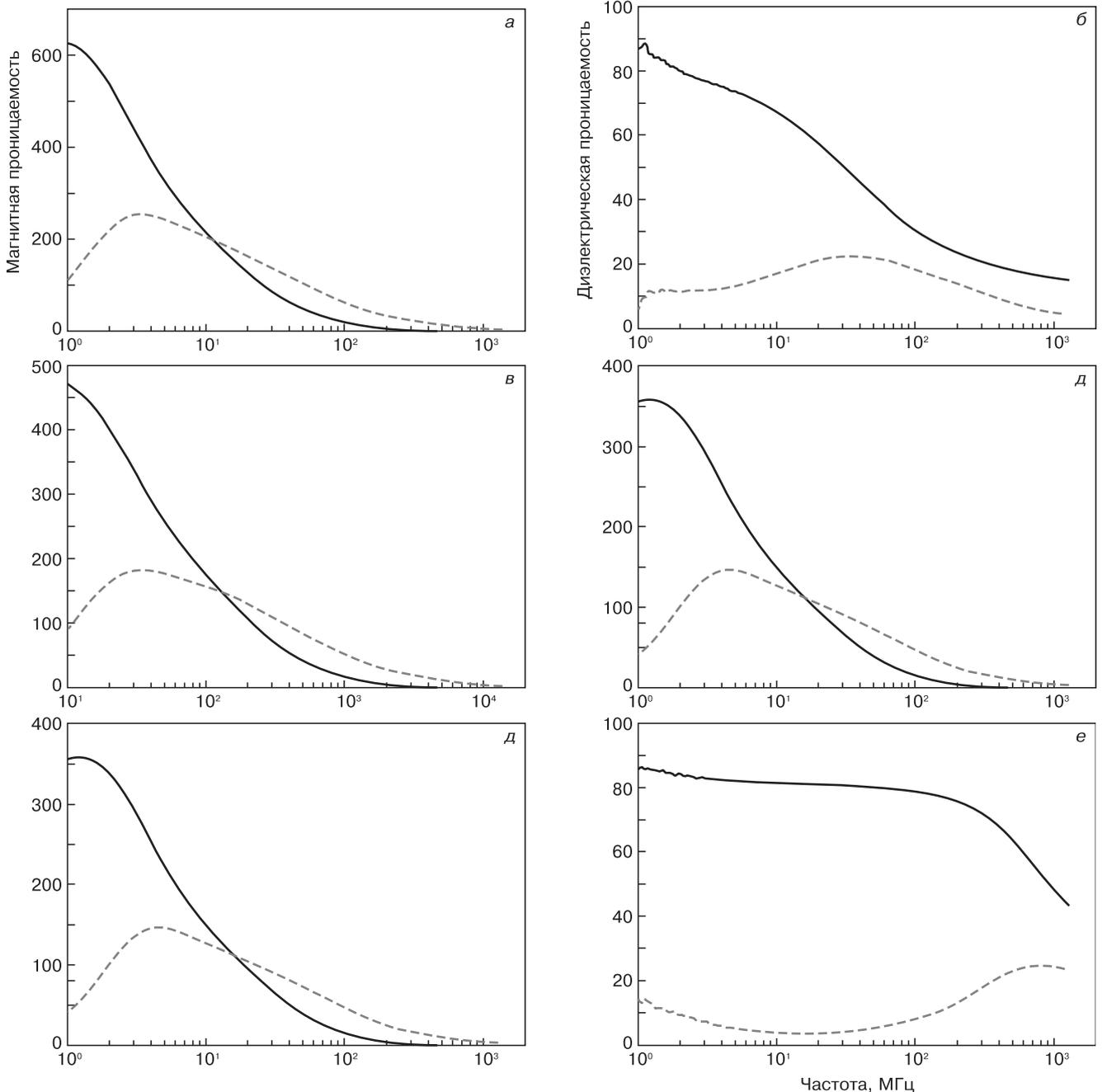


Рис. 8. Результаты измерений магнитной (а, в, д) и диэлектрической (б, г, е) проницаемостей образцов Mg—Zn-ферритов из разных партий: а, б — без присадок; в, г — с добавкой оксида висмута; д, е — с добавкой оксида титана

Fig. 8. (a, c, e) Magnetic and (b, d, f) Dielectric Permeabilities for Various Ferrite Batches: (a, b) no Additives, (c, d) Bismuth Oxide Doped, (e, f) Titanium Oxide Doped

качестве присадки необходимо повысить температуру спекания.

Коэффициенты отражения образцов на металлической пластине выявили сдвиг частоты поглощения у материалов, легированных оксидами. У образцов, легированных оксидом титана, наблюдается сдвиг пика поглощения в сторону более низких частот, а у образцов, легированных оксидом висмута, — сдвиг в область более высоких частот по сравнению с образцом базовой партии (рис. 7, третья стр. обложки).

Результаты измерений магнитной и диэлектрической проницаемостей представлены на рис. 8. Добавка оксида висмута несколько снижает магнитную и диэлектрическую проницаемости, а добавка титана увеличивает диэлектрическую проницаемость феррита. Существенное увеличение диэлектрической проницаемости можно объяснить формированием межзеренных прослоек с высоким значением ϵ_r .

Вероятно, ионы кальция Ca^{2+} , содержащиеся в феррите базового состава (см. табл. 1), вступают во взаимодействие с ионами титана Ti^{4+} и образуют CaTiO_4 , имеющий высокое значение диэлектрической проницаемости.

Оксид висмута способствует образованию более крупнозернистой структуры с более подвижными доменными границами, т. е. происходит уменьшение эффективной массы доменных границ. Согласно исследованиям, проведенным ранее [5], это приводит к смещению пика поглощения в область более высоких частот. Большое количество пор образца, содержащего оксид титана, способствует снижению подвижности доменных границ, т. е. увеличению их эффективной массы, благодаря чему уменьшается резонансная частота доменных границ [5].

Заключение

Установлено, что в исследованных образцах магний–цинковых ферритов примесные атомы расположены вдоль межзеренных границ. Характер образований определяется типом атомов: Vi образует продолговатые прослойки между зернами, Cu — включения в виде островков возле выхода канальных пор.

Показано, что оксид титана не является активатором спекания. Добавка оксида висмута активизирует спекание и приводит к образованию крупнозернистой и однородной структуры.

Добавка оксидов висмута обуславливает некоторое снижение диэлектрической и магнитной проницаемостей Mg—Zn –феррита в диапазоне частот до 1000 МГц. Добавка оксида титана увеличивает диэлектрическую проницаемость в диапазоне частот до 1000 МГц, что важно для уменьшения длины волны радиопоглощающих ферритовых материалов.

Выявлено, что добавка оксида титана приводит к сдвигу частоты поглощения поликристаллического

Mg—Zn –ферритового материала в сторону нижних частот, а висмута — в сторону верхних частот.

Показано, что легирующие добавки можно рассматривать как инструмент, регулирующий длину волны и диапазон поглощения радиопоглощающих ферритовых материалов.

Библиографический список

1. Pat. N 8138959 B2. H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H (US). Radio wave absorption material and radio wave absorber / Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi, 18.10.2007.
2. Pat. N US7108799 B2. H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H (US). Electromagnetic wave absorber formed of Mn—Zn –ferrite / Osamu Kobayashi, Kiyoshi Ito, Masashi Norizuki, 30.01.2004.
3. Pat. N 6984338 B2. C04B35/26H, H01F1/34B2 (US). A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese, and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers / Osamu Kobayashi, Osamu Yamada, Kiyoshi Ito, 28.01.2004.
4. Kim, D. Developments of new em wave absorbers / D. Kim // Internat. Symp. on Electrical and Electronics Engineering. – HCM City (Vietnam), 2005. – P. 23–29.
5. Лапшин, Э. В. Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики Ni—Zn –ферритовых материалов / Э. В. Лапшин, С. Б. Бибииков, М. В. Прокофьев, Р. М. Вергазов // Изв. вузов. Поволжский регион. Технические науки. – 2010. – № 3 (15). – С. 123–135.
6. Goncar, A. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni—Zn –ferrites and for telecommunications / A. Goncar, V. Andreev, L. Letyuk // J. Magnetism and Magnetic Mater. – 2003. – V. 254–255. – P. 544–546.
7. Гончар, А. В. Возможности повышения электромагнитных параметров ферритов для телевизионной техники / А. В. Гончар, В. Г. Андреев, Л. М. Летюк // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 1998. – № 1. – С. 41–44.
8. Покусин, Д. Н. Комплексная магнитная проницаемость ферритов в области естественного ферромагнитного резонанса / Д. Н. Покусин, Э. А. Чухлебов, М. Ю. Залеский // Радиотехника и электроника. – 1991. – Т. 36, № 11. – С. 2085–2091.
9. Канева, И. И. Исследование возможности получения марганец–цинкового феррита по короткой технологической схеме / И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 1. – С. 23–27. DOI: 10.17073/1609–3577–2013–1–23–27
10. Непомнящий, В. В. Влияние различных технологических методов изготовления порошковых постоянных магнитов на их свойства / В. В. Непомнящий, Т. В. Мосина, А. К. Радченко, В. А. Назаренко // Порошковая металлургия. – 2009. – № 1/2. – С. 143–147.
11. Махнач, Л. В. Влияние оксидных добавок с перовскитоподобной структурой на микроструктуру и некоторые свойства магний–цинкового феррита / Л. В. Махнач, В. А. Ломоносов, В. В. Саевич, М. В. Новицкая, В. В. Паньков // Вестн. БГУ. – Сер. 2. – 2011. – № 1. – С. 10–14.
12. Sunny, V. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite / V. Sunny, P. Kurian, P. Mohanan, P. A. Joy, M. R. Anantharaman // J. Alloys and Compounds. – 2010. – V. 489, iss. 1. – P. 297–303.
13. Костишин, В. Г. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель–цинковых ферритов / В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, С. Б. Бибииков, С. В. Подгорная, А. Т. Морченко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2010. – № 4. – С. 18–22.
14. Kostishyn, V. G. Influence of technological factors on dielectric permeability and radio-wave absorbing characteristics of nickel–zinc ferrites / V. G. Kostishyn, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, A. T. Morchenko, I. I. Kaneva, V. R. Maiorov // Russian Microelectronics. – 2012. – V. 41, N. 8. – P. 31–35.
15. Kostishyn, V. G. Effect of the microstructure on the properties of radio-absorbing nickel–zinc ferrites / V. G. Kostishyn, R. M. Vergazov, V. G. Andreev, S. B. Bibikov, S. V. Podgornaya, A. T. Morchenko // Russian Microelectronics. – 2011. – V. 40, N. 8. – P. 574–577.

16. Пат. № 2417268 (РФ). Радиопоглощающий феррит / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко. Заявл. 27.04.2011 г.

17. Пат. № 2447551 (РФ). Безэховая камера / В. Г. Костишин, Л. В. Кожитов, В. Г. Андреев, А. Т. Морченко, А. Ю. Молчанов. Заявл. от 10.04.2012 г.

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2015 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 110–117.

On the Role of Influence Dopants on Structure and Properties of Magnesium–Zinc Ferrite

Valery G. Andreev¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kiiut@sura.ru); **Svetlana B. Men'shova**¹ — Cand. Sci. (Eng.), Researcher (savva_72@mail.ru); **Vladimir G. Kostishyn**² — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Department (drvgkostishyn@mail.ru); **Denis N. Chitanov**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (denchitanov@mail.ru); **Alina Yu. Kirina**¹ — Engineer (kiiut@sura.ru); **Sergey B. Bibikov**³ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory (sb@deom.chph.ras.ru); **Mikhail V. Prokof'ev**⁴ — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor (mai@mai.ru); **Vyacheslav M. Prokhorov**⁵ — e-mail: pvm@tisnum.ru

¹*Kuznetsk Institute of Information and Administrative Technologies, 57a Mayakovsky Str., Kuznetsk, Penza Region 442530, Russia*

²*National University of Science and Technology «MISiS», 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia*

³*Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS, 4 Kosygin Str, Moscow 119334, Russia*

⁴*Moscow Aviation Institute (National Research University), 4 Volokolamsk Highway, Moscow 125871 Russia*

⁵*Federal state budgetary institution «Technological institute for superhard and novel carbon materials», 7a Tsentralnaya Str., Troitsk, Moscow 142190, Russia*

Abstract. Promising absorbing materials along with Ni–Zn–ferrites are Mg–Zn–ferrites, as they are also intensively absorb electromagnetic waves in the frequency range from 50 MHz to 1000 MHz. The main advantage of the Mg–Zn–ferrite is that it is an inexpensive raw material magnesium oxide. The aim of this work was to study the effect of alloying elements — TiO₂ and Bi₂O₃, — as well as impurities on the microstructure and properties of radar Mg–Zn–ferrite. The influence of alloying elements and impurities on the magnetic and dielectric constant of Mg–Zn–ferrite absorbing materials has been revealed. The addition of bismuth oxide causes a reduction of the permittivity and permeability Mg–Zn–ferrite in the range of up to 1000 MHz. Addition of titanium oxide increases the dielectric constant in the range of up to 1000 MHz, which is important to reduce the wavelength of radar ferrite materials. Addition of titanium oxide leads to a frequency shift of the absorption Mg–Zn–polycrystalline ferrite material towards lower frequencies, and bismuth — towards high frequencies. Thus, the dopant can be regarded as a tool to regulate the wavelength range of the absorption of radar and ferrite materials.

Keywords: sintering, dopants, microchemical analysis, magnetic permeability, dielectric permeability, absorption spectrum.

References

- Shinroh Itoh, Yasuharu Miyoshi. *Radio wave absorption material and radio wave absorber*. Patent 8138959 B2 (US). H01F1/34B2, H05K9/00M2, H01F1/36, C04B35/26H, 18.10.2007.
- Osamu Kobayashi, Kiyoshi Ito, Masashi Norizuki. *Electromagnetic wave absorber formed of Mn–Zn–ferrite*. Patent 7108799 B2 (US). H01Q17/00, C04B35/26H, C04B35/057, C04B35/626A6H, 30.01.2004.
- Osamu Kobayashi, Osamu Yamada, Kiyoshi Ito. *A mixed oxides of iron, zinc, titanium, tin, manganese, and calcium; high electrical resistance, permeability, soft magnetism in a high frequency band, stable grain structure; power supply switches, electromagnetic wave absorbers*. Patent 6984338 B2 (US). C04B35/26H, H01F1/34B2, 28.01.2004.

4. Kim D. Developments of new em wave absorbers. *International Symposium on Electrical & Electronics Engineering*. HCM City (Vietnam) 2005, pp. 23–29.

5. Lapshin E. V., Bibikov S. B., Prokof'ev M. V., Vergazov R. M. Effect of microstructure parameters on radio physical characteristics of the Ni–Zn–ferrite materials. *Izv. vuzov. Povolzhskii region. Tekhnicheskie nauki = Math. universities. Volga region. Technical sciences*. 2010, no. 3 (15), pp. 123–135. (In Russ.)

6. Goncar A., Andreev V., Letyuk L. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni–Zn–ferrites and for telecommunications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003, vol. 254–255, pp. 544–546.

7. Gonchar A. V., Andreev V. G., Letyuk L. M. The possibility of increasing the electromagnetic parameters of ferrites for TV. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 1998, no. 1, pp. 41–44. (In Russ.)

8. Pokusin D. N., Chukhlebov E. A., Zalesskii M. Yu. Complex permeability ferrite in the natural ferromagnetic resonance. *Radiotekhnika i elektronika = Technology and Electronics*. 1991, vol. 36, no. 11, pp. 2085–2091. (In Russ.)

9. Kaneva I. I., Kostishyn V. G., Andreev V. G., Nikolaev A. N., Volkova E. I. Study the possibility of obtaining a manganese–zinc ferrite on the short flowsheet. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2013, no. 1, pp. 23–27. DOI: 10.17073/1609-3577-2013-1-23-27 (In Russ.)

10. Nepomnyashchii V. V., Mosina T. V., Radchenko A. K., Nazarenko V. A. Influence of different technological methods of manufacturing powder permanent magnets on their properties. *Poroshkovaya metallurgiya = Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009, no. 1/2, pp. 143–147. (In Russ.)

11. Makhnach L. V., Lomonosov V. A., Saevich V. V., Novitskaya M. V., Pan'kov V. V. Effect oxide with perovskite structure additives on the microstructure and properties of some zinc–magnesium ferrite. *Vestnik BGU = Bulletin BSU*. 2011, vol. 2, no 1, pp. 10–14. (In Russ.)

12. Sunny V., Kurian Ph., Mohanan P., Joy P. A., Anantharaman M. R. A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, vol. 489, no. 1, pp. 297–303.

13. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of microstructure on the properties of radar absorbing nickel–zinc ferrite. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2010, no. 4, pp. 18–22. (In Russ.)

14. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Morchenko A. T., Kaneva I. I., Maiorov V. R. Influence of Technological Factors on Dielectric Permeability and Radio-Wave Absorbing Characteristics of Nickel–Zinc Ferrites. *Russian Microelectronics*, 2012, vol. 41, no. 8, pp. 469–473. DOI: 10.1134/S1063739712080094

15. Kostishyn V. G., Vergazov R. M., Andreev V. G., Bibikov S. B., Podgornaya S. V., Morchenko A. T. Effect of the Microstructure on the Properties of Radio-Absorbing Nickel–Zinc Ferrites. *Russian Microelectronics*. 2011, vol. 40, no. 8, pp. 574–577. DOI: 10.1134/S1063739711080117

16. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Vergazov R. M., Andreev V. G., Morchenko A. T. *Radiopogloshchayushchii ferrit [Radar-absorbing ferrite]*. Patent 2417268 (RF), 27.04.2011.

17. Kostishyn V. G., Kozhitov L. V., Andreev V. G., Morchenko A. T., Molchanov A. U. *Bezekhovaya kamera [Anechoic chamber]*. Patent 2447551 (RF), 10.04.2012.

Received April 15, 2015

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 118–126.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-118-126

УДК 621.315.592:548.55

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕОДНОРОДНОСТИ ТЕЛЛУРА В КРИСТАЛЛЕ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ВЫРАЩЕННОМ В КОСМИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

© 2015 г. А. И. Простомолотов¹, Н. А. Верезуб¹, А. Э. Волошин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского Российской академии наук,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук,
Ленинский просп., д. 59, Москва, 119333, Россия

Исследовано структурное совершенство кристалла GaSb : Те, выращенного во время беспилотного китайского космического эксперимента. Методом количественной рентгеновской топографии показано высокое структурное совершенство этого кристалла, в большей его области, которая соответствовала кристаллизации округлого фронта. В то же время выявлены дефекты, связанные с образованием области роста грани через некоторое время после начала кристаллизации. Контроль параметров во время ростового процесса отсутствовал. Проведен анализ возможных факторов, повлиявших на особенности роста данного кристалла. Исследования выполнены с использованием двумерной карты измеренных концентраций Те в кристалле и результатов математического моделирования ростового процесса.

Ключевые слова: микрогравитация, рост кристаллов, GaSb : Те, метод Бриджмена, тепломассоперенос, конвекция, численное моделирование, распределение примеси.

Введение

В отличие от методологии подготовки, проведения и анализа космического эксперимента, изложенной в работе [1], выращивание кристалла GaSb : Те методом Бриджмена во время экспедиции китайского автоматического космического аппарата было проведено при полном отсутствии контроля параметров роста [2]. Однако предварительное изучение образцов этого кристалла показало в целом его высокое совершенство и ряд важных отличий от кристаллов, выращенных на космических аппаратах серии «Фотон»: отсутствие явно выраженной слоистой неоднородности, более высокий уровень однородности слитка по диаметру.

По мнению авторов, наряду с традиционной методологией [1] представляет интерес подход по

экспериментальному выявлению высокоточными методами ростовых особенностей, мешающих росту совершенного кристалла, с последующим теоретическим осмыслением этих данных и практическими рекомендациями. Поэтому анализ образцов в работе [3] стал основой для развития теоретических моделей и восстановления условий роста различных зон кристалла, влияния на них конвективных потоков в ходе ростового процесса. Применительно к условиям микрогравитации интерес представляет исследование закономерностей термогравитационной и термокапиллярной конвекций и их влияния на вхождение легирующей примеси в растущий кристалл. В частности, вызывает интерес анализ природы полосчатой микронеоднородности кристалла в области роста грани, причиной которой могли быть

Простомолотов Анатолий Иванович¹ — ведущий научный сотрудник, доктор техн. наук, e-mail: prosto@ipmnet.ru; Верезуб Наталия Анатольевна¹ — старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, e-mail: verezub@ipmnet.ru; Волошин Алексей Эдуардович² — заведующий лабораторией, доктор физ.-мат. наук, e-mail: labsol@yandex.ru

микрोगравитационные осцилляции и флуктуации температуры, вызванные нарушением штатной работы технологической установки.

В процессе теоретического анализа применяли расчетные модели различной сложности:

– сопряженные — с учетом компоновки, материалов и кристаллизации вещества в космической ампуле;

– упрощенные (гидродинамические) для моделирования тепломассопереноса в расплаве с учетом отнесения примеси на фронте кристаллизации (ФК).

Все эти модели разработаны на основе как базовой версии пакета программ *AnsysFluent* [4], так и ряда написанных авторами пользовательских UDF-подпрограмм на языке C++, позволивших расширить базовые возможности этого пакета для конкретных задач (например, для описания отнесения примеси на ФК, учета осцилляций — микрोगравитации и температуры нагревателя).

Результаты космического эксперимента и рентгеновской топографии выращенного кристалла

Результаты космического эксперимента опубликованы в работе [5], но относительно условий роста кристалла во время космического полета нет полной ясности. В ходе эксперимента контроль температуры не проводили, а результаты наземных испытаний получены на пустой ампуле и не дают представления о реальном распределении температуры в процессе роста кристалла. Ростовая установка представляла собой центральный нагреватель, окруженный слоем теплоизолятора, в полостях которого ближе к периферии размещались ампулы с загрузками вещества. Таким образом, эксперимент проводили в условиях асимметричного теплового поля. Установка не была снабжена датчиками контроля температуры, режим эксперимента (мощность нагревателя и время нагрева) был подобран на Земле и повторен в космосе. Через определенное время после начала эксперимента подачу электропитания на нагреватель прекращали, и охлаждение печи протекало естественным путем. Плавление и кристаллизация успешно прошли только на одном из четырех загруженных образцов. На остальных образцах наблюдали полное расплавление затравок, неориентированный рост и, как следствие, сильную блочность образцов. Именно этот единственный образец был ранее исследован авторами в работе [3].

Весь эксперимент, включая нагрев и полное охлаждение, длился 8 ч, из которых на рост кристалла пришлось 1—2 ч. При этом осевой температурный градиент оценивали в интервале 500—1000 К/м. Длина закристаллизовавшейся части образца составила 0,025 м, скорость роста — 0,012—0,025 м/ч. Исходный образец для исследований методами одно-

кристалльной проекционной и количественной двухкристалльной рентгеновской топографии представлял собой продольный срез кристалла, сделанный вдоль оси слитка параллельно плоскости (110). Этот образец имел форму полуцилиндра длиной 0,03 м, шириной 0,006 м и толщиной ~0,003 м.

В результате исследования образца методом количественной рентгеновской топографии [6, 7] построена двумерная карта распределения Te в кристалле, на основе которой были выявлены характерные области кристаллизации — округлого фронта (А) и грани (В) (рис. 1, а). Кроме того, построены распределения Te в трех продольных сечениях образца (а—а), (б—б), (с—с) по данным измерения параметра решетки с учетом его корреляции с концентрацией Te (см. рис. 1, б—г).

Распределение Te имеет характерные отличия для разных продольных сечений, по-разному отличаюсь от ожидаемого концентрационного профиля в невесомости. Имеет место неоднородность, сильнее выраженная в радиальном направлении. Так, в сечении (а—а) на начальном участке, соответствующем выращиванию в течение ~1 ч, наблюдается рост концентрации примеси в диффузионном режиме, но в последующем происходит ее снижение. В сечении (б—б) это снижение проявляется раньше и заметнее. В сечении (с—с) выявлены существенные немонотонности в распределении примеси, которые вызваны ростом грани (111), что объясняет наличие концентрационного максимума Te между 0,010 и 0,014 м.

Наличие этих экспериментальных данных послужило основой для анализа условий роста кристалла $GaSb : Te$ в космическом эксперименте и объяснения возникающих особенностей распределения Te в образце. В методическом плане потребовалось применить модельные представления, адекватно описывающие влияние условий роста кристалла на вхождение в него примеси. С этой целью использовали математические модели тепломассопереноса разной степени сложности: гидродинамическую модель (для конвективного тепломассопереноса в расплаве) и сопряженную (для кондуктивно-конвективных процессов переноса для полной ростовой сборки).

Принципиальная схема и сопряженная модель кристаллизационного процесса

Технические детали эксперимента по выращиванию в космосе кристалла $GaSb : Te$ методом Бриджмена (конструкция печи и расположение в ней 4 ампул с образцами) приведены в работе [5]. Принципиальная схема и соответствующая сопряженная модель процесса приведены на рис. 2. Внутри нагревателя 1, поддерживающего заданный продольный (вдоль оси x) температурный градиент, расположена кварцевая ампула 2, которая содержит исходную цилиндрическую заготовку монокристалла $GaSb : Te$ 6, выращенного методом Чохральского, закрепленную

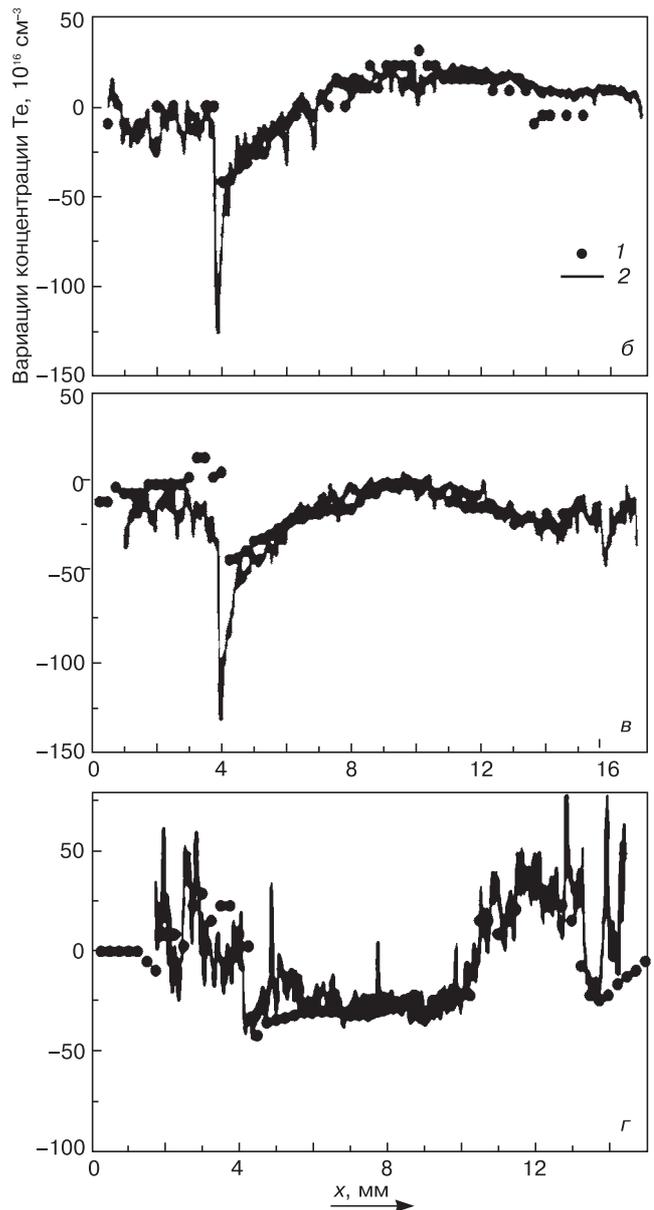
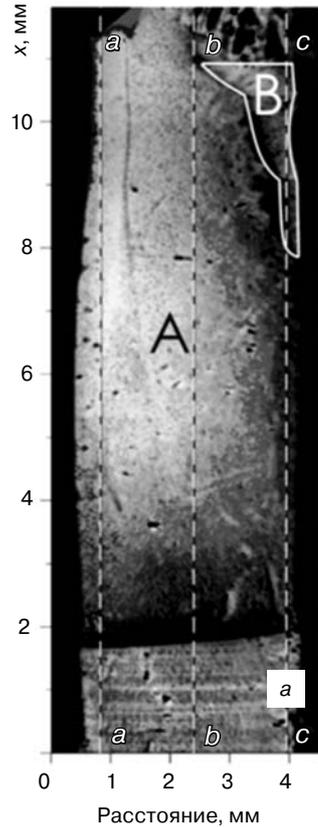
Рис. 1. Карта распределения Te в кристалле GaSb : Te с характерными областями кристаллизации — округлого фронта A и грани B (a) и распределения концентрации Te (б–г) вдоль линий (a–a), (b–b) и (c–c) в кристалле соответственно: б–г: 1 — измерения выполнены методами пространственно-разрешающей фотолюминесценции; 2 — методом количественной рентгеновской топографии

Fig. 1. GaSb : Te Crystal Data: (a) Te distribution map in GaSb : Te crystal with typical crystallization regions: (A) rounded iniface and (B) edge; (b, c, d) Te distribution along the (a–a), (b–b) and (c–c) lines in the crystal measured by (1) spatial resolution photoluminescence and (2) quantitative X-ray topography

графитовыми вставками 3. Наличие радиального градиента температуры, обусловленного исходной асимметрией теплового поля в ростовой установке, не учитывали для более отчетливого выявления влияния на тепловое поле конвективного движения расплава. Если из-за увеличения длины образца при кристаллизации правая вставка 4 сломается, то расплав будет вытеснен в резервную пустоту и блокирован вставкой 5. Размеры ампулы — диаметр 0,010 м, длина 0,065 м; образца — диаметр 0,006 м, длина 0,03 м.

ФК перемещается слева направо со скоростью V_s вследствие охлаждения ампулы с постоянной скоростью. В начальный момент после расплавления исходной заготовки изотерма кристаллизации T_m соответствует координате $x = 0$, слева от которой находится нерасплавленная затравка 6, справа — расплав 7, не полностью заполняющий ампулу. Его ограничивает свободная поверхность 8, которая по мере кристаллизации приближается и затем полностью соприкасается со вставкой 4. Эту особенность процесса моделировали следующим образом: предполагали, что ампула полностью заполнена расплавом, а на обтекаемой стороне 4 выполняется условие скольжения. После соприкосновения расплава и вставки 4 оно изменяется на условие прилипания, что приводит к замедлению течения расплава.

Хотя эксперимент изначально проводили в



условиях асимметрии теплового поля, изменение скорости движения расплава может менять величину этой асимметрии. По данным рис. 1, a, первое увеличение размера грани B произошло на расстоянии ~0,006 м от затравки, что соответствовало моменту

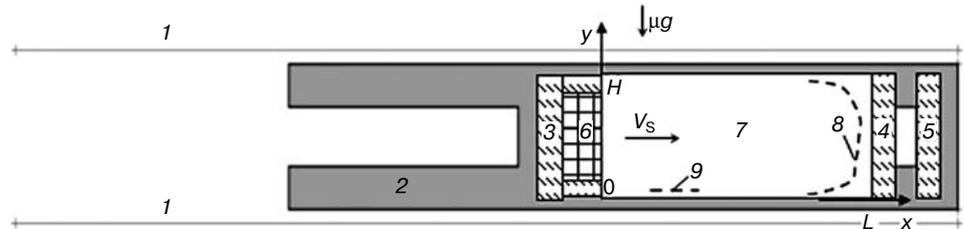


Рис. 2. Схема сопряженной модели кристаллизации GaSb : Te методом Бриджмена: 1 — нагреватель; 2 — кварцевая ампула; 3–5 — графитовые вставки; 6 — кристаллическая затравка; 7 — расплав GaSb : Te; 8 — свободная граница расплава в начале кристаллизации; 9 — участок свободной поверхности, возникающий в процессе кристаллизации при $x \approx 0,008$ м. Стрелка — направление движения ФК со скоростью V_s

Fig. 2. Conjugate Bridgman GaSb : Te Crystal Growth Setup: (1) heater, (2) quartz ampoule, (3–5) graphite inserts, (6) crystalline seed, (7) GaSb : Te melt, (8) free melt iniface at crystallization onset, (9) free surface area formed during crystallization at $x \sim 0.008$ m. Arrow shows crystallization front movement direction at speed V_s

соприкосновения расплава и вставки 4 и, возможно, оно вызвано именно этим воздействием.

Перенос тепла и примеси в расплаве обусловлен действием термогравитационной и термокапиллярной конвекций. В данном случае рассмотрен вариант ориентации вектора микрогравитации μg перпендикулярно к оси ампулы. Термокапиллярную конвекцию учитывали на участке 9 и не учитывали на свободной границе 8.

Сопряженная модель позволяет рассчитывать динамические изменения формы и скорости движения ФК при охлаждении ампулы. Для твердых тел различных материалов (кварца, графита, кристаллического GaSb) решают уравнения теплопроводности относительно энтальпии $h = C_p T$. Уравнения теплопроводности в расплаве и кристалле GaSb решают с учетом процесса кристаллизации. Предполагают, что между кристаллом (твердой фазой) и расплавом (жидкой фазой) существует промежуточная фаза — область кристаллизации при значениях температуры T , больших температуры солидуса T_{sol} и меньших температуры ликвидуса T_{liq} , в которой задается линейное изменение доли жидкой фракции посредством коэффициента $\beta = (T - T_{sol}) / (T_{liq} - T_{sol})$. Поле изотерм в расплаве и кристалле при $T_{sol} = 984 \text{ K} < T < T_{liq} = 985 \text{ K}$ соответствует области кристаллизации между расплавом и кристаллом:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + V_S \frac{\partial(\rho h)}{\partial x} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q, \quad (1)$$

где C_p — теплоемкость задается постоянной величиной; $\rho(T)$, $\lambda(T)$ — плотность и теплопроводность соответственно, зависящие от температуры; $\mathbf{V}_S = (V_S, 0)$ — вектор скорости движения ампулы; $Q = \beta H_L$ — объемный источник, учитывающий выделение скрытой теплоты кристаллизации H_L в области кристаллизации, $\beta = 0$ при $T < T_{sol}$ в кристалле. Положение ФК соответствует изотерме ликвидуса.

При $T > T_{liq}$ решают следующую систему уравнений конвективного теплопереноса в расплаве:

$$\partial(\rho \mathbf{V}) / \partial t + \nabla(\rho \mathbf{V} \mathbf{V}) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla \mathbf{V}) + \rho \mathbf{g}; \quad (2)$$

$$\text{div}(\rho \mathbf{V}) = 0; \quad (3)$$

$$\partial(\rho h) / \partial t + \nabla(\mathbf{V} \rho h) = \nabla(\lambda \nabla T); \quad (4)$$

$$\partial C / \partial t + \nabla(\mathbf{V} C) = \nabla(D \nabla C), \quad (5)$$

где $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$ — вектор скорости; p — давление; $\mathbf{g} = (0, \mu g)$ — вектор гравитации; $\mu(T)$ — динамическая вязкость.

Изменение теплового поля вследствие охлаждения ампулы моделировали путем задания изменяющегося во времени t линейного распределения температуры $T(t)$ на ее внешних боковых стенках:

$$T(t) = 903 + 13,7(x - V_S t), \quad (6)$$

где $V_S = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ — скорость кристаллизации. На торцевых поверхностях ампулы задавали адиабатические условия, на контактных твердых поверхностях — условия сопряжения по температуре. На границах расплава задавали условие прилипания: $\mathbf{V} = 0$.

Начальная концентрация примеси в расплаве $C = C_0$. Граничные условия для концентрации имели следующий вид:

$$\text{— на ФК (при } T = T_{liq})$$

$$D \nabla C = (1 - K_0) \mathbf{V} C;$$

$$\text{— на боковых стенках ампулы } (y = 0 \text{ и } y = H)$$

$$\nabla C = 0;$$

$$\text{— на правом торце } (x = L)$$

$$C = C_0.$$

Теплофизические параметры задавали с учетом данных работ [8, 9] (таблица).

Оценки макронеоднородности распределения примеси на фронте кристаллизации

Возможность определения условий роста исследуемого кристалла по данным о неоднородности его состава основана на существовании зависимости эффективного коэффициента распределения примеси K_{eff} от скорости роста кристалла и интенсивности перемешивания жидкой фазы.

Для изучения зависимости K_{eff} от величины микрогравитации, геометрии области расплава и тепловых условий применяли упрощенную модель [10]. В рамках этой модели рассматривается кристаллизация с постоянной скоростью V_S плоского слоя расплава GaSb: Те толщиной H и длиной L , находящегося в гравитационном поле μg и продольном температурном градиенте (см. рис. 2).

В системе координат, связанной с движущимся ФК, решают уравнения (1)—(5) без учета процесса кристаллизации. На границах расплава выполняются условия прилипания ($\mathbf{V} = 0$); задаются следующие значения температуры: $T = T_{sol}$ при $x = 0$ (на ФК), $T = T_W$ при $x = L$ (на правом торце) и адиабатические условия на боковых границах. Начальная концентрация примеси в расплаве составляет $C = C_0$. Граничные условия для концентрации имеют вид

$$D \nabla C = (1 - K_0) V_S C, \text{ при } x = 0;$$

$$C = C_0, \text{ при } x = L;$$

$$\nabla C = 0 \text{ при } y = 0 \text{ и } y = H \text{ (на боковых границах).}$$

Теплофизические параметры для построения модели кристаллизационного процесса
 [Thermophysical Parameters for Crystallization Model]

Параметр	GaSb	Графит	Кварц
Температура плавления (T_S), К	985	—	—
Плотность (ρ), кг/м ³	5610 (885 К) 6060 (1000 К)	2000	2200
Динамическая вязкость (μ), Па·с	0,192 (1000 К)	—	—
Кинематическая вязкость (ν), м ² /с	$0,32 \cdot 10^{-6}$	—	—
Коэффициент теплового расширения (β_T), К ⁻¹	$9,6 \cdot 10^{-5}$	—	—
Теплопроводность (λ), Дж/(м·с·К)	7,81 (885 К) 10,2 (985 К) 21,7 (1000 К)	20	2,32
Теплоемкость (C_P), Дж/(кг·К)	330	837	1460
Изменение поверхностного натяжения (σ_T), Н/м·К	$1,5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Скрытая теплота кристаллизации (H_L), Дж/кг	$3,36 \cdot 10^5$	—	—
Коэффициент диффузии Те (D), м ² /с	$5 \cdot 10^{-9}$	—	—
Равновесный коэффициент распределения Те (K_0)	0,37	—	—

Расчеты проводили при двух скоростях кристаллизации: $V_S = 3 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-6}$ м/с; значение микрогравитации варьировали в пределах $\mu g/g_0 = 1,6 \cdot 10^{-5} \div 2,2 \cdot 10^{-3}$, где $g_0 = 9,8 \text{ м/с}^2$. Искомое значение K_{eff} рассчитывали по следующей формуле:

$$K_{\text{eff}} = \frac{K_0 \langle C \rangle}{C_0},$$

где $\langle C \rangle$ — среднее значение расчетной концентрации примеси на ФК. Расчеты выполнены для следующих размеров области расплава $H \cdot L$ [м × м]: $0,006 \times 0,015$; $0,015 \times 0,04$; $0,03 \times 0,09$; $0,05 \times 0,15$ и $0,1 \times 0,4$.

Анализ данных концентрационного расслоения (радиальной неоднородности) расплава, выражаемого отношением максимального $C_{L\text{max}}$ и минимального $C_{L\text{min}}$ значений концентрации примеси на ФК (рис. 3) показал следующее. Во всех случаях, даже при наименьших скоростях конвекции V_∞ , распределение примеси в расплаве характеризуется существенной радиальной (вдоль оси y) неоднородностью. Здесь и далее по тексту обозначение V_∞ имеет смысл скорости конвекции вдали от ФК. Значения V_∞ берут равными максимальной величине модуля скорости $V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2}$ по данным 2D-моделирования [10]. При высоких скоростях конвекции сильное перемешивание расплава приводит к вымыванию примеси из диффузионного слоя и увеличению ее концентрации в объеме расплава.

Для ячеек малого объема ($0,006 \times 0,03$ и $0,015 \times 0,04 \text{ м}^2$) повышение концентрации в центральной части объясняется накоплением примеси за время процесса и ее переносом конвективным потоком. Радиальная неоднородность в расплаве присутствует практически всегда (даже при $V_\infty \sim V_S$) и ее зависимость от скорости конвекции характеризуется наличием максимума. Начиная с размера $0,03 \times 0,09 \text{ м}^2$, наблюдается заметное увеличение максимального значения $C_{L\text{max}}/C_{L\text{min}}$ и, по-видимому, его смещение по мере увеличения размера ячейки.

Ниже приведены значения V_∞ в зависимости от остаточной микрогравитации $\mu g/g_0$, полученные в результате 2D-моделирования для ячейки размером $0,006 \times 0,03 \text{ м}^2$ при осевом градиенте температуры 10 К/см .

$\mu g/g_0$	$V_\infty, \text{ м/с}$
$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
$4,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$
$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
$2,6 \cdot 10^{-2}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$9,6 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Уровень μg для различных космических аппаратов составляет $\sim 10^{-5} \text{—} 10^{-4}$, что в рассматриваемом случае должно вызывать конвекцию со скоростью порядка $\sim 10^{-8} \text{—} 10^{-6} \text{ м/с}$.

В условиях бесконтактного роста кристалла, когда его диаметр меньше внутреннего диаметра ростового контейнера, вблизи ФК образуется уча-

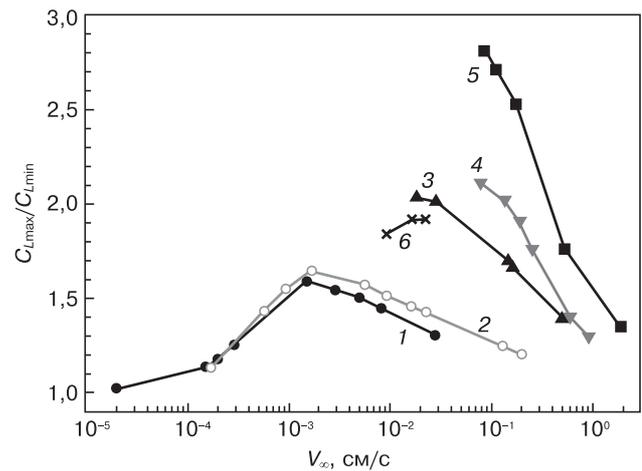


Рис. 3. Отношение максимального ($C_{L\text{max}}$) и минимального ($C_{L\text{min}}$) значений концентрации примеси в расплаве на ФК по результатам 2D-численного моделирования для скорости кристаллизации V_S $3 \cdot 10^{-6}$ м/с (1–5) и $6 \cdot 10^{-6}$ м/с (6) и для ячеек разного размера $H \times L$, м²: 1 — $0,006 \times 0,015$; 2 — $0,015 \times 0,04$; 3 — $0,03 \times 0,09$; 4 — $0,05 \times 0,15$; 5 — $0,1 \times 0,4$; 6 — $0,015 \times 0,04$

Fig. 3. Ratios of ($C_{L\text{max}}$) Maximum and ($C_{L\text{min}}$) Minimum Impurity Concentrations in the Melt at the Crystallization Front as per 2D Numerical Simulation for Crystallization Speed V_S : (1–5) $3 \cdot 10^{-6}$ m/s and (6) $6 \cdot 10^{-6}$ m/s for different cell sizes $H \times L$, м²: (1) $0,006 \times 0,015$; (2) $0,015 \times 0,04$; (3) $0,03 \times 0,09$; (4) $0,05 \times 0,15$; (5) $0,1 \times 0,4$; (6) $0,015 \times 0,04$

сток свободной поверхности расплава, называемый мениском (основная часть расплава находится в контакте со стенками контейнера). В процессе роста кристалла мениск движется вместе с ФК. Такая модель обсуждалась в работе [11], главным образом в плане происхождения мениска. Высота мениска зависит от его формы, расстояния между кристаллом и стенкой контейнера δl , угла смачивания расплавом стенки контейнера α_m и угла роста ε . Для роста кристалла постоянного диаметра справедлива следующая формула:

$$h_m = \delta l \operatorname{tg} \left(\frac{\alpha_m - \varepsilon}{2} \right). \quad (7)$$

Было выполнено 2D-моделирование движения расплава в условиях наличия свободной поверхности вблизи ФК. Расчеты для ячейки размером $0,006 \times 0,03 \text{ м}^2$ проводили по методике, описанной в работе [10] при отсутствии гравитации, скорости роста кристалла $V_S = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$ и осевом градиенте температуры $G = 370 \text{ К/м}$. Значение δl принимали равным $10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}, 3 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$.

Мениск моделировали двумя симметричными участками боковой поверхности расплава высотой h_m , которую определяли по формуле (7) при значениях углов $\alpha_m = 121^\circ, \varepsilon = 28^\circ$ [3]. Результаты 2D-расчета удовлетворительно описываются квадратичной аппроксимацией:

$$V_\infty = 20 \delta l^2. \quad (8)$$

На рис. 4 представлена зависимость $V_\infty(\delta l)$, из которой видно, что при $\mu g/g_0 < 10^{-3}$, даже при невысоком градиенте температуры 370 К/м , значения скорости потока на порядок превышают скорость термогравитационной конвекции (см. выше). Таким образом, при малых значениях остаточной гравитации превосходящий вклад в конвективное перемещение расплава будет вносить термокапиллярная конвекция (конвекция Марангони), обусловленная градиентом поверхностного натяжения расплава в условиях неоднородного теплового поля.

Оценка внешних воздействий на рост и микронеоднородность кристалла в области грани

Распределение концентрации Те как для округлого ФК (см. область А, рис. 1, а), так и в зоне роста грани (см. область В, рис. 1, а) измеряли путем усреднения вдоль линий, параллельных ФК (рис. 5).

Известно, что даже очень слабые силы могут вызывать небольшие (несколько десятков микрометров) периодические перемещения ампулы, а следовательно, и колебания температуры на ФК, которые заметно влияют на микронеоднородность кристалла. Исследованию влияния нестационарных воздействий на рост кристалла был посвящен ряд расчетных работ. В работе [12] рассчитано влияние осцилляций ско-

рости роста на концентрационную микронеоднородность в приближении пограничного слоя. Аналогично модели Бартона—Прима—Слихтера [10] решали уравнение диффузии примеси в пределах пограничного слоя постоянной толщины δ , но скорость роста задавали синусоидальной зависимостью от времени. Эти расчетные данные хорошо согласуются (в пределах 10—15 %) с измеренными значениями примесной микронеоднородности [13].

Более сложное моделирование выполнено в работе [14] на основе сопряженного 2D-решения уравнений Навье—Стокса, тепломассопереноса в расплаве и уравнения теплопроводности в кристалле. Исследовали влияние на скорость роста и примесную микронеоднородность кристалла GaAs:Si синусоидальных флуктуаций (с частотой f при постоянной амплитуде $A = 0,5$) температуры

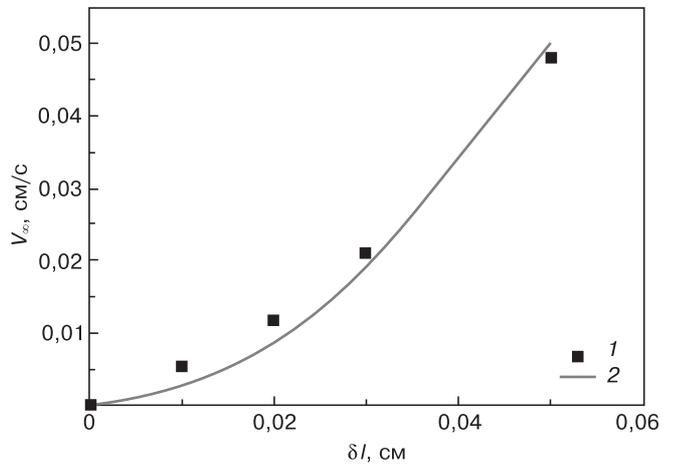


Рис. 4. Зависимость скорости конвективного потока V_∞ от зазора δl между боковой поверхностью кристалла и стенкой контейнера по результатам 2D-моделирования с учетом конвекции Марангони (1) и при аппроксимации (2) по формуле (8)

Fig. 4. Convective Flow Speed V_∞ as a Function of Gap δl between the Crystal Side Edge and Container Wall as per 2D Simulation Taking into Account (1) Marangoni Convection and (2) Approximation with Eq. 8

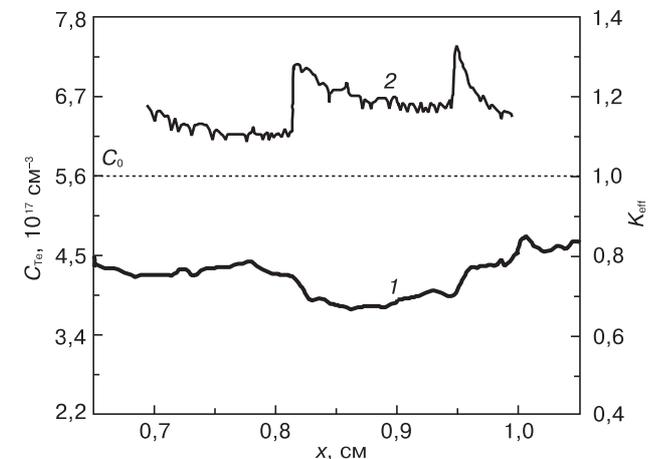


Рис. 5. Распределение концентрации теллура C_{Te} в областях округлого фронта (1) и роста грани (2) на участке роста кристалла $6,9 \cdot 10^{-3} < x < 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ (см. рис. 1, а)

Figure 5. C_{Te} Tellurium Concentration Distributions in (1) Rounded Front Regions and (2) Edge Growth for Crystal Growth Range $6.9 \cdot 10^{-3} < x < 9.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ (Fig. 1, a)

на боковых стенках ампулы T_w : $T(t) = T_w + 0,5\sin(2\pi ft)$. Эти расчеты показали, что осцилляции на средних частотах ($f \sim 0,1$ Гц) вызывают малую примесную микронеоднородность ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-3}), но при низких частотах ($f \sim 0,001$ Гц) ее уровень становится неприемлемо высоким ($\sim 10^{-2}$).

В работе [15] показано, что влияние на микронеоднородность высокочастотных колебаний, обусловленных вибрацией установки, мало по сравнению с низкочастотными воздействиями из-за прерывистого перемещения ампулы или нестабильного поддержания температуры на нагревателе.

В исследованном авторами данной работы образце GaSb : Te наличие примесных полос роста обнаружено в области роста грани. Их возникновение может быть обусловлено прерывистым низкочастотным (с частотой ниже 0,01 Гц) перемещением образца в неоднородном температурном поле ростовой камеры, что вызывает изменение переохлаждения на ФК и, как следствие, изменение скорости роста (об этом однозначно говорит меняющийся размер грани).

Проведенные предварительные оценки показали, что даже малый шаг перемещения ампулы (~ 50 мкм) при осевом градиенте 600 К/м вызывает ощутимые колебания температуры. Более детальный анализ выполнен на основе ряда оценочных расчетов по сопряженной модели кристаллизации, представленной выше.

Стационарный (без рывков) рост кристалла соответствует остыванию ампулы с некоторой заданной скоростью. Это сопровождается ростом кристаллической фазы и уменьшением области расплава. Расчетное положение ФК отслеживают по изотерме ликвидуса $T_{liq} = 985$ К. Если в начале процесса кристаллизации на торцах ампулы максимальная и минимальная температуры составляли 1025 и 935 К соответственно, то с течением времени их значения понижаются. Температурный градиент на нагревателе поддерживали на уровне 1300 К/м, но на боковых границах расплава он несколько меньше (~ 1000 К/м).

Изменения поля температуры и картины течения расплава при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ показаны на рис. 6. Для начальной стадии учитывается только термогравитационная конвекция, при которой максимальная скорость расплава достигает $V_{max} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м/с (см. рис. 6, а), а для промежуточной стадии дополнительно учитывается термокапиллярная конвекция на участке свободной поверхности 9 (см. рис. 2), при которой скорость конвекции возрастает до $V_{max} = 5,7 \cdot 10^{-4}$ м/с (см. рис. 6, б). Можно сделать вывод, что рост кристалла от начальной стадии сопровождается продольным сплющиванием вихря под действием термогравитационной конвекции и уменьшением максимального значения модуля скорости до момента

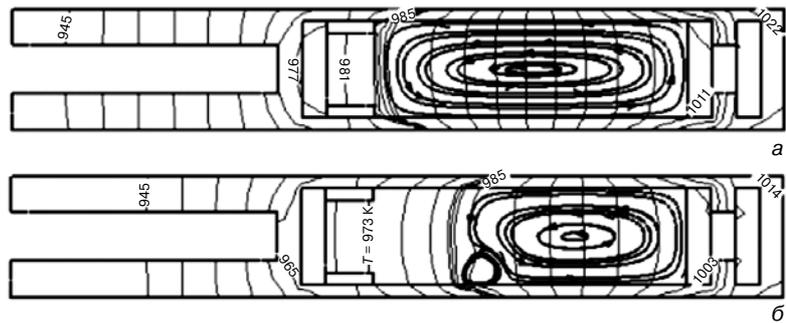


Рис. 6. Изотермы ([K]) и линии тока при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ для двух стадий кристаллизации, которым отвечают максимальные скорости расплава V_{max} , м/с: а — $1,2 \cdot 10^{-4}$; б — $5,7 \cdot 10^{-4}$

Fig. 6. Isotherms ([K]) and Current Lines for $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ at Two Crystallization Stages with the Highest Melt Speeds V_{max} , m/s: (a) $1.2 \cdot 10^{-4}$; (b) $5.7 \cdot 10^{-4}$

образования участка свободной поверхности, когда начинает действовать термокапиллярная конвекция, и скорость увеличивается примерно в 5 раз.

По сопряженной модели кристаллизации сделана оценка влияния возможных внешних нестационарных воздействий на скорость кристаллизации: осциллирующего поля микрогравитации и принудительной модуляции температуры нагревателя.

В условиях космического полета микрогравитация может менять свою величину и пространственную ориентацию. Это воздействие было оценено при $\mu g/g_0 = 10^{-2}$ (данная величина обеспечивает скорость перемешивания, сопоставимую с интенсивностью термокапиллярной конвекции) и значительной амплитуде ($\sim 20\%$) ее осцилляций при среднем уровне частоты ($f = 0,1$ Гц), задаваемых по формуле

$$\mu g(t) = 9,81[1 + 0,2\sin(2\pi ft)]. \quad (9)$$

Оценка влияния этого воздействия на колебания модуля скорости V_{max} и среднюю концентрацию примеси C_f на ФК показала, что при средней вели-

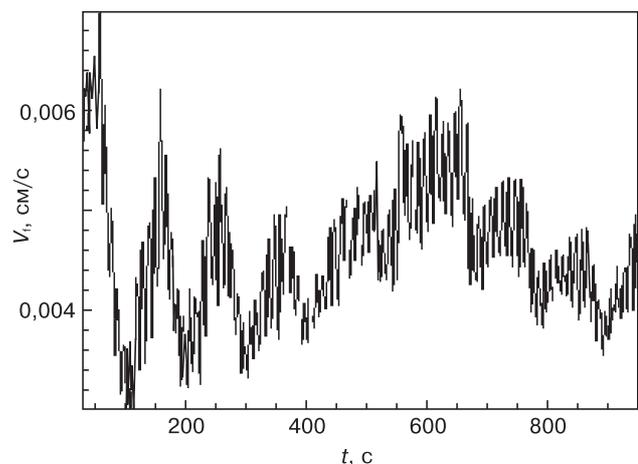


Рис. 7. Колебания модуля скорости V_i вблизи ФК, вызванные совместным действием осцилляций микрогравитации и температурного профиля на стенке ампулы в соответствии с формулами (9) и (10)

Figure 7. Speed V_i Absolute Value Variation at the Crystallization Front Caused by Joint Action of Microgravity Oscillations and Temperature Profile at the Ampoule Wall as per Eqs. (9) and (10)

чине $V_{\max} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ м/с достигается значительная амплитуда колебаний скорости (~20 %), но амплитуда колебаний концентрации примеси от среднего уровня $C_f \sim 1,47$ мала (~2 %).

Более существенными оказались осцилляции продольного профиля температуры на боковой стенке ампулы, которые вызывали изменение тепловых условий (перегрев или переохлаждение) вблизи ФК. Эти осцилляции задавали при более низкой частоте. Можно сказать, что такое воздействие моделирует продольно-прерывистое перемещение ампулы в печи для классического метода Бриджмена или учитывает возможные тепловые осцилляции при охлаждении ампулы в рассматриваемом космическом эксперименте. Его задавали по модифицированной формуле (6) в следующем виде:

$$T_w(t) = [903 + 13,7(x - V_S t)] [1 + A \sin(2\pi f t)], \quad (10)$$

где $f = 0,01$ Гц — частота; $A = 0,005$ — амплитуда осцилляций температуры (~4,5 К).

Результаты расчетов, приведенные на рис. 7, показывают, что даже незначительная амплитуда колебаний температуры $T_w(t)$ вызывает значительные колебания модуля скорости V_f вблизи ФК. При этом более высокочастотные микрогравитационные осцилляции с частотой $f = 0,1$ Гц проявляются слабее, и их амплитуда модулируется колебаниями продольного градиента температуры.

Эти результаты позволяют выделить колебания температуры вблизи ФК как наиболее значимые нестационарные возмущения ростового процесса. Это подтверждается также анализом на основе теоретических представлений об образовании грани на округлом ФК [16]. Так, для роста округлого (атомно-шероховатого) фронта требуется малое переохлаждение ($\Delta T/T \sim 10^{-3}$), и приближенно можно считать, что округлый ФК соответствует изотерме кристаллизации. Однако рост грани происходит по послойному механизму, при котором переохлаждение должно быть на несколько порядков больше ($\Delta T/T \sim 0,1$). При этом скорость роста атомно-шероховатой поверхности (округлый фронт) зависит от переохлаждения линейно, тогда как зависимость скорости роста грани от переохлаждения — квадратичная или более высокой степени (в зависимости от механизма роста). Таким образом, колебания переохлаждения на ФК оказывают на рост грани значительно более сильное воздействие.

Заключение

С применением методов рентгеновской топографии построена двухмерная карта распределения примеси в кристалле GaSb : Te, выращенном в условиях микрогравитации. Эта карта послужила основой для выявления особенностей роста кристалла и объяснения механизмов формирования в нем при-

местной неоднородности. Данные о распределении примеси в образце — экспериментальная основа для анализа параметров кристаллизации (скорости роста кристалла и максимальной скорости конвекции) и адекватного применения теоретических моделей (аналитических и численных).

Проанализирован ряд факторов, которые с высокой долей вероятности влияют на параметры, характеризующие качество выращенного в космосе кристалла: K_{eff} , особенности роста граней и радиальную неоднородность примеси на ФК. Установлено, что главными факторами, повлиявшими на качество кристалла, являются тепловые условия (значения осевого и радиального градиентов температуры, скорость охлаждения) и поперечный размер ампулы. Наиболее сильное воздействие на неоднородное вхождение примеси в кристалл оказывают низкочастотные ($f \sim 0,01$ Гц) колебания температуры на ФК, которые могут возникать, в частности, из-за периодических смещений ростовой ампулы относительно теплового поля. Это воздействие является особенно сильным при росте кристалла по послойному механизму, что объясняет выявленные особенности распределения примеси в области роста граней.

Библиографический список

1. Мильвидский, М. Г. Выращивание монокристаллов полупроводников в космосе: результаты, проблемы, перспективы / М. Г. Мильвидский, Н. А. Везуб, А. В. Картавых, Э. С. Копелиович, А. И. Простомологов, В. В. Раков // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 5. – С. 913–923.
2. Ge, P. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission / P. Ge, T. Nishinaga, C. Huo, Z. Xu, J. He, M. Masaki, M. Washiyama, X. Xie, R. Xi // Microgravity Q. – 1993. – V. 3, N 2–4. – P. 161–165.
3. Voloshin, A. E. The distribution in space grown GaSb / A. E. Voloshin, T. Nishinaga, P. Ge, C. Huo // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 234, N 1. – P. 12–24.
4. Ansys CFD // Lisence of IPMech RAS, No 659778–23–Aug–2011.
5. Ge, P. Bridgman growth of GaSb crystal: Plan and ground based research / P. Ge, T. Nishinaga, C. Huo, W. Huang, T. Nakamura, J. He, Y. Yu // Proc. 46th Internat. Astronautical Congress. – Oslo (Norway), 1995. – P. 1–7.
6. Волошин, А. Э. Метод количественной оценки примесных неоднородностей в монокристаллах кремния на основе анализа плосковолновых рентгеновских топограмм / А. Э. Волошин, И. Л. Смольский // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – С. 12–23.
7. Voloshin, A. E. Determination of quasiplastic strains in a crystalline plate based on a solution of the inverse problem of the theory of elasticity (one dimensional case) / A. E. Voloshin, I. L. Smolsky // Phys. status solidi (b). – 1995. – V. 192, N 1. – P. 73–86.
8. Бабичев, А. П. Физические величины: спр. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский, М. Е. Бродов, М. В. Быстров, Б. В. Виноградов, Л. И. Винокурова, Э. Б. Гельман, А. П. Геппе, И. С. Григорьев, К. Г. Гуртовой, В. С. Егоров, А. В. Елецкий, Л. К. Зарембо, В. Ю. Иванов, В. Л. Ивашинцева, В. В. Игнатьев, Р. М. Имам-ов, А. В. Инюшкин, Н. В. Кадобнова, И. И. Карасик, К. А. Кикоин, В. А. Криворучко, В. М. Кулаков, С. Д. Лазарев, Т. М. Лифшиц, Ю. Э. Любарский, С. В. Марин, И. А. Маслов, Е. З. Мейлихов, А. И. Мигачев, С. А. Миронов, А. Л. Мусатов, Ю. П. Никитин, Л. А. Новицкий, А. И. Обухов, В. И. Ожогин, Р. В. Писарев, Ю. В. Писаревский, В. С. Птускин, А. А. Радциг, В. П. Рудаков, Б. Д. Сумм, Р. А. Сюняев, М. Н. Хлопкин, И. Н. Хлюстикова, В. М. Черепанов, А. Г. Чертов, В. Г. Шапиро, В. М. Шустряков, С. С. Якимов, В. П. Яновский / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергатоиздат, 1991. – 1232 с.
9. Глазов, В. М. Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 224 с.

10. Prostomolotov, A. I. Simplified numerical approach for estimation of effective segregation coefficient at the melt/crystal interface / A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub, A. E. Voloshin // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 401, N. 1. – P. 111–115.

11. Duffar, T. Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity. II. Smooth crucibles / T. Duffar, P. Boiton, P. Dussere, J. Abadie // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – V. 179, N 3–4. – P. 397–409.

12. van Run, A. M. J. G. Computation of striated impurity distributions in melt-grown crystals, taking account of periodic remelt / A. M. J. G. van Run // *J. Cryst. Growth*. – 1979. – V. 47, N 5–6. – P. 680–692.

13. Мюллер, Г. Выращивание кристаллов из расплава / Г. Мюллер. – М.: Мир, 1991. – 143 с.

14. Jung, T. Amplitude of doping striation: comparison of numerical calculation and analytical approaches / T. Jung, G. Muller // *J. Cryst. Growth*. – 1997. – V. 171, N. 3–4. – P. 373–379.

15. Haddad, F. Z. Analysis of the unsteady segregation in crystal growth from a melt I. Fluctuating interface velocity / F. Z. Haddad, J. P. Garandet, D. Henry, Ben Hadid H. // *J. Cryst. Growth*. – 1999. – V. 204, N 1–2. – P. 213–223.

16. Воронков, В. В. Переохлаждение на грани, возникающей на округлом фронте кристаллизации / В. В. Воронков // *Кристаллография*. – 1972. – Т. 17. – С. 909–917.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 12–02–01126, 14–08–00454).

Статья поступила в редакцию 27 января 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 118–126.

Analysis of the Origins of Tellurium Inhomogeneity in the Gallium Antimonide Crystal Grown in the Space Experiment

Anatoly I. Prostomolotov¹ — Leading Researcher, Dr. Sci. (Eng.) (prosto@ipmnet.ru); Nataliya A. Verezub¹ — Senior Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (verezub@ipmnet.ru); Alexey E. Voloshin² — Header of Laboratory, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (labsol@yandex.ru).

¹Institute for Problems in Mechanics (IPMech) of Russian Academy of Sciences

101 block 1, Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia

²A. V. Shubnikov Institute of Crystallography Russian Academy of Sciences

59 Leninskii Prospekt, Moscow, 119333, Russia

Abstract. Quantitative X-ray topography of GaSb : Te crystal, grown during unmanned Chinese space experiment has showed a high structural perfection in its greater area, which corresponds to the crystallization of a rounded interface. At the same time, the defects in the field of a face growth have been revealed after some time of the crystallization onset. The control of parameters during the growth process was absent. It was a reason for a reconstruction of the crystal growth history using a two-dimensional map of the measured Te concentrations in the crystal and mathematical modeling of the growth process, and taking into account the analysis of possible factors that influenced the growth crystal characteristics.

Keywords: microgravity, crystal growth, Bridgman method, heat and mass transfer, convection, numerical simulation, impurity distribution.

References

- Milvidsky M. G., Verezub N. A., Kartavykh A. V., Kopeliovich E. S., Prostomolotov A. I., Rakov V. V. Growth of single crystals of semiconductors in space: Results, Problems and Prospects. *Crystallography*. 1997, vol. 42, no. 5, pp. 913–923. (In Russ.)
- Ge P., Nishinaga T., Huo C., Xu Z., He J., Masaki M., Washiyama M., Xie X., Xi R. Recrystallization of GaSb under microgravity during China returnable satellite No. 14 mission. *Microgravity Q.* 1993, vol. 3, no. 2–4, pp. 161–165.
- Voloshin A. E., Nishinaga T., Ge P., Huo C. Te distribution in space grown GaSb. *J. Crystal Growth*. 2002, vol. 234, no. 1, pp. 12–24. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01621-9
- Ansys CFD // Liscence of IPMech RAS, No 659778–23–Aug–2011.
- Ge P., Nishinaga T., Huo C., Huang W., Nakamura T., He J., Yu Y. Bridgman growth of GaSb crystal: Plan and ground based research. *Proc. 46th International Astronautical Congress*. Oslo (Norway), 1995. Pp. 1–7.
- Voloshin A. E., Smol'sky I. L. Method for quantitative estimation of impurity inhomogeneities in silicon single crystals on the basis of analysis by X-ray plane-wave topograms. *Crystallography*. 1997, vol. 38, pp. 12–23. (In Russ.)

7. Voloshin A. E., Smol'sky I. L. Determination of quasiplastic strains in a crystalline plate based on a solution of the inverse problem of the theory of elasticity (one dimensional case). *Phys. St. Sol.(b)*. 1995, vol. 192, no. 1, pp. 73–86. DOI: 10.1002/pssb.2221920109

8. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskii A. M., Brodov M. E., Bystrov M. V., Vinogradov B. V., Vinokurova L. I., Gel'man E. B., Geppe A. P., Grigor'ev I. S., Gurtovoi K. G., Egorov V. S., Elets'kii A. V., Zarembo L. K., Ivanov V. Yu., Ivashintseva V. L., Ignat'ev V. V., Imamov R. M., Inyushkin A. V., Kado-bnova N. V., Karasik I. I., Kikoin K. A., Krivoruchko V. A., Kulakov V. M., Lazarev S. D., Lifshits T. M., Lyubarskii Yu. E., Marin S. V., Maslov I. A., Meilikhov E. Z., Migachev A. I., Mironov S. A., Musatov A. L., Nikitin Yu. P., Novitskii L. A., Obukhov A. I., Ozhogin V. I., Pisarev R. V., Pisarevskii Yu. V., Ptuskin V. S., Radtsig A. A., Rudakov V. P., Summ B. D., Syunyaev R. A., Khlopkin M. N., Khlyustikov I. N., Cherepanov V. M., Chertov A. G., Shapiro V. G., Shustriyakov V. M., Yakimov S. S., Yanovskii V. P. Pod. red. I. S. Grigor'eva, E. Z. Meilikhova. *Fizicheskie velichiny: Spr.* [Physical quantities: B.R.] Moscow: Energoizdat, 1991. 1232 p. (In Russ.)

9. Glazov V. M., Chizhevskaya S. N., Glagoleva N. N. Liquid semiconductors. Moscow: Nauka, 1967. 224 p. (In Russ.)

10. Prostomolotov A. I., Verezub N. A., Voloshin A. E. Simplified numerical approach for estimation of effective segregation coefficient at the melt/crystal interface. *J. Crystal Growth*. 2014, vol. 401, no. 1, pp. 111–115. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.02.029

11. Duffar T., Boiton P., Dussere P., Abadie J. Crucible de-wetting during Bridgman growth in microgravity. II. Smooth crucibles. *J. Crystal Growth*. 1997, vol. 179, no. 3–4, pp. 397–409. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00178-4

12. van Run A. M. J. G. Computation of striated impurity distributions in melt-grown crystals, taking account of periodic remelt. *J. Crystal Growth*. 1979, vol. 47, no. 5–6, pp. 680–692. DOI: 10.1016/0022-0248(79)90012-5

13. Müller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt. *Crystals*. 1988, vol. 12, pp. 1–136. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

14. Jung T., Muller G. Amplitude of doping striation: comparison of numerical calculation and analytical approaches. *J. Crystal Growth*. 1997, vol. 171, no. 3–4, pp. 373–379. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00704-X

15. Haddad F. Z., Garandet J. P., Henry D., Ben Hadid H. Analysis of the unsteady segregation in crystal growth from a melt I. Fluctuating interface velocity. *J. Crystal Growth*. 1999, vol. 204, no. 1–2, pp. 213–223. DOI: 10.1016/S0022-0248(99)00093-7

16. Voronkov V. V. Overcooling on the edge appearing on rounded crystallization front. *Crystallography*. 1972, vol. 17, pp. 909–917. (In Russ.)

Acknowledgements. The work was performed with support of the Russian Fundamental research Fund (Grants Nos. 12–02–01126, 14–08–00454).

Received January 27, 2015

УДК 536.413:621.315.592

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРАЗРУШАЮЩИХ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛАСТИН

© 2015 г. А. Ф. Коваленко¹, А. А. Воробьев²

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова»,
ул. Сущевская, д. 22, Москва, 127055, Россия

²Военная академия Ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого,
Китайгородский проезд, д. 9, Москва, 103074, Россия

В рамках квазистатической не-связанной задачи термоупругости рассмотрен односторонний нагрев пластины со свободной поверхностью непрерывным лазерным излучением и обоснован метод определения неразрушающих режимов лазерного отжига диэлектрических и полупроводниковых пластин. Получено аналитическое соотношение, являющееся критерием термостойкости пластины и позволяющее определять неразрушающие режимы лазерной обработки. Модель расчета получена при допущении о независимости теплофизических, механических и оптических свойств материалов от температуры. Показано, что для ряда диэлектрических и полупроводниковых материалов существует область изменения безразмерного параметра τ , в которой возможно разрушение термоупругими напряжениями пластин из этих материалов в процессе лазерного отжига. Проведена экспериментальная проверка адекватности модели расчета на примере оптического стекла ЛКЗ, показавшая вполне удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных.

Ключевые слова: лазерная обработка, пластина, квазистатическая задача термоупругости, неразрушающие режимы, диэлектрические и полупроводниковые материалы.

Введение

В лазерной технике широко применяются пластины из диэлектрических и полупроводниковых материалов. При их изготовлении под действием абразива при полировке в приповерхностном слое диэлектрических и полупроводниковых пластин могут возникать остаточные напряжения, которые ухудшают оптические свойства поверхностей и снижают их лучевую стойкость [1]. Для устранения этого явления применяют традиционный высокотемпературный [1] или лазерный отжиг поверхностного слоя материалов [2–7]. При традиционном отжиге пластины нагревают в печи до температуры отжига, выдерживают некоторое время, затем медленно охлаждают до комнатной температуры. При лазерном отжиге поверхность пластины нагревают импульсным или непрерывным лазерным излучением [5–8] до требуемой температуры. Прогрев всего объема пластины не требуется. Быстрый нагрев поверхности пластины лазерным излучением до температуры отжига и медленное ее охлаждение приводят к релаксации остаточных

напряжений в приповерхностном слое пластины.

При одностороннем нагреве пластины могут возникать такие режимы обработки, при которых термоупругие напряжения будут определяющими в технологическом процессе. Задача определения неразрушающих режимов лазерного отжига свободно заземленной пластины поверхностным источником решена в работах [6, 8]. В работе [7] рассмотрены неразрушающие режимы импульсного лазерного отжига пластин из диэлектрических и полупроводниковых материалов. При импульсном лазерном отжиге глубина проникновения температурного поля определяется показателем поглощения материала пластины на длине волны воздействующего излучения. При отжиге в непрерывном режиме воздействия глубина проникновения температурного поля определяется временем воздействия лазерного излучения, и ее можно варьировать в широких пределах. С целью определения неразрушающих режимов лазерной обработки рассмотрим решение невязанной квазистатической задачи термоупругости для пластины со свободной поверхностью,

Коваленко Александр Федорович¹ — доцент, доктор техн. наук, начальник научно-исследовательской лаборатории, e-mail: alexanderfkov@yandex.ru; Воробьев Алексей Александрович² — канд. техн. наук, начальник научно-исследовательской лаборатории, e-mail: vorobievall@mail.ru

обладающей поверхностным поглощением лазерного излучения. Такие режимы реализуются при воздействии непрерывных лазеров, работающих в видимом и ближнем ИК-диапазоне длин волн, на полупроводниковые материалы или при воздействии излучения CO₂-лазера на многие монокристаллические, керамические и стеклообразные материалы. Будем считать пластину термостойкой, если она не разрушается термоупругими напряжениями при нагреве ее поверхности до температуры отжига.

Модель расчета

Рассмотрим пластину со свободной поверхностью толщиной h , ограниченную двумя плоскостями $\pm h/2$ и цилиндрической поверхностью с замкнутой направляющей. Теплофизические, механические и оптические свойства пластины примем независимыми от температуры. На поверхность $h/2$ воздействует излучение непрерывного лазера.

Для случая одностороннего воздействия лазерного излучения на пластину температурное поле в ней будет изменяться только по толщине и может быть найдено из решения уравнения теплопроводности [9]:

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2}, \quad (1)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0; T(z, 0) = T_0; \quad (2)$$

$$z = h/2; -\lambda \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = q - \sigma \varepsilon T^4(h/2, t); \quad (3)$$

$$z = -h/2; -\lambda \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0, \quad (4)$$

где $T(z,t)$ — температура; T_0 — начальная температура; z — координата; t — время воздействия; a — коэффициент температуропроводности материала пластины; h — толщина пластины; λ — коэффициент теплопроводности материала пластины; q — плотность потока лазерного излучения, поглощенного поверхностью пластины, $q = q_0(1 - R)$; q_0 — плотность потока лазерного излучения, падающего на поверхность пластины; R — коэффициент отражения; σ — постоянная Стефана—Больцмана; ε — степень черноты материала.

Из-за нелинейности граничных условий (3), температурное поле в пластине может быть найдено путем решения системы уравнений (1)—(4) только численным методом. Если пренебречь радиационными потерями с поверхности $z = h/2$, то температурное поле может быть найдено решением уравнений (1)—(4) методом интегрального преобразования Лапласа [9]

$$T(\xi, \tau) = T_0 + \frac{qh}{\lambda} \left\{ \tau + \frac{12\xi^2 + 12\xi - 1}{24} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \cos \left[\frac{n\pi}{2} (2\xi + 1) \right] e^{-n^2 \pi^2 \tau} \right\}, \quad (5)$$

где $\xi = z/h$ — безразмерная координата; $\tau = at/h^2$ — критерий Фурье.

Наличие градиента температуры по толщине пластины вызывает в ней термоупругие напряжения. Для пластины, имеющей свободную поверхность, в соответствии с принципом Сен-Венана, равнодействующее усилие и равнодействующий момент на контуре должны быть равны нулю [10]. Поэтому термоупругие напряжения, возникающие в пластине, определяются соотношением [10]

$$\sigma_x(z,t) = \sigma_y(z,t) = \frac{E}{1-\nu} [\varepsilon_T + z\chi_T - \alpha_T(T(z,t) - T_0)], \quad (6)$$

где

$$\chi_T = \frac{12}{h^3} \int_{-h/2}^{h/2} \alpha_T [T(z,t) - T_0] z dz; \quad (7)$$

$$\varepsilon_T = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} \alpha_T [T(z,t) - T_0] dz, \quad (8)$$

E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; α_T — средний в интервале температур коэффициент линейного расширения пластины.

Подставив выражение (5) в уравнения (7) и (8) и выполнив интегрирование, получим уравнение для расчета термоупругих напряжений в пластине:

$$\sigma_x(z,t) = \sigma_y(z,t) = \frac{E\alpha_T q h}{(1-\nu)\lambda} \left\{ \frac{1}{24} - \frac{1}{4} \xi^2 + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \tau} \times \cos \left[\frac{n\pi}{2} (2\xi + 1) \right] - \frac{24}{\pi^4} \xi \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n^4} \right\}. \quad (9)$$

Исследование на экстремум уравнения (9) показало, что максимальные растягивающие напряжения возникают в сечении, определяемом из решения трансцендентного уравнения

$$-\frac{\xi_{\max}}{2} - \frac{24}{\pi^4} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n^4} - \frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2 \pi^2 \tau}}{n} \times \sin \frac{\pi n}{2} \left(\frac{\xi_{\max}}{2} + 1 \right) = 0. \quad (10)$$

Зависимость безразмерной координаты максимальных растягивающих напряжений ξ_{\max} от параметра τ представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что увеличение τ приводит к смещению координаты мак-

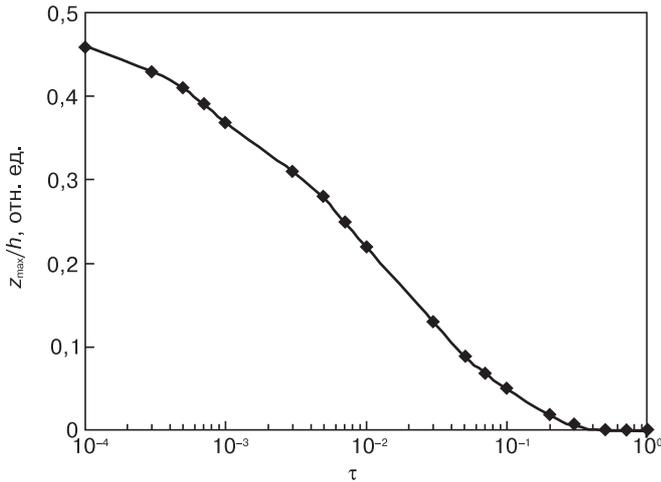


Рис. 1. Зависимость ξ_{\max} от безразмерного параметра τ
 Figure 1. ξ_{\max} as a Function of Dimensionless Parameter τ

симальных растягивающих напряжений от облучаемой поверхности к срединной плоскости пластины.

Сечения, в которых термоупругие напряжения равны нулю, определяют из трансцендентного уравнения

$$\frac{1}{24} - \frac{1}{4}\xi^2 + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \tau} \times \cos \left[\frac{\pi n}{2} (2\xi + 1) \right] - \frac{24}{\pi^4} \xi \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2 n^2 \tau}}{n^4} = 0. \quad (11)$$

На рис. 2 представлены значения температуры и термоупругих напряжений в пластине из оптического стекла ЛК3 толщиной 1 см, рассчитанные по соотношениям (5) и (9) соответственно, для плотности мощности излучения CO₂-лазера 50 Вт/см² и времени воздействия 1,7 с. Из рис. 2 видно, что в области высоких температур термоупругие напряжения являются сжимающими. По мере уменьшения температуры они уменьшаются до нуля, переходят в растягивающие напряжения, возрастают до мак-

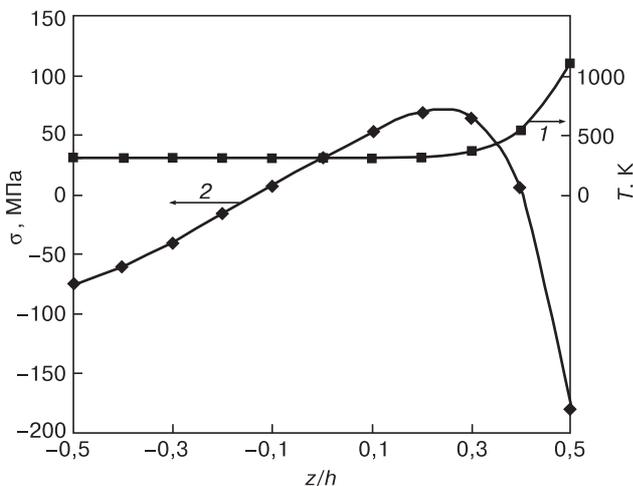


Рис. 2. Распределение температуры T (1) и термоупругих напряжений σ (2) по толщине пластины
 Figure 2. Distributions of (1) temperature and (2) Thermal Elastic Stresses σ Across Plate Thickness

симального значения, затем уменьшаются до нуля и переходят в растягивающие. Так как хрупкие материалы имеют предел прочности на растяжение примерно в 5—10 раз меньше, чем на сжатие [11], дальнейший анализ проведем для растягивающих напряжений.

Плотность мощности лазерного излучения, вызывающую разрушение пластины термоупругими напряжениями, определяют из уравнения (9) после подстановки в него координаты ξ_{\max} , рассчитанной по соотношению (10):

$$q_T = \frac{\sigma_{\text{ВР}}(1-\nu)\lambda}{(1-R)E\alpha_T h f_T(\tau)}, \quad (12)$$

где

$$f_T(\tau) = \frac{1}{24} - \frac{1}{4}\xi_{\max}^2 + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \tau} \times \cos \frac{\pi n}{2} (2\xi_{\max} + 1) - \frac{24}{\pi^4} \xi_{\max} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2 n^2 \tau}}{n^4}. \quad (13)$$

Плотность мощности лазерного излучения, необходимую для достижения поверхностью пластины температуры отжига, определяют из уравнения (5) при $\xi = 1/2$

$$q_f = \frac{(T_f - T_0)\lambda}{h(1-R) \left(\tau + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2 n^2 \tau}}{n^2} \right)} = \frac{(T_f - T_0)\lambda}{h(1-R)f_f(\tau)}, \quad (14)$$

где

$$f_f(\tau) = \tau + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} e^{-\pi^2 n^2 \tau}. \quad (15)$$

Разделив уравнение (12) на уравнение (14) и поставив условие $q_T/q_f \geq 1$, получим

$$\frac{\sigma_{\text{ВР}}(1-\nu)}{E\alpha_T(T_f - T_0)} \geq \frac{\frac{1}{24} - \frac{1}{4}\xi_m + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \tau} \cdot \cos \left(\frac{\xi_m}{2} + \frac{1}{2} \right)}{\tau + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} e^{-\pi^2 n^2 \tau}} - \frac{\frac{24}{\pi^4} \xi_m \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} n^{-4} e^{-\pi^2 n^2 \tau}}{\tau + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} e^{-\pi^2 n^2 \tau}}. \quad (16)$$

Неравенство (16) является критерием термостойкости пластин со свободной поверхностью при одностороннем их нагреве поверхностным источником. Как и неравенство в работе [6], полученное для свободно заземленных по контуру пластин, нера-

венство (16) позволяет определять неразрушающие режимы лазерного отжига и предъявлять требования по термостойкости к существующим и вновь разрабатываемым материалам.

Результаты и их обсуждение

Проведем анализ полученных результатов. Левая часть неравенства (16) является константой, характеризующей отношение предела прочности на растяжение материала пластины к максимальным растягивающим напряжениям, и не зависит от параметра τ . Правая часть неравенства — функция безразмерного параметра τ (критерия Фурье). Функция $f(\tau)$ является выпуклой, возрастает по мере увеличения τ , достигая максимального значения, равного 0,174 при $\tau \approx 2 \cdot 10^{-2}$, затем уменьшается. Максимум функции $f(\tau)$ по сравнению с аналогичной функцией, полученной в работе [6] для пластины, свободно заземленной по контуру, уменьшается в 1,57 раза и смещается в область меньших значений τ на порядок. На рис. 3 показано графическое решение неравенства (16) для пластины из оптического стекла ЛК3. Можно выделить три области. В области I $\tau < \tau_1$, и неравенство (16) выполняется. Следовательно, можно осуществлять лазерный отжиг, не опасаясь разрушения пластины термоупругими напряжениями. В области II $\tau_1 < \tau < \tau_2$, неравенство (16) не выполняется. Разрушение пластины термоупругими напряжениями произойдет при меньшей плотности мощности лазерного излучения, чем требуется для достижения ее поверхностью температуры отжига. В области III параметр $\tau > \tau_2$, и неравенство (16) вновь выполняется. Следовательно, можно осуществлять лазерный отжиг пластин. Так как толщина пластины может быть фиксированной, необходимо выбирать время воздействия технологического лазера таким образом, чтобы безразмерный параметр τ позволял

осуществлять отжиг в областях, где неравенство (16) выполняется.

Анализ свойств ряда материалов показал, что для оптических стекол [12] (кроме кварцевых), оптической керамики КОЗ и КО4, полупроводниковых материалов Ge, ZnSe, GaAs, Si [6—8, 13] и др. левая часть неравенства (16) меньше 0,174. Следовательно, существует область изменения параметра τ , в которой возможно разрушение пластины термоупругими напряжениями. Если свойства материала пластины такие, что левая часть неравенства (16) больше 0,174, то критерий термостойкости выполняется при любых значениях параметра τ . Это означает, что пластина не будет разрушена термоупругими напряжениями. Например, для кварцевых стекол левая часть неравенства (16) составляет 0,83 [6—8, 14].

Из уравнений (12) и (14) путем несложных математических преобразований получим следующие уравнения:

– для расчета плотности энергии, вызывающей разрушение пластины термоупругими напряжениями,

$$W_T = \frac{\sigma_{BP}(1-\nu)hc\tau}{(1-R)E\alpha_T f_T(\tau)}; \quad (17)$$

– для расчета плотности энергии, необходимой для достижения поверхностью пластины температуры отжига,

$$W_f = \frac{(T_f - T_0)hc\rho\tau}{(1-R)f_f(\tau)}, \quad (18)$$

где c, ρ — удельная теплоемкость и плотность материала пластины соответственно.

Экспериментальная проверка адекватности модели расчета

С целью проверки адекватности модели расчета проведены экспериментальные исследования воздействия излучения непрерывного СО₂-лазера ИЛГН-709 мощностью 100 Вт на пластины из оптического стекла ЛК3 толщиной от 0,2 до 1 см и диаметром 1,5 см. В эксперименте пластины полностью накрывали лазерным излучением. Поверхность образцов была свободной. Плотность мощности лазерного излучения на образцах изменяли посредством расфокусировки лазерного пучка. В ходе эксперимента измеряли следующие параметры:

- мощность излучения лазера (измерителем мощности ИМО-2Н);
- диаметр пятна излучения в плоскости исследуемого образца;
- длительность воздействия лазерного излучения на исследуемые образцы;
- температуру поверхности пластины (пирометром ADA TemPro 1600).

Разрушение пластин термоупругими напряжениями контролировали визуально. По измеренным

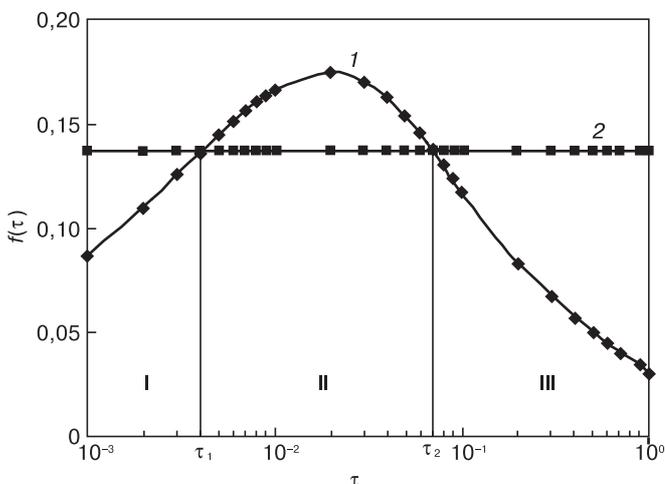


Рис. 3. Графическое решение неравенства (16) для оптического стекла ЛК3:
1 — $f(\tau)$; 2 — ЛК3

Figure 3. Graphical Solution of Eq. (16) for LK3 Optical Glass:
(1) $f(\tau)$; (2) LK3

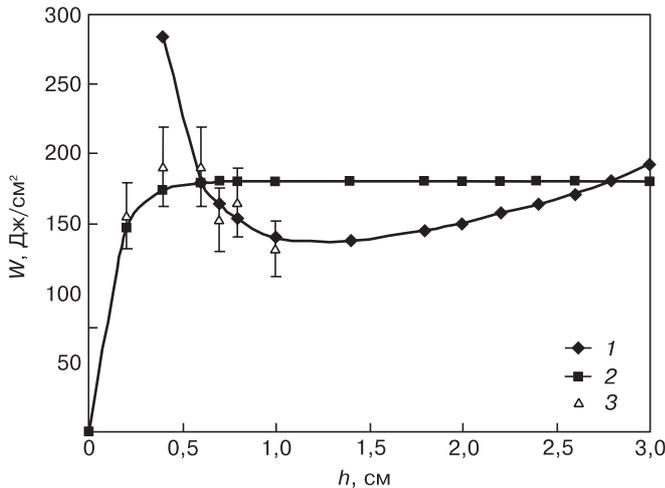


Рис. 4. Расчетные зависимости плотности энергии W_T (1) и W_f (2) от толщины пластины и экспериментальные данные (3)

Figure 4. Calculated Energy Densities (1) W_T and (2) W_f as Functions of Plate Thickness and (3) experimental data

величинам рассчитывали плотность энергии лазерного излучения, необходимую для достижения поверхностью пластины температуры отжига или вызывающую ее разрушение термоупругими напряжениями.

На рис. 4 показаны результаты расчетов по уравнениям (17) и (18) и экспериментальные данные. Каждая экспериментальная точка получена статистической обработкой десяти измерений. Из рис. 4 видно, что температуру поверхности пластин толщиной 0,2, 0,4 и 0,6 см удалось довести до температуры отжига без разрушения пластин термоупругими напряжениями. Пластины толщиной более 0,6 см разрушены термоупругими напряжениями при плотности энергии меньшей, чем требуется для достижения поверхностью пластины температуры отжига. Результаты эксперимента вполне удовлетворительно согласуются с результатами расчетов. К сожалению, мощность излучения экспериментальной установки позволила проверить адекватность расчетной модели только для тонких пластин.

Заключение

В рамках квазистатической несвязанной задачи термоупругости для изотропной пластины получено аналитическое соотношение, являющееся критерием термостойкости при ее отжиге лазерным излучением в непрерывном режиме воздействия. Получены аналитические соотношения для расчета плотности

мощности и плотности энергии лазерного излучения, необходимых для достижения поверхностью пластины температуры отжига или вызывающих ее разрушение термоупругими напряжениями. Показано, что для ряда диэлектрических и полупроводниковых материалов существует диапазон изменения безразмерного параметра τ , в котором возможно разрушение пластины термоупругими напряжениями. Проведена экспериментальная проверка адекватности модели расчета.

Библиографический список

1. Вильчинская, С. С. Оптические материалы и технологии / С. С. Вильчинская, В. М. Лисицын. – Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2011. – 180 с.
2. Григорьянц, А. Г. Технологические процессы лазерной обработки / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисуров. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 664 с.
3. Новиков, Г. А. Оптическая диагностика лазерно-индуцированных фазовых превращений в тонких пленках германия на кремнии, сапфире и кварце / Г. А. Новиков, Р. И. Баталов, Р. М. Баязитов, И. А. Файзрахманов, Г. Д. Ивлев, С. Л. Прокопьев // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, вып. 3. – С. 89–95.
4. Степанов, А. П. Отжиг эксимерным лазером силикатного стекла с ионно-синтезированными наночастицами серебра / А. П. Степанов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, И. А. Базаров, И. А. Файзрахманов // Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79, вып. 10. – С. 102–109.
5. Коваленко, А. Ф. Режимы высокотемпературного лазерного отжига оптической керамики КО-1 и КО-5 излучением CO_2 -лазера / А. Ф. Коваленко // Стекло и керамика. – 2014. – № 9. – С. 9–13.
6. Коваленко, А. Ф. Определение неразрушающих режимов термообработки диэлектрических и полупроводниковых пластин / А. Ф. Коваленко // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2003. – № 2. – С. 39–42.
7. Коваленко, А. Ф. Метод определения неразрушающих режимов импульсного лазерного отжига диэлектрических и полупроводниковых пластин / А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев // Известия вузов. Материалы электрон. техники. – 2014. – № 3. – С. 206–210. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-206-210
8. Атаманик, В. М. Взаимодействие лазерного излучения с материалами оптико-электронной техники / В. М. Атаманик, О. В. Володин, И. В. Дяченко, Н. С. Захаров, А. Ф. Коваленко, А. В. Козлов, С. А. Комаров, Т. А. Михайлова, А. В. Никонов, В. Е. Роголин, М. В. Сахаров, И. П. Суханов, Я. А. Суханов, А. В. Федичев. – Сергиев Посад : ЦФТИ МО РФ, 2004. – 176 с.
9. Карслоу, Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М. : Наука, 1964. – 488 с.
10. Коваленко, А. Д. Основы термоупругости / А. Д. Коваленко. – Киев : Наукова думка, 1970. – 240 с.
11. Феодосьев, В. И. Сопротивление материалов / В. И. Феодосьев. – М. : Наука, 1986. – 512 с.
12. ГОСТ 13659–88. Стекло оптическое бесцветное. Физико-химические характеристики. – М. : Изд-во стандартов, 1988. – 48 с.
13. Блистанов, А. А. Акустические кристаллы. Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова, Ф. Н. Стрижельская, В. В. Чкалова, М. П. Шаскольская / под ред. М. П. Шаскольской. – М. : Наука, 1982. – 632 с.
14. ГОСТ 15130–86. Стекло кварцевое оптическое. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 34 с.

Статья поступила в редакцию 28 мая 2015 г.

The Method for Determination of Nondestructive Conditions of Laser Annealing of Dielectric and Semiconductor Plates

Aleksandr F. Kovalenko¹ — Dr. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory, Profressor (alexanderfkov@yandex.ru); **Aleksei A. Vorobiev**² — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory (vorobievall@mail.ru).

¹All-Russia Research Institute of Automatics,
22 Suschchevskaya Str., Moscow 127055, Russia,

²Peter the Great Strategic Missile Forces Military Academy,
9/5 Kitaygorodsky proezd, Moscow 103074, Russia

Abstract. One-sided heating of plate with a free surface with continuous laser emission has been examined within the framework of quasistatic unbound problem of thermoelasticity. The method for determination of nondestructive conditions of laser annealing of dielectric and semiconductor plates has been validated. This relationship allows one to generate nondestructive conditions of laser processing. The calculation model has been obtained in the assumption of the independence of thermal, mechanical and optical properties of materials on temperature. We show that for a number of dielectric and semiconductor materials there is a region of change of the dimensionless parameter τ , in fracture of plates of these materials during laser annealing may occur due to thermoelastic stresses. Experimental verification of the adequacy of the calculation model has been made for the example of LK3 optical glass which showed quite a satisfactory agreement between the calculated and experimental data.

Keywords: laser processing, plate, quasistatic problem of thermoelasticity, nondestructive conditions, dielectric and semiconductor materials.

References

1. Vilchinskay S. S., Lisizin V. M. *Opticheskie materialy i tekhnologii* [Optical materials and technologies]. Tomsk: Izd. Tomskogo politekh. un-ta, 2011. 180 p (In Russ.)
2. Grigoryants A. G., Shiganov I. N., Misyurov A. I. *Tekhnologicheskie protsessy lazernoi obrabotki* [Technological laser machining processes]. Moscow: Izd. MGTU im. N. E. Bauman, 2008. 664 p. (In Russ.)
3. Novikov H. A., Batalov R. I., Bayazitov R. M., Faizrahmanov I. A., Ivlev G. D., Prokop'ev S. L. Optical diagnostics of the laser-induced phase transformations in thin germanium films on silicon, sapphire and fused silica. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2015, vol. 85, no. 3, pp. 89–95. (In Russ.)
4. Stepanov A. L., Valeev V. F., Nuzhdin V. I., Bazarov V. V., Faizrahmanov I. A. Excimer laser-assisted annealing of silicate glass with ion-synthesized silver nanoparticles. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 79, no. 10, pp. 102–109. (In Russ.)
5. Kovalenko A. F. Regimes for hinged-temperature annealing for KO-1 and KO-5 ceramics by CO₂ laser radiation. *Glass and Ceramics*. 2015, vol. 71, no. 9–10, pp. 309–313. DOI: 10.1007/s10717-015-9676-8
6. Kovalenko A. F. The definition of nondestructive treatment of the dielectric and semiconductor plates. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2003, no. 2, pp. 39–42. (In Russ.)
7. Kovalenko A. F., Vorobev A. A. Method of determining nondestructive pulse laser annealing modes for dielectric and semiconductor wafers. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2014, no. 3, pp. 206–210. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-206-210
8. Atamanyuk V. M., Volodin O. V., Dyachenko I. V., Zakharov N. S., Kovalenko A. F., Kozlov A. V., Komarov S. A., Mikhailova T. A., Nikonov A. V., Rogalin V. E., Sakharov M. V., Sukhanov I. P., Sukhanov Ya. A., Fedichev A. V. *Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniya s materialami optiko-elektronnoi tekhniki* [Interaction of laser radiation with materials optoelectronic technology]. Sergiev Posad: TsFTI MO RF, 2004. 176 p. (In Russ.)
9. Karlsru G., Eger D. *Teploprovodnost' tverdykh tel* [Thermal conductivity of solids]. Moscow: Nauka, 1964. 488 p. (In Russ.)
10. Kovalenko A. D. *Osnovy termouprugosti* [Principles of thermoelasticity]. Kiev: Naukova dumka, 1970. 240 p. (In Russ.)
11. Feodos'ev V. I. *Soprotivlenie materialov* [Strength of materials]. Moscow: Nauka, 1986. 512 p. (In Russ.)
12. GOST 13659–88: *Steklo opticheskoe bestsvetnoe. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki* [Optical glass colorless]. Moscow: Izd. Standartov, 1988. 48 p. (In Russ.)
13. Blistanov A. A., Bondarenko V. S., Perelomova N. V., Strizhevskaya F. N., Chkalova V. V., Shaskol'skaya M. P. *Akusticheskie kristally. Spravochnik* [Handbook of acoustic crystals]. Moscow: Nauka, 1982. 632 p. (In Russ.)
14. GOST 15130–86: *Steklo kvartzevoe opticheskoe* [Optical glass quartz]. Moscow: Izd. Standartov, 1986. 34 p. (In Russ.)

Received May 28, 2015

УДК 548.4:539.37

ОБРАЗОВАНИЕ ДИСЛОКАЦИОННОГО СКОПЛЕНИЯ ИСТОЧНИКОМ ФРАНКА—РИДА

© 2015 г. В. В. Благовещенский¹, И. Г. Панин²,
Д. С. Андрианов², С. Н. Суслина²

¹Костромской государственной университет им. Н. А. Некрасова,
ул. 1 Мая, д. 14, Кострома, 156961, Россия

²Костромской государственной технологической университет,
ул. Дзержинского, д. 17, Кострома, 156005, Россия

Дислокационные скопления важны в процессах зарождения и распространения деформации в моно- и поликристаллах. Именно они, в основном, приводят к образованию и росту трещин. С дислокационными скоплениями часто связывают прерывистость пластической деформации и деградацию внешней квантовой эффективности ультрафиолетовых светодиодов. Представлена динамическая математическая модель образования дислокационного скопления источником Франка—Рида. Модель построена в вязкой, изотропной среде с использованием методов континуальной теории, и позволяет, кроме структурных свойств, определить временные характеристики образующихся скоплений. Приведены результаты исследования полученных скоплений дислокаций: конфигурации дислокаций в скоплении, зависимости числа дислокаций в заблокированном скоплении от внешнего напряжения, время образования новых дислокационных петель, а также время до блокировки источника обратным напряжением, дислокаций скопления. Проведено сравнение полученных результатов для скоплений, образованных источником Франка—Рида, с результатами для скоплений прямолинейных краевых дислокаций. Учет взаимодействия дислокаций скопления требует значительных вычислительных ресурсов. Для ускорения расчетов применено распараллеливание вычислений с использованием вычислительного 38 ядерного кластера T-Edge-10.

Ключевые слова: моделирование, кристалл, дефект, дислокации, скопление, взаимодействие, источник Франка—Рида.

Введение

Дислокационные скопления важны в процессах зарождения и распространения деформации в моно- и поликристаллах. Именно они в основном приводят к образованию и росту трещин. В работах [1, 2] рассмотрены скопления прямолинейных краевых дислокаций. Отмечено сходство этого процесса с образованием больших сдвиговых напряжений в земной коре перед землетрясением. В работе [3] рассчитаны скопления прямолинейных краевых дислокаций в неоднородном поле приложенного напряжения, когда есть градиент. Показано, что образование трещины при этом облегчается.

Впервые образование дислокационного скопления источником Франка—Рида (ФР) рассмотрено в работе [4] при расчете акустического излучения, сопровождающего образование источника. Теоретически вычисленные таким образом сигналы сравнивали с экспериментальными данными. Но в работе [4] исследовали только начальную стадию образования скопления, задолго до самоблокировки скопления обратным напряжением образовавшихся дислокаций.

Дислокационные скопления представляют интерес, поскольку

с ними часто связывают прерывистость пластической деформации [5, 6], а также, например, деградацию внешней квантовой эффективности ультрафиолетовых светодиодов [7].

В то же время представляют интерес такие параметры дислокационного скопления, производимого источником ФР, как число заблокированных дислокаций при различном внешнем напряжении, время образования дислокационных петель при воздействии на них дислокаций скопления, поля упругих напряжений, создаваемых дислокациями.

Цель работы — показать результаты математического моделирования движения концентрических дислокаций вокруг источника ФР при их взаимном влиянии друг на друга. Построенная модель дает возможность получения зависимостей числа дислокаций и времени образования дислокационных петель в скоплении от внешнего приложенного напряжения.

Модель образования дислокационного скопления источником Франка—Рида

Движение всех дислокационных сегментов источника в модели задается уравнением

Благовещенский Владимир Валерьевич¹ — профессор, доктор физ.-мат. наук, доцент, e-mail: blagovvv@list.ru; Панин Игорь Григорьевич² — профессор, доктор техн. наук, доцент, e-mail: igpanin@list.ru; Андрианов Дмитрий Сергеевич² — аспирант; Суслина Светлана Николаевна² — ассистент.

$$p \frac{\partial U}{\partial t} - \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda^2} = S - \frac{1}{R(\lambda)} + q(\lambda, t); \quad (1)$$

$$U(0, t) = U(L, t) = 0 \quad \forall t; \\ U(\lambda, 0) = 0 \quad \forall \lambda,$$

где $p = B/Gb^2$; $S = \sigma/Gb$; t — время, G — модуль сдвига; b — модуль вектора Бюргера; B — коэффициент динамической вязкости; U — смещение точек дислокационного сегмента; $R(\lambda)$ — радиус кривизны сегмента в точке λ ; σ — внешнее напряжение; λ — криволинейная координата вдоль сегмента; L — длина сегмента в криволинейных координатах (L_0 — расстояние между точками закрепления); q — сила воздействия со стороны других дислокаций. Уравнение (1) справедливо для таких смещений U сегмента, когда $U \ll L$ на каждом временном шаге (рис. 1).

Уравнение движения каждой дислокации в модели (1) решается численно методом сеток [8–10]. При этом, помимо внешнего приложенного напряжения, учитывается взаимодействие между всеми дислокациями скопления, которое играет в данном случае значительную роль. Для расчета взаимодействия между дислокациями в правую часть уравнения (1) введено дополнительное слагаемое q . Величина q — это усилие, создаваемое в точке λ данного дислокационного сегмента со стороны всех

уже испущенных источником дислокационных петель:

$$q(\lambda, t) = \sum \frac{\sigma_{yz}}{\sigma_{кр}},$$

где σ_{yz} — скалывающее напряжение в точке с координатами (x, y) , которое определяет взаимодействие дислокаций между собой; $\sigma_{кр}$ — критическое напряжение (минимальное напряжение, при котором происходит образование источником ФР петли дислокации без учета воздействия со стороны других дислокаций). Суммирование выполняется по всем прямолинейным отрезкам дислокаций, с помощью которых представляются все дислокационные линии в модели.

Поле напряжений в точке с координатами (x, y) , создаваемое отрезком дислокации с координатами концов (x_1, y_1) и (x_2, y_2) определяли в работе [1]:

$$\sigma_{yz} = -\frac{Gb}{4\pi} \left\{ J_1 \left[ax + \frac{v}{v-1}(c-y) \right] + J_2 \frac{a}{v-1} \right\}, \quad (2)$$

где v — коэффициент Пуассона;

$$a = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}; \quad c = \frac{x_1 y_1 - x_2 y_2}{x_1 - x_2};$$

$$J_1 = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx'}{R^3}, \quad J_2 = \int_{x_1}^{x_2} \frac{x' dx'}{R^3};$$

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - ax' - c)^2}.$$

Именно эта компонента σ_{yz} поля напряжений определяет взаимодействие дислокаций в плоскости скольжения.

Головная дислокация, испущенная источником (рис. 2, а), закрепляется на некотором расстоянии от него, как будто встретив на своем пути непреодолимое препятствие. Следующая дислокация, приближаясь к первой, испытывает на себе ее воздействие. Оно возрастает по мере приближения к ней и препятствует дальнейшему продвижению дислокации,

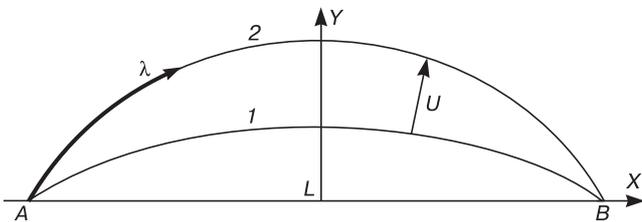


Рис. 1. Движение дислокационного сегмента, закрепленного в точках А и В:
1, 2 — последовательные конфигурации движения сегмента
Figure 1. Movement of Dislocation Segment Pinned at Points A and B:
(1 and 2) sequential segment movement configurations

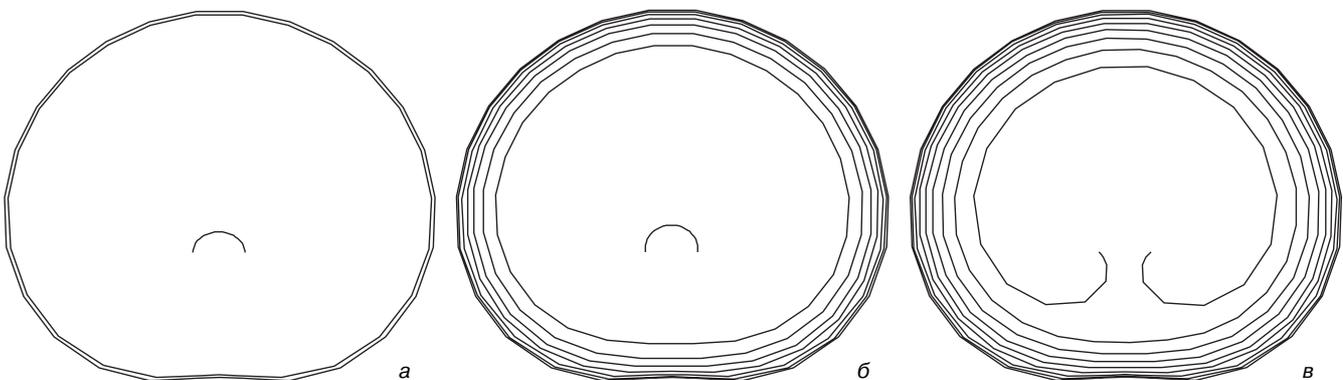


Рис. 2. Скопления, образовавшиеся при различных внешних напряжениях:
а — $\sigma/\sigma_{кр} = 1,1$; б — 2; в — 4
Figure 2. Pileups Formed at Different External Stresses:
 $\sigma/\sigma_{cr} =$ (a) 1.1; (b) 2 and (c) 4

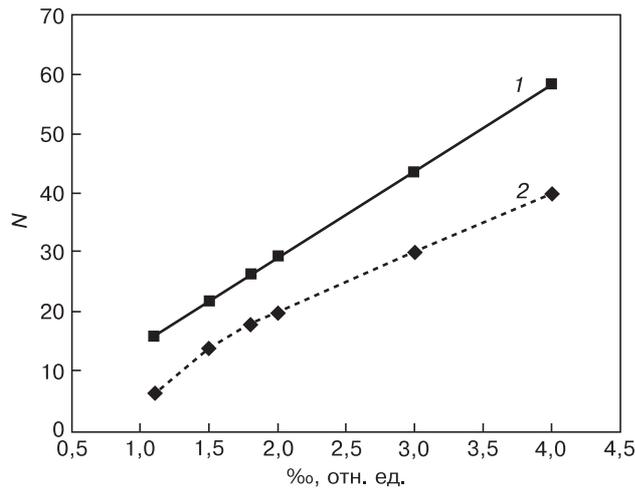


Рис. 3. Зависимости числа (N) дислокаций в скоплении от внешнего напряжения (σ/σ_{кр}):
1 — расчет, согласно работе [1];
2 — расчет, согласно рассматриваемой модели

Fig. 3. Number of Dislocations in a Pileup (N) as a Function of External Stress (σ/σ_{cr}):
(1) calculation according to [1], (2) calculation using the present model

вплоть до полной остановки. Таким образом, начинает образовываться дислокационное скопление, в котором все дислокационные линии действуют друг на друга. Все последующие дислокации, испущенные источником, испытывают на себе воздействие со стороны скопления. Процесс генерации петель источником прекращается, когда сумма внешнего напряжения и напряжения образовавшегося скопления становится меньше критического напряжения срабатывания источника σ_{кр}.

При решении системы линейных уравнений, полученных для численного решения уравнения (1) движения дислокаций без учета воздействия со стороны других дислокаций, применяют метод прогонки [8]. Но в рассматриваемом случае при учете данного воздействия он неприемлем. Это связано с тем, что

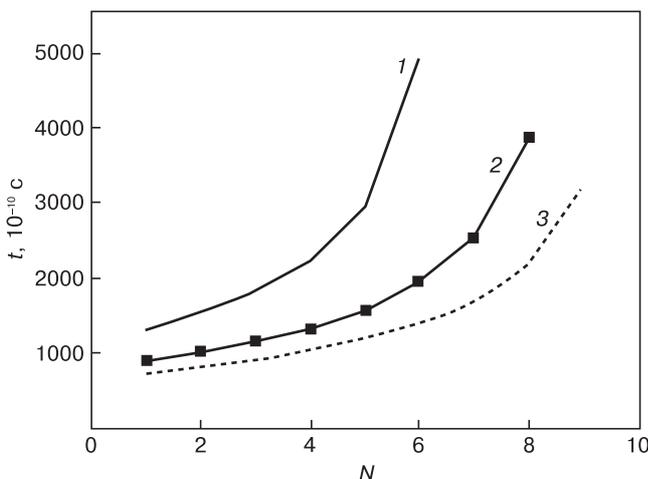


Рис. 4. Зависимости времени образования петель от номера дислокации скопления (K = σ/σ_{кр}):
1 — K = 1,5; 2 — 1,8; 3 — 2

Fig. 4. Loop Formation Time as a Function of Pileup Dislocation Number (K = σ/σ_{cr}):
(1) K = 1.5, (2) 1.8, and (3) 2

появляются ненулевые элементы, не лежащие на одной из трех диагоналей системы уравнений, и матрица коэффициентов перестает быть чисто трехдиагональной. Поэтому применяется метод Гаусса—Зейделя, для которого, во-первых, выполняется условие сходимости, а во-вторых, обеспечивается заданная точность.

Необходимо заметить, что учет взаимодействия дислокаций при образовании скопления требует значительных вычислительных ресурсов, поэтому для ускорения расчетов применено распараллеливание вычислений, проводимое с использованием вычислительного 38-ядерного кластера T-Edge-10 Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова и позволившее свести время вычислений к приемлемым величинам.

Результаты и их обсуждение

Образующиеся в результате расчетов скопления дислокаций при различных внешних усилиях представлены на рис. 2. Можно отметить очевидное свойство образующихся скоплений. Чем больше внешнее напряжение, тем больше количество дислокаций в скоплении. Источник может быть заблокирован как до достижения сегментом критической конфигурации (см. рис. 2, а), так и после (см. рис. 2, б и в).

На рис. 3 построены две зависимости числа дислокаций в скоплении от внешнего приложенного напряжения. Первая из них — для скопления прямолинейных дислокаций, рассчитанная по формуле, приведенной в работе [1]:

$$N = \frac{(1 - \nu)l\sigma}{Gb},$$

где *l* — длина скопления. Вторая кривая — по результатам работы представленной модели. Из рис. 3 видно, что источник ФР дает меньшее число дислокаций в скоплении по сравнению с данными работы [1]. Это можно объяснить уменьшением действия внешнего напряжения за счет противоположного воздействия линейного натяжения криволинейных дислокаций, продуцируемых источником ФР. В результате дислокационные скопления получаются более «рыхлыми», чем для прямолинейных дислокаций [1, 11].

На рис. 4 представлены зависимости времени образования дислокационных петель в скоплении при различном внешнем напряжении. Очевидно, что чем больше внешнее напряжение, тем время образования петель с одинаковым номером меньше. Кривые имеют асимптотическое поведение из-за блокировки источника обратными напряжениями.

Заключение

Представлены математическая модель формирования дислокационного скопления, образованного источником ФР, и результаты ее исследования.

Показано, что наиболее значимый результат работы — моделирование движения концентрических дислокаций вокруг источника ФР при их взаимном влиянии друг на друга. Благодаря этому получена возможность визуального отображения скопления круговых дислокаций вокруг источника ФР и их исследования.

Дислокационные скопления, образованные источником ФР и имеющие вид замкнутых петель, обладают меньшей плотностью дислокаций, являются более «рыхлыми» по сравнению со скоплениями прямолинейных дислокаций, исследованными ранее [1].

Библиографический список

- Хирт, Дж. Теория дислокаций / Дж. Хирт, И. Лоте. — М.: Атомиздат, 1972. — 600 с.
- Предводителев, А. А. Физика кристаллов с дефектами / А. А. Предводителев, Н. А. Тяпунина, Г. М. Зиненкова, Г. В. Бушueva. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 260 с.
- Akarapu, S. Dislocation pile-ups in stress gradients revisited / S. Akarapu, J. P. Hirth // *Acta Materialia*. — 2013. — V. 61, N 10. — P. 3621—3629.
- Нацик, В. Д. Акустическая эмиссия при образовании дислокационного скопления источником Франка—Рида / В. Д. Нацик, К. А. Чижко // *Физика твердого тела*. — 1978. — Т. 20, № 7. — С. 1933—1936.
- Шибков, А. А. Макролокализация пластической деформации при прерывистой ползучести алюминий—магниевого сплава АМг6 / А. А. Шибков, А. Е. Золотов, М. А. Желтов, А. А. Денисов, М. Ф. Гасанов // *Журнал технической физики*. — 2014. — Т. 84, № 4. — С. 41—47.
- Шибков, А. А. Морфологический переход от евклидовой к фрактальной форме полосы Людерса в алюминий—магниево-сплаве АМг6 / А. А. Шибков, А. Е. Золотов, М. А. Желтов, А. А. Денисов // *Физика твердого тела*. — 2011. — Т. 53, № 5. — С. 833—840.
- Шмидт, Н. М. Исследование деградации внешней квантовой эффективности ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур AlGaIn/GaN, выращенных методом хлоридно-гидридной эпитаксии / Н. М. Шмидт, А. С. Усиков, Е. И. Шабунина, А. Е. Черняков, А. В. Сахаров, С. Ю. Курин, А. А. Антипов, И. С. Бараш, А. Д. Роевков, Ю. Н. Макаров, Н. Helava // *Письма в журнал технической физики*. — 2014. — Т. 40, № 13. — С. 73—80.
- Хемминг, Р. В. Численные методы / Р. В. Хемминг. — М.: Наука, 1968. — 400 с.
- Благовещенский, В. В. Увеличение скорости пластической деформации под действием ультразвука / В. В. Благовещенский, И. Г. Панин // *Физика металлов и металловедение*. — 2007. — Т. 103, № 4. — С. 445—448.
- Благовещенский, В. В. Исследование модели дислокационного источника Франка—Рида / В. В. Благовещенский, И. Г. Панин // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. — 2012. — № 1. — С. 40—45.
- Благовещенский, В. В. Акустическая эмиссия при срыве дислокационного скопления / В. В. Благовещенский, И. Г. Панин, Д. С. Андрианов // XIII Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем». — Воронеж: ВГТУ, 2014. — Ч. 1. — С. 47—50.

Статья поступила в редакцию 16 декабря 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 133–136.

Formation Of Dislocation Pileup by Frank–Read Source

Vladimir V. Blagoveshchenskii¹ — Professor, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (blagovvv@list.ru); Igor G. Panin² — Professor, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor (igpanin@list.ru); Dmitry S. Andrianov² — Graduate Student; Svetlana N. Suslina² — Assistant

¹Kostroma State Nekrasov University,
14 May 1 Str., Kostroma, 156961, Russia

²Kostroma State Technological University,
17 Dzerzhinsky Str., Kostroma 156005, Russia

Abstract. Dislocation pileups play an important role in the formation and propagation of strain in single crystals and polycrystals. They are the main source of cracking. Dislocation pileups are often referred to as the cause of serrated plastic strain pattern and degradation of the external quantum efficiency of UV LEDs. A dynamic physical model describing the formation of dislocation pileup by Frank–Read source has been presented that allows characterizing not only the structure but also time parameters of pileups. We provide data on the dislocation pile-ups e.g. dislocation configuration in a pileup, number of dislocations in a pile-up as a function of external stress, formation time of new dislocation loops and time to source blocking by the opposite strain generated by pileup dislocations. We compare our experimental results for pileups formed by Frank–Read source with results for pileups of straight edge dislocations. A large calculation effort is required to take into account the interaction of pileup dislocations. To accelerate our calculations we conducted them in parallel runs using a T–Edge–10 38–nuclei cluster.

Keywords: modeling, crystal, dislocation, pileups, defect, interaction, Frank–Read source.

References

- Khirt Dzh., Lote I. *Teoriya dislokatsii* [The theory of dislocation]. Moscow: Atomizdat, 1972. 600 p. (In Russ.)
- Predvoditelev A. A., Tyapunina N. A., Zinenkova G. M., Bushueva G. V. *Fizika kristallov s defektami* [Physics crystals with defects]. Moscow: Izd. MGU, 1986. 260 p. (In Russ.)

- Akarapu S., Hirth J. P. Dislocation pile-ups in stress gradients revisited. *Acta Materialia*. 2013, vol. 61, no. 10, pp. 3621—3629. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.02.049
- Natsik V. D., Chishko K. A. Acoustic emission during the formation of dislocation pile-source Frank Reed. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 1978, vol. 20, no. 7, pp. 1933—1936. (In Russ.)
- Shibkov A. A., Zolotov A. E., Zheltov M. A., Denisov A. A., Gasanov M. F. Plastic deformation macrolocalization during serrated creep of an aluminum–magnesium Al–6 wt % Mg alloy. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki = Journal of Applied Physics*. 2014, vol. 84, no. 4, pp. 40—46. (In Russ.)
- Shibkov A. A., Zolotov A. E., Zheltov M. A., Denisov A. A. Morphological transition from the Euclidean to the fractal shape of the Lüders band in the aluminum–magnesium alloy АМg6. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 2011, vol. 53, no. 5, pp. 833—840. (In Russ.)
- Shmidt N. M., Usikov A. S., Shabunina E. I., Chernyakov A. E., Sakharov A. V., Kurin S. Yu., Antipov A. A., Barash I. S., Roenkov A. D., Makarov Yu. N., Helava N. Study of the degradation of the external quantum efficiency of UV LEDs based on AlGaIn/GaN heterostructures grown by chloride–hydride vapor–phase epitaxy. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki = Technical Physics Letters*. 2014, vol. 40, no. 13, pp. 73—80. (In Russ.)
- Hamming R. W. *Numerical methods*. NY: MC Grow–Hill Book Company, inc., 1962.
- Blagoveshchenskii V. V., Panin I. G. An increase in the rate of plastic deformation under the effect of ultrasound. *The Physics of Metals and Metallography*. 2007, vol. 103, no. 4, pp. 424—426. DOI: 10.1134/S0031918X07040163
- Blagoveshchenskii V. V., Panin I. G. Study of Frank–Read dislocation source model. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2012, no. 1, pp. 40—45.
- Andrianov D. S., Blagoveshchenskii V. V., Panin I. G. Acoustic emission during disruption of dislocation pile-ups. *XIII Mezhdunarodnyi seminar «Fiziko–matematicheskoe modelirovanie sistem» = XIII international seminar «Physico–mathematical modeling of systems»*. Voronezh: VSTU, 2014. Vol. 1, pp. 47—50.

Received December 16, 2014

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 137–145.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-137-145

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАССИВИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaIn/GaN

© 2015 г. К. Л. Енишерлова, В. Г. Горячев, Т. Ф. Русак, С. А. Капилин
ОАО «НПП «Пульсар»,
Окружной поезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

Исследованы гетероструктуры AlGaIn/GaN, выращенные методом MOCVD на сапфировых и кремниевых подложках. Проведены измерения вольт-фарадных характеристик при планарном расположении ртутного зонда и второго электрода на поверхности образцов в диапазоне частот от 200 Гц до 1 МГц. Проанализирован вид типичных $C-V$ -характеристик для гетероструктур с верхними нелегированными слоями i -AlGaIn и i -GaN при толщине верхних слоев 1,5–2,5 нм. В ходе исследований при работе на низких частотах ($f < 50+200$ кГц) для ряда структур с толщиной слоя i -GaN 5,0 нм при переходе из области обеднения в область обогащения зафиксировано появление на $C-V$ -кривых характерного пика. Высота этого пика увеличивалась с уменьшением частоты. Экспериментально показано, что частота, при которой фиксировали этот пик, может зависеть от плотности дислокаций в гетероструктурах. Дано возможное объяснение причин появления пиков с учетом модификации зонной диаграммы таких структур при наложении внешних электрических полей. Показано, что использование пассивирующего слоя Si_3N_4 приводит к возникновению дополнительного положительного заряда в барьерном слое.

Ключевые слова: гетероструктуры AlGaIn/GaN, вольт-фарадные характеристики, зонная диаграмма, частотные измерения, пассивирующий слой, двумерный электронный газ, дислокация, резерфордовское обратное рассеяние.

Введение

Практика создания AlGaIn/GaN-HEMT-транзисторов (*high electron mobility transistor* — HEMT, транзистор с высокой подвижностью электронов) показала, что для приборов, сформированных на реальных гетероструктурах, характерно наличие ряда ограничений, которые препятствуют получению теоретически расчетных параметров приборов. В частности, в HEMT-транзисторах наблюдается снижение выходных токов из-за эффекта «отставание на затворе» (*gate-lag effect*). Для технологии AlGaIn/GaN-HEMT-транзисторов характерно нежелательное частотно-зависимое явление резкого падения или даже коллапса тока истока [1]. По мнению ряда исследователей, причиной этих недостатков является наличие медленных поверхностных состояний, в частности между затвором и истоком прибора [2]. Появление таких состояний может

быть обусловлено наличием поверхностных оборванных связей (*dangling bonds*), винтовых дислокаций, ионов, адсорбированных на поверхностях гетероструктур [2]. С этих ловушек электроны инжектируются затвором, и создается слой заряда на/или вблизи поверхности. Однако из-за малых временных постоянных ловушек электроны невозможно удержать в поверхностном слое для полной корректировки заряда в канале при большом сигнале ВЧ-диапазона. В результате и наблюдаются колебания тока и выходной мощности. Кроме того, возникающая проводимость и ионизация вдоль поверхности ограничивают пробивные напряжения приборов [1]. Помимо поверхностных состояний, электронные ловушки могут локализоваться и в самом объеме гетероструктуры, включая барьерный и каналные слои, а также на всех границах, в частности на границе металл-полупроводник в приборных структурах. Природа и

Енишерлова Кира Львовна — доктор техн. наук, начальник лаборатории, e-mail: Enisherlova@pulsarnpp.ru; Горячев Владимир Глебович — старший научный сотрудник, e-mail: wlg2_17@rambler.ru; Русак Татьяна Федоровна — старший научный сотрудник; Капилин Семен Андреевич — техник.

формирование таких мест зависят от качества исходной гетероструктуры и уровня технологии [2].

Для решения проблемы поверхностных ловушек в технологии AlGaIn/GaN–HEMT–транзисторов используют пассивирующие слои. На данном этапе уже известен эффект от применения некоторых пассивирующих технологий. В частности, используют ряд поверхностных слоев (SiO_2 , Si_3N_4), а также так называемые *cap*–слои (*i*–GaN на AlGaIn/GaN и InGaIn на AlGaIn/GaN). Наличие этих слоев может улучшить такие транзисторные характеристики, как уровень тока насыщения, повышение пробивных напряжений, снижение уровня шумов [3, 4]. В настоящее время также используют *in situ* способ формирования пассивирующего слоя Si_3N_4 в процессе эпитаксиального роста самой гетероструктуры методом MOCVD [5]. Такая технология позиционируется как средство, ослабляющее механизм влияния поверхностных состояний, которые могут ограничивать ток насыщения и уменьшать напряжение пробоя [1]. Хотя технологический эффект от использования пассивирующих слоев уже известен, некоторые детали самого механизма улучшения (влияние различных технологических особенностей, например толщины пассивирующего слоя) еще продолжают дискутироваться.

Снятие вольт–фарадных характеристик (ВФХ) продолжает оставаться наиболее эффективным методом оценки электрофизических особенностей нитридных гетероструктур. Метод дает возможность получать информацию о количестве заряда, захваченного в канале, о наличии положительного заряда в барьерном слое и концентрации легирующей примеси в канальном слое [6].

Ниже рассмотрены результаты исследования влияния верхних слоев *i*–GaN и Si_3N_4 на частотные емкостные параметры гетероструктур AlGaIn/GaN с целью большего понимания механизма работы таких слоев.

Образцы и методы исследования

Анализируемые гетероструктуры с верхним нелегированным слоем *i*–AlGaIn и *i*–GaN выращивали методом газофазной эпитаксии MOCVD с буферным слоем GaN толщиной 2–3 мкм. В качестве подложек использовали сапфировые пластины с ориентацией рабочих поверхностей (0001). В качестве барьерного у этих анализируемых структур выступал слой $\text{Al}_x\text{Ga}_{(x-1)}\text{N}$ толщиной 25–30 нм с $x = 0,25+0,3$, причем особенности этого слоя варьировали. В частности, выращивали структуры с нелегированным барьерным слоем AlGaIn (табл. 1). Гетероструктуры на сапфире в основном имели следующий состав:

- спейсер толщиной 2,5–5,0 нм;
- барьерный легированный слой толщиной 10–20 нм с уровнем легирования кремнием $(0,1+1,5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$;

- верхний нелегированный слой *i*–AlGaIn или *i*–GaN толщиной 2,5–5 нм.

Кроме того, анализировали еще гетероструктуры AlGaIn/GaN, выращенные на пластинах кремния с ориентацией (111) и с верхним пассивирующим слоем Si_3N_4 толщиной 50 нм. В табл. 1 показаны особенности строения анализируемых гетероструктур.

Измерение ВФХ проводили на установке CSM/WIN System в диапазоне частот от 200 Гц до 1 МГц с помощью ртутного зонда. Основные измерения выполняли при планарном расположении измерительного зонда и второго электрода в виде ртутного кольца на поверхности образцов. Площадь контакта этого электрода значительно превышала (в 38 раз) площадь ртутного зонда. Емкостные зависимости снимали как по параллельной (индекс–р), так и по последовательной (индекс–s) схемам замещения. Для оценки влияния пассивирующего слоя непосредственно на емкостные характеристики гетероструктур последовательно послойно утоняли пассивирующий слой Si_3N_4 с удалением на каждом этапе слоя толщиной 2,5–3 нм. После каждого удаления снимали высокочастотные (ВЧ) *C–V*–характеристики.

Поверхностные слои *i*–AlGaIn и *i*–GaN, а также особенности границы раздела Si_3N_4 –AlGaIn исследовали с помощью спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (РОР–метод). Этот метод основан на измерении энергораспределения обратнорассеянных ионов [7]. В качестве первичных частиц использовали ионы гелия He^{++} с энергией 2 МэВ. Спектры РОР снимали в скользящей геометрии. Для анализа тонких приповерхностных слоев детектор был расположен относительно падающего пучка под углом 100–110°. Толщина слоя, с которого снимали информацию, составляла 0,5–0,6 мкм. Энергетическое распределение рассеянных ионов гелия измеряли при двух ориентациях образца относительно падающего пучка:

- при произвольном направлении падающего пучка ионов относительно кристаллографической оси образца;
- при направлении движения входящих ионов, совпадающем с осью высокой симметрии кристалла (эффект каналирования).

Результаты и их обсуждение

Структуры с верхним слоем *i*–GaN. На рис. 1 представлены типичные ВЧ ВФХ гетероструктур при стандартных измерениях по последовательной схеме замещения, снятые на разных частотах при расположении двух ртутных электродов на поверхности гетероструктуры.

Такой характер *C–V*–кривых наблюдается для гетероструктур как с легированным, так и с нелегированным барьерным слоем AlGaIn. Необходимо отметить, что $C_{s_{\text{max}}}$ практически равна расчетной

Таблица 1

Характеристики подложки анализируемых гетероструктур
 [Table 1. Parameters of Test Heterostructures]

Образец	Толщина пассивирующего слоя, нм		Параметры барьерного и буферного слоев гетероструктур					Материал подложки
	Si ₃ N ₄	<i>i</i> -GaN	<i>i</i> -Al _{<i>x</i>} Ga _{1-<i>x</i>} N	Al _{<i>x</i>} Ga _(1-<i>x</i>) N	<i>i</i> -Al _{<i>x</i>} Ga _{1-<i>x</i>} N-спейсер	AlN, нм	Канальный и буферный слой	
V-1009(4)	—	—	4,7 нм, <i>x</i> = 0,28	20,7 нм, <i>x</i> = 0,28, $N_{Si} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2,6 нм, <i>x</i> = 0,28	—	GaN, 3 мкм	Al ₂ O ₃ (0001)
V-1486-1	—	2,5	—	13,0 нм, <i>x</i> = 0,26, $N_{Si} = 3,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2,0 нм, <i>x</i> = 0,26	1,3	GaN, 2,5 мкм	
V-1000(6)	—	—	4,8 нм, <i>x</i> = 0,28	21,5 нм, <i>x</i> = 0,28, $N_{Si} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2,7 нм, <i>x</i> = 0,28	—	GaN, 2,5 мкм	
V-1124(2)	—	5,0	—	20,0 нм, <i>x</i> = 0,26, $N_{Si} = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	3,0 нм, <i>x</i> = 0,26	1,0	GaN, 2—3 мкм	
V-1001(3)	—	—	4,5 нм, <i>x</i> = 0,28	20,0 нм, <i>x</i> = 0,28, $N_{Si} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	2,5 нм, <i>x</i> = 0,28	—	GaN, 2—3 мкм	
V-1121(1)	—	5,0	—	20,0 нм, <i>x</i> = 0,26, $N_{Si} = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	3,0 нм, <i>x</i> = 0,26	1,0	GaN, 2—3 мкм	
EP12201286	50,0	—	—	20,0 нм, <i>x</i> = 0,25, нелегированный	—	—	150,0 нм GaN (канальный слой) + 2,5 мкм AlGaN (базовый буферный слой) + зародышевый слой	Si (111)
EP12201286	50,0	—	—	23,0 нм, <i>x</i> = 0,26, нелегированный	—	—	150,0 нм GaN (канальный слой) + 2,5 мкм AlGaN (базовый буферный слой) + зародышевый слой)	

N_{Si} — концентрация легирующей примеси.

величине емкости барьерного слоя AlGaN: $C_{s_{max}} = C_{s_{расч}}$. Расчетное значение емкости барьерного слоя определяли по формуле

$$C_{s_{расч}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{AlGaN} S_{зонда}}{h},$$

где h — толщина слоя AlGaN.

Для всех анализируемых структур, у которых толщина слоя AlGaN составляла 25—30 нм, $C_{s_{max}} = (1,3 \div 1,5) \cdot 10^3$ пФ. При смещении в сторону отрицательных значений для всех структур характерно наличие на C — V -кривой отрезка практически с постоянным значением емкости C_{s1} (квазипостоянная емкость), где поле, формируемое зарядом электронов двухмерного газа, компенсируется приложенным полем. Таким образом, в емкости структуры преобладает емкостная составляющая, связанная с двухмерным электронным газом (2DEG) в канале [8]. Кроме того, определенный вклад в $V_{нас}(0)$, вероятно, могут давать заряды дефектов в барьерном слое. Наконец, при сильном отрицательном смещении на C — V -кривой наблюдается участок, где измеряемая емкость минимальна. В данном случае рассматривали гетероструктуры, выращенные на сапфире и частично связанные паразитными емкостями, у которых $C_{s_{min}} = 2 \div 3$ пФ при всех частотах. Эти данные

подтверждают тот факт, что при малых напряжениях смещения 2DEG выступает в качестве второго электрода, а прикладываемое напряжение почти полностью падает на барьерном слое AlGaN.

Практически для всех анализируемых гетероструктур с верхним нелегированным слоем *i*-AlGaN на высоких частотах наблюдается более пологий подъем емкостной кривой при напряжениях смещения $V_{смещ}$ от $V_{отс}$ до $V_{нас}$ — так называемая дисперсия емкости (рис. 2, а). Для гетероструктур с верхним нелегированным слоем *i*-GaN той же толщины (2 нм) свойственно резкое уменьшение, а для некоторых структур почти полное отсутствие дисперсии емкости при частотных измерениях (рис. 2, б). Однако проведенные исследования показали, что при измерении на более низких частотах при больших толщинах верхнего слоя *i*-GaN (5 нм) характер емкостных зависимостей может меняться. В частности, для ряда гетероструктур с толщиной слоя *i*-GaN 5 нм при работе на частотах $f < 70 \div 500$ кГц на C — V -кривых при переходе из области обеднения в область обогащения ($V_{смещ} = -7 \dots -3$ В) фиксировали появление характерного пика, причем с уменьшением частоты высота пика возрастала (рис. 3, четвертая стр. обложки). При этом при $V_{смещ} = 0$ на низких и высоких частотах

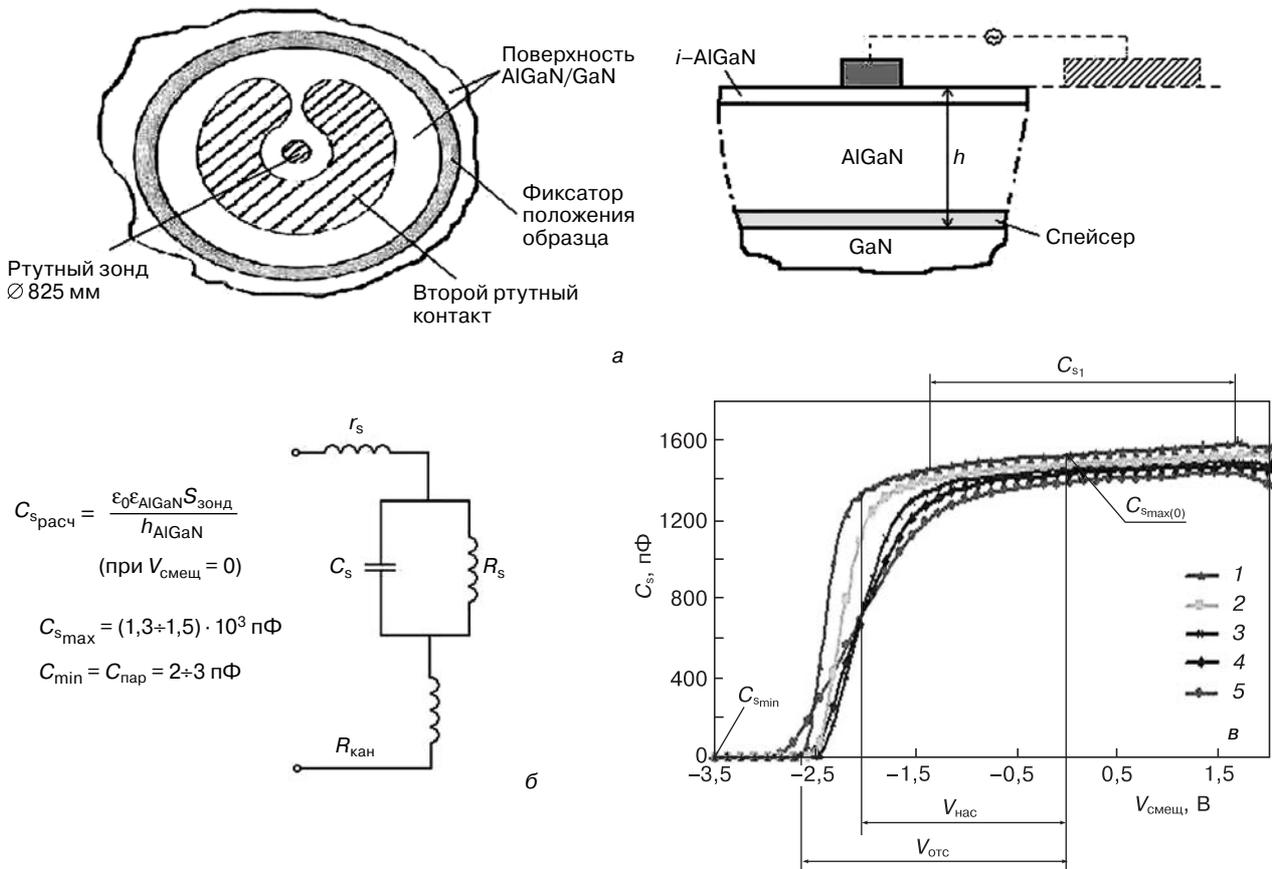


Рис. 1. Используемая (а) и эквивалентная (б) схема замещения при измерении ВФХ и типичные C–V-характеристики структур AlGaIn/GaN при разных частотах (в): 1 – f = 10 кГц; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 500.

C_{smin} — постоянная емкость в области глубокого обеднения; $V_{отс}$ — напряжение отсечки — напряжение смещения $V_{смещ}$, когда начинается рост измеряемой емкости; $V_{нас}$ — напряжение насыщения — напряжение смещения, соответствующее выходу из области обогащения; C_{smax} — емкость в области обогащения; $C_{smax(0)}$ — емкость в области обогащения при $V_{смещ} = 0$

Fig. 1. (a) Experimental and (b) Equivalent Substitution Diagram for Capacity–Voltage Characteristics and (c) Typical C–V Curves of the AlGaIn/GaN Structures at Different Frequencies: f = (1) 10 kHz, (2) 50 kHz, (3) 100 kHz, (4) 200 kHz and (5) 500 kHz

C_{smin} is the constant capacity in the deep depletion region, V_{cut} is the cutoff voltage, which is the bias voltage V_{bs} when the measured capacity starts growing, V_{sat} is the saturation voltage which is the bias voltage at which the accumulation region ends, C_{smax} is the capacity in the accumulation region and $C_{smax(0)}$ is the capacity in the accumulation region at $V_{bs} = 0$

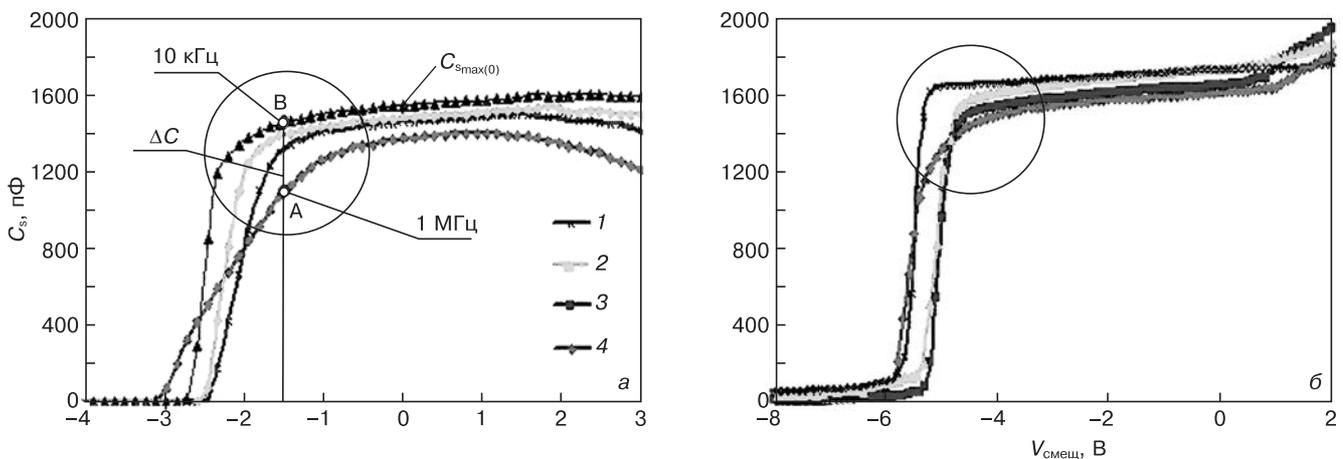


Рис. 2. C–V-характеристики, полученные для гетероструктур $i\text{-AlGaIn/AlGaIn(Si)/GaN}$ (а) и $i\text{-GaN/AlGaIn(Si)/GaN}$ (б) при разных частотах измерения: 1 – f = 10 кГц; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 1000.

Толщина верхних слоев $i\text{-AlGaIn}$ и $i\text{-GaN}$ составляет 2,0 нм

Fig. 2. C–V Curves of (a) $i\text{-AlGaIn/AlGaIn(Si)/GaN}$ and (b) $i\text{-GaN/AlGaIn(Si)/GaN}$ Heterostructures at Different Frequencies: f = (1) 10 kHz, (2) 50 kHz, (3) 100 kHz and (4) 1000 kHz.

The thickness of the upper $i\text{-AlGaIn}$ and $i\text{-GaN}$ layers is 2.0 nm

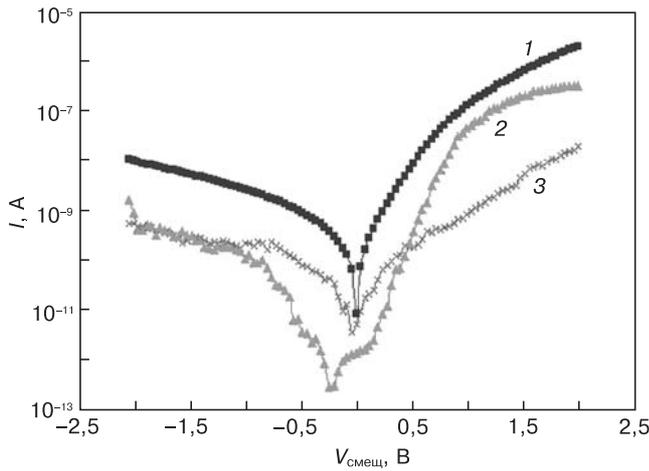


Рис. 4. ВАХ барьеров Шоттки «ртутный зонд — поверхность гетероструктур» с верхним слоем *i*-GaN при различной толщине верхнего слоя *d*:
 1 — *d* = 5 нм, плотности дислокаций $N_d = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$;
 2 — *d* = 5 нм, $N_d = 5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$; 3 — *d* = 2 нм

Fig. 4. I-A Curves of Mercury Probe / Heterostructure Surface Shottky Barriers with Different Thicknesses of Upper *i*-GaN Layer *d*:
 (1) *d* = 5 nm, dislocation density $N_d = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$;
 (2) *d* = 5 nm, $N_d = 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$; (3) *d* = 2 nm

значения $C_{s_{max}}$ совпадали. Для двух анализируемых гетероструктур, выращенных на одной установке МOCVD с одинаковым по составу и толщине верхним слоем *i*-GaN (5 нм), частота, при которой фиксировали появление характерного пика на *C*—*V*-кривых, оказалась разной. В одном случае пик появлялся при частоте 60 кГц и ниже (см. рис. 3, а), в другом — при 700 кГц и ниже (см. рис. 3, б). Дальнейшие исследования показали, что гетероструктуры отличаются по плотности дислокаций на порядок (см. рис. 3, в и г).

Анализ барьеров Шоттки, формируемых ртутным зондом с поверхностью гетероструктуры, не выявил ощутимой разницы в вольт-амперных характеристиках (ВАХ) для гетероструктур с верхними нелегированными слоями *i*-GaN и *i*-AlGaN ни в характере кривых, ни в значениях токов утечек. При смещениях менее $V < 0,2$ В практически у всех анализируемых кривых прямая и обратная ветви совпадали; наблюдали ВАХ как симметричного, так и несимметричного вида (рис. 4). Ощутимая разница, в частности в значениях обратных токов, была зафиксирована только для гетероструктуры с верхним слоем *i*-GaN толщиной 5 нм, у которой характерный пик при смещениях $V_{смещ} = -10 \dots -4$ В появлялся уже при высоких частотах измерения (см. рис. 3, б) и для которой характерна более высокая плотность дислокаций (см. рис. 3, д).

В табл. 2 приведены результаты расчетов по спектрам POP количества атомов, находящихся в смещенных позициях относительно узлов кристаллической решетки приповерхностных областей гетероструктур с верхними слоями *i*-AlGaN и *i*-GaN для таких элементов, как Ga, Al, N, O. Указанные в табл. 2 величины оценивали по количеству ионов гелия, рассеянных смещенными из узлов решетки

атомами. Они определяются в основном смещенными атомами в самых верхних слоях гетероструктур (1—2 нм). Как видно из данных табл. 2, для гетероструктур с разными верхними слоями характерна разная степень упорядоченности кристаллической решетки и разная «насыщенность» кислородом приповерхностных областей. В частности, для гетероструктур с «сар» *i*-GaN характерно более упорядоченное строение верхних субмикронных слоев. Кроме того, поверхность такой гетероструктуры менее обогащена кислородом (см. табл. 2).

Структуры со слоем Si_3N_4 . На рис. 5 (четвертая стр. обложки) представлены ВФХ гетероструктур с пассивирующим слоем Si_3N_4 при послойном удалении пассивирующего слоя травлением со снятием 3 нм на каждом этапе. Емкость C_{max} исходной структуры определяется из соотношения

$$\frac{1}{C_{max}} = \frac{1}{C_{AlGaN}} + \frac{1}{C_{Si_3N_4}}$$

При этом наблюдается хорошее соответствие полученных величин расчетным. По мере удаления пассивирующего слоя значение C_{max} структуры растет. Сдвиг *C*—*V*-характеристик в сторону положительных значений при травлении свидетельствует о наличии в пассивирующем слое или на границе раздела Si_3N_4 —AlGaN положительного заряда (см. рис. 5). Однако измерение концентрации носителей заряда по глубине в барьерном и канальном слое показывает, что характер распределения и плотность заряда в 2DEG не меняются. Меняется только место расположения 2DEG относительно поверхности структуры (см. рис. 5, вставка).

Исследование гетероструктур со слоем Si_3N_4 методом POP показало, что выращенный непосредственно в процессе эпитаксиального роста (*in-situ*) слоев AlGaN/GaN пассивирующий слой нитрида — псевдомоноткристалл. После химического удаления этого слоя получается строго упорядоченная поверхность AlGaN, где плотность смещенных атомов как основных элементов материала, так и кислорода

Таблица 2

Количество смещенных атомов в приповерхностных слоях анализируемых структур с верхними нелегированными слоями *i*-GaN и *i*-AlGaN
 [Table 2. Number of Shifted Atoms in Superficial Layers of Test Structures with Upper Undoped *i*-AlGaN and *i*-GaN Layers]

Верхний слой структуры	Концентрация основных и примесных элементов, 10^{15} см^{-2}			
	Ga	Al	O	N
<i>i</i> -GaN	1,9	2,2	1,5	2,0
<i>i</i> -AlGaN	3,5	5,4	6,5	41,0

ниже разрешающей способности метода POP при использовании канализованного пучка.

Определяющим в образовании 2DEG в структурах AlGaIn/GaN является, помимо разрыва зон, постоянно действующее электрическое поле, возникающее благодаря наличию в таких структурах неэкранированного поляризованного диполя (рис. 6, а). Если барьерный слой AlGaIn имеет Ga-полярность (как выращены практически все анализируемые гетероструктуры), то поляризационные действующие поля как в барьерном слое, так и в канальном GaN имеют направленность, показанную на рис. 6, а [9]. Согласно работам [9–11], источником электронов в 2DEG являются поверхностные донороподобные состояния барьерного слоя, которые нейтральны, когда они заняты электронами, и положительны, когда не заняты из-за перехода электронов в GaN. Электрическое поле, вызванное спонтанной и пьезоэлектрической поляризацией, может уменьшать среднюю работу выхода электронов из барьерного слоя. Это проявляется в значительном изгибе зон и переходе части инжектируемых электронов, оказавшихся выше уровня Ферми, в зону проводимости GaN с образованием эффективной квантовой ямы. Таким образом, необходимое значение изгиба зон определяется (косвенно) поляризационным зарядом, который, в свою очередь, зависит от толщины и мольной составляющей алюминия в слое AlGaIn. В результате в AlGaIn формируется положительно заряженный слой, а в GaN у границы раздела — электронный газ (см. рис. 6, а). В работе [12] было высказано предположение, что нежелательная дисперсия емкости гетероструктур AlGaIn/GaN, которая в ВЧ-диапазоне является причиной эффекта «отставания на затворе» (*gate-lag effect*), не может быть объяснена действием традиционного ловушечного механизма (наличие электрически активных примесей). Наличие дисперсии можно объяснить с помощью модели релаксации пьезоэлектрических поляризованных полей в слое AlGaIn. Авторы работы [12] утверждают, что когда переориентация пьезоэлектрического поля происходит достаточно быстро и успевает следовать за изменяющимся приложенным электрическим полем при частотах измерений $f_{\text{изм}} < f_{\text{поляр}}^*$, пьезоэлектрическая поляризация дает полный вклад в появление поляризованного заряда. В этом случае значения емкости при ВЧ- и НЧ-измерениях совпадают. Если же переориентация «пьеэополя» в этом слое занимает большее время, т. е. $f_{\text{изм}} > f_{\text{поляр}}^*$, то наблюдается уменьшение ВЧ ВАХ относительно НЧ ВАХ. Таким образом, по мнению авторов работы [12], имеет место частотная зависимость диэлектрической проницаемости материала.

По-видимому, полученные авторами результаты в определенной степени согласуются с утверждениями, высказанными в работе [12]. В частности, наблюдаемое резкое уменьшение дисперсии у гете-

роструктур с верхним слоем *i*-GaN можно связать с изменением эпюры механических напряжений в барьерном слое AlGaIn из-за наличия верхнего слоя из другого материала. Это, в свою очередь, приводит к частичной компенсации и уменьшению пьезоэлектрического поляризованного заряда и, как следствие, к уменьшению C_{max} . Скорее всего при толщине верхнего слоя *i*-GaN порядка 1,5–2,0 нм из-за большой разницы значений поляризованных пьезосоставляющих в барьерном слое и верхнем слое *i*-GaN образование слоя электронов у второй гетерограницы может не происходить или происходит очень слабо. Однако при толщине верхнего слоя *i*-GaN порядка 5 нм, соизмеримой с толщиной барьерного слоя, может происходить образование второго канала (диполя) на верхней границе AlGaIn-*i*-GaN. Тогда зонная диаграмма при нулевом смещении будет иметь вид, показанный на рис. 6, б [11].

Зонная диаграмма с учетом перераспределения внутренних электрических полей в процессе наложения внешнего напряжения смещения различной величины должна меняться, как показано на рис. 7. Возможен вариант, когда суммарные электрические поля (внутреннее поляризованное и внешнее приложенное в процессе смещения $V_{\text{смещ}}^*$) в слоях AlGaIn и *i*-GaN окажутся равными по модулю слева и справа (см. рис. 7, точка В-4). В этом случае центр оси диполя у верхней гетерограницы совпадет с геометрической границей гетероструктур. Тогда из-за равенства по модулю внутренних суммарных электрических полей на границе *i*-GaN—AlGaIn (E_1 и E_2), по-видимому, может наблюдаться возрастание эффективного поляризованного заряда диполя при понижении частотных колебаний для частот $f_{\text{изм}} \leq f_{\text{поляр}}^*$. Это, в свою очередь, может приводить к характерному возрастанию емкости при $V_{\text{смещ}} = V_{\text{смещ}}^*$ на C — V -кривых при измерении на этих частотах. При дальнейшем изменении внешнего поля относительно $V_{\text{смещ}}^*$ нарушается равенство $|E_1| = |E_2|$, центр диполя смещается относительно границы раздела гетероструктуры, частота колебаний снижается и значение измеряемой емкости уменьшается.

Возможно также и другое объяснение факта появления характерных пиков на C — V -кривых при измерении гетероструктуры с верхним, более толстым слоем *i*-GaN за счет работы двух каналов 2DEG на двух гетерограницах. Таким образом, происходит как бы наложение двух встречных C — V -характеристик. Это, в свою очередь, при определенных смещениях может приводить к появлению наблюдаемых пиков. Дополнительным подтверждением того, что трансформация поляризованных зарядов практически определяет электронные свойства структур, являются экспериментальные данные, приведенные на рис. 3 (см. четвертую стр. обложки). Исследовали две одинаковые по составу и толщине слоев структуры с верхним слоем *i*-GaN толщиной 5 нм, выращенные на одной установке при одинаковых режимах. Частот-

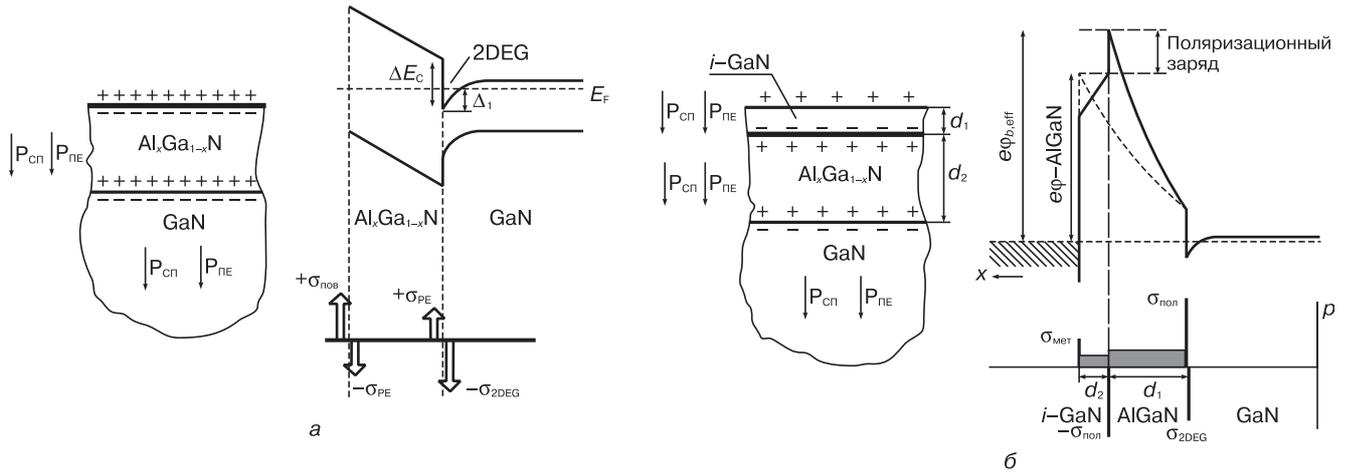


Рис. 6. Зонные диаграммы гетероструктур: а — $Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ [9, 10]; б — $i-GaN/Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ с толщиной верхнего слоя 5 нм [11]

Fig. 6. Zone Diagrams of Heterostructures: (a) $Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ [9, 10]; (b) $i-GaN/Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ with 5 nm upper layer [11]

ты, при которых фиксировали появление характерного пика на $C-V$ -кривых, оказались разными. Для одной пик появлялся при частотах 100 кГц и ниже, для другой — при 100—500 кГц и ниже (см. рис. 3, а и б). Как указывалось выше, исследования показали, что эти структуры отличаются плотностью дислокаций (см. рис. 3, в и г) практически на порядок. Известно, что с дислокациями связано наличие упругих локальных полей, которые могут менять эпоху

напряжений в барьерном слое [9]. Более высокая плотность дислокаций свидетельствует о том, что в данных эпитаксиальных слоях произошла более сильная релаксация упругих напряжений. То есть для этих двух гетероструктур (см. рис. 3) характерна разная по величине трансформация упругих полей и, как следствие, может быть разная трансформация пьезоэлектрического поляризованного заряда. Это может приводить к разной картине семейства

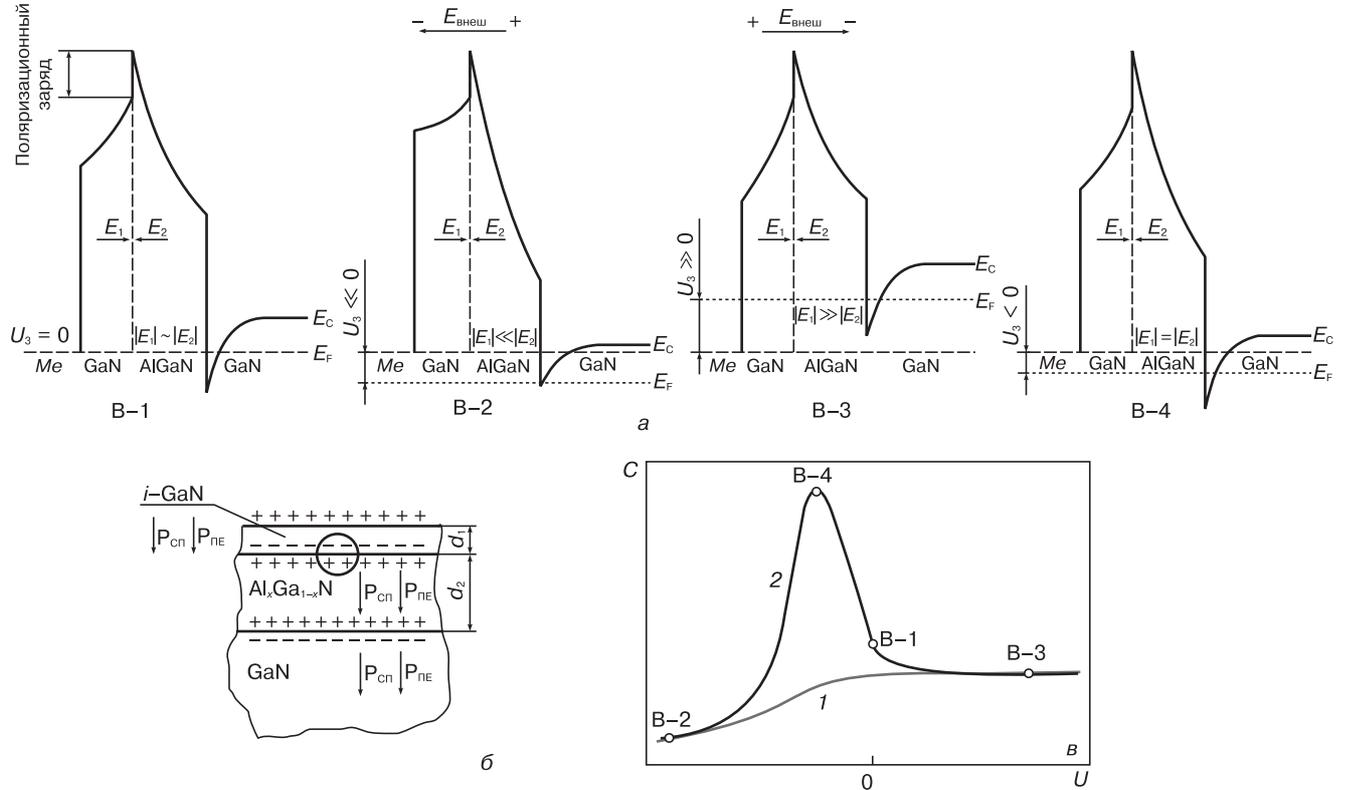


Рис. 7. Зонные диаграммы гетероструктуры $i-GaN/Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ с толщиной верхнего слоя 5 нм при различных напряжениях смещения (а), строение гетероструктуры (б) и ВАХ (в):

в: 1 — ВЧ-измерения; 2 — НЧ-измерения

Fig. 7. (a) Zone Diagrams of $i-GaN/Al_xGa_{(1-x)}N(Si)/GaN$ Heterostructures with 5 nm upper layer for Different Bias Voltages, (b) Appearance of Heterostructures and (c) I-A Curves: (1) HF Measurements and (2) LF Measurements

частотных $C-V$ -характеристик для этих двух гетероструктур. Кроме того, упругие поля отдельных дислокаций, по-видимому, могут компенсировать друг друга. Однако для более аргументированного объяснения наблюдаемой модуляции емкостей у этих образцов на низких частотах требуется проведение дальнейших исследований.

Таким образом, наличие «сар» i -GaN может быть полезно в борьбе с таким негативным явлением, как дисперсия емкости при высокочастотных измерениях. При этом толщина такого слоя не должна превышать 2,0–2,5 нм. Экспериментально установлено, что наличие слоя «сар» i -GaN приводит к очень незначительному уменьшению плотности поляризационного заряда в канале двумерного электронного газа. Кроме того, как видно из данных табл. 2, приповерхностные слои i -AlGaN имеют менее упорядоченную структуру по сравнению с поверхностью слоя i -GaN: имеют большее количество смещенных атомов галлия и алюминия, а главное — азота (соотношение смещенных атомов Ga : N = 1 : 5) и сильнее обогащены кислородом. Большое количество азотных вакансий может приводить к росту донороподобных поверхностных ловушек. К тому же с учетом большего количества кислорода в качестве доноров могут выступать атомы кислорода, севшие в вакансии азота O_N из-за низкой энергии их образования [3]. Таким образом, структуры с так называемым сар-слоем i -GaN имеют меньшую плотность поверхностных состояний и должны быть более устойчивы к различным внешним воздействиям.

Что касается пассивирующего слоя Si_3N_4 , формируемого непосредственно в процессе эпитаксиального выращивания гетероструктур, то прежде всего необходимо отметить в этом слое наличие большого положительного заряда (см. рис. 5). Эти заряды могут формировать как поверхностные состояния на границах Si_3N_4 —воздух и Si_3N_4 —AlGaN, так и дефекты в объеме самого слоя. Исследования методом POP показали, что после химического удаления слоя Si_3N_4 обнажившаяся поверхность барьерного слоя AlGaN оказывается структурно упорядоченной с минимальным присутствием кислорода. Следовательно, сильной химической связи в процессе роста пассивирующего слоя между Si_3N_4 и AlGaN не образуется, поскольку такое состояние поверхности барьерного слоя на границе Si_3N_4 —AlGaN должно, по-видимому, исключать или уменьшать плотность медленных ловушечных поверхностных состояний. Эти состояния, как было показано выше [2], могут являться, находясь между затвором и истоком прибора, причиной коллапса тока истока. Из-за временных постоянных этих ловушек (временная постоянная этих ловушечных состояний) электроны невозможно удержать в поверхностном слое для полной коррекции заряда в канале в течение большего сигнала в ВЧ-диапазоне.

Таким образом, использование пассивирующего слоя Si_3N_4 может позволить контролировать нежелательные частотные зависимости тока прибора и приводить к уменьшению пробивных напряжений, связанных со слоем ловушечных электронов вблизи поверхности. Также было показано, что концентрация электронов в канале 2DEG при удалении пассивирующего слоя практически не меняется, а большой положительный заряд на границе Si_3N_4 —AlGaN приводит к еще более высокой слоевой концентрации носителей заряда в канале. Считается также, что пассивация слоем Si_3N_4 меняет термостойкость прибора в достаточной степени, что обеспечивает возможность роста тока насыщения [5].

Заключение

Показано, что наличие верхнего слоя i -GAN в гетероструктурах AlGaN/GaN может быть полезно в борьбе с таким негативным явлением, как дисперсия емкости в ВЧ-диапазоне. При этом толщина этого слоя не должна превышать 1,5–2,5 нм. Наличие такого слоя, практически, не приводит к уменьшению плотности поляризационного заряда в канале 2DEG.

Установлено, что увеличение толщины верхнего слоя i -GaN до толщин, соизмеримых с толщиной барьерного слоя гетероструктур, может приводить к появлению на ВФХ, измеряемых на низкой частоте, характерного пика емкости при переходе из области обеднения в область обогащения. Высказано предположение, что этот эффект связан с влиянием внутренних электрических полей на положение центра диполя поляризационного заряда относительно гетерограницы i -GaN—AlGaN.

Выявлено, что высокие плотности дислокаций в барьерном и канальном слоях гетероструктур приводят к более резкому изменению емкостных характеристик и получению более высоких обратных токов барьеров Шотки, формируемых на таких структурах.

Показано, что формируемый в процессе эпитаксиального роста пассивирующий слой вносит большой положительный заряд. Такой слой может ослаблять отрицательное влияние медленных поверхностных состояний барьерного слоя, не уменьшая при этом концентрации носителей заряда в канале двумерного газа.

Библиографический список

1. Green, B. M. The effect of surface passivation on the microwave characteristics of undoped AlGaIn/GaN HEMTs / B. M. Green, K. K. Chu, E. M. Chumbes, J. A. Smart, J. R. Shealy, L. F. Eastman // IEEE Electron Device Lett. – 2000. – V. 21, N 6. – P. 268–270. DOI: 10.1109/55.843146
2. Liu, W. L. Capacitance–voltage spectroscopy of trapping states in GaN/AlGaIn heterostructure field–effect transistors / W. L. Liu, Y. L. Chen, A. A. Balandin, K. L. Wang // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2006. – V. 1. – P. 258–263.
3. Arulkumaran, S. Studies on the influences of i -GaIn, n -GaIn, p -GaIn and InGaIn cap layers in AlGaIn/GaN high–electron–mobility

transistors/ S. Arulkumaran, T. Egawa, H. Ishikawa // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 44. – P. 2953–2960.

4. Vertiachikh, A. V. Effect of the surface and barrier defects on the AlGa_N/Ga_N HEMT low-frequency noise performance / A. V. Vertiachikh, L. F. Eastman // *IEEE Electron Dev. Lett.* – 2003. – V. 24, N 9. – P. 535–537. DOI: 10.1109/LED.2003.816588

5. Derluyn, J. Improvement of AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistor structures by in situ deposition of a Si₃N₄ surface layer/ J. Derluyn, S. Boeykens, K. Cheng, R. Vandersmissen, J. Das, W. Ruythooren, S. Degroote, M. R. Leys, M. Germain, G. Borghs // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 054501–1–5

6. Kroemer, H. Measurement of isotype heterojunction barriers by C–V profiling/ H. Kroemer, Wu–Yi Chien, J. S. Harris (Jr), D. D. Edwall // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 36, N 4. – P. 295–297. DOI: 10.1063/1.91467

7. Enisherlova, K. L. AlGa_N/Ga_N heterostructure study using Rutherford backscattering spectrometry / K. L. Enisherlova, V. S. Kulikauskas, V. V. Zatekin, T. F. Rusak, N. B. Gladysheva, I. I. Razguleyev // *J. Surf. Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* – 2011. – V. 5, N 4. – P. 626–635.

8. Брунков, П. Н. Емкостная спектроскопия электронных состояний в гетероструктурах с квантовыми ямами и квантовыми точками. Дисс. ... докт. физ.–мат. наук / П. Н. Брунков. – СПб., 2007.

9. Ambacher, O. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-gate AlGa_N/Ga_N heterostructures/ O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murhy, W. J. Schaff, L. F. Eastman // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85, N 6. – P. 3222–3233.

10. Ibbetson, J. P. Polarization effects, surface states, and the surface of electrons in AlGa_N/Ga_N heterostructure field effect transistor/ J. P. Ibbetson, P. T. Fini, K. D. Ness, S. P. DenBaars, J. S. Speck, U. K. Mishra // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77, N 2. – P. 250–252

11. Yu, E. T. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures / E. T. Yu, X. Z. Dang, P. M. Asbeck, S. S. Lau // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – V. 17, N 4. – P. 1742–1749.

12. Dawei, Y. Capacitance and conduction dispersion in AlGa_N/Ga_N heterostructure/ Yan Dawei, Wang Fuxue, Zhu Zhaomin, Cheng Jianmin, Gu Xiaofeng // *J. Semiconductors.* – 2013. – V. 34, N 1. – P. 014003–1–4.

Статья поступила в редакцию 31 марта 2015 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2015, vol. 18, no. 2, pp. 137–145.

Investigation of the Passivation Layers Influence on Capacitance Characteristics of AlGa_N/Ga_N Heterostructures

Kira L. Enisherlova¹ — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (Enisherlova@pulsarnpp.ru); Vladimir G. Goryachev¹ — Senior Researcher (wlg2_17@rambler.ru); Tatyana F. Rusak¹ — Senior Researcher; Semen A. Kapilin¹

¹JSC «S&PE «Pulsar»,
27 Okružhnoy proezd, Moscow 105187, Russia

Abstract. AlGa_N/Ga_N heterostructures grown by MOCVD method on sapphire and silicon substrates were test subjects. The capacity–voltage characteristic measurements have been run in 200Hz – 1MHz frequency range at planar disposition of mercury and second probe on the sample surface. The shape of typical C–V curves for the heterostructures with the upper undoped i-AlGa_N and i-Ga_N layers at thickness 15–25 Å have been analyzed. The appearance of a typical peak on the C–V curves at changing from depletion region to accumulation region has been registered for some structures with thickness of i-Ga_N layer 50 Å at low frequencies ($f < 50–200$ kHz). The height of this peak increased with reduction of frequency. It has been found experimentally that frequency at which the peak is registered can depend on the dislocation density in heterostructures. Possible explanation of the peak formation and band diagram modifications in these structures under an applied electric field have been presented. We show that using a Si₃N₄ passivation layer results in the formation of additional positive charge.

Keywords: AlGa_N/Ga_N heterostructures, capacity–voltage characteristic, frequency measurement, band diagram, 2D electron gas, dislocation, Rutherford backscattering.

References

- Green, B. M., Chu K. K., Chumbes E. M., Smart J. A., Shealy J. R., Eastman L. F. The effect of surface passivation on the microwave characteristics of undoped AlGa_N/Ga_N HEMTs. *IEEE Electron Dev. Lett.* 2000, vol. 21, no. 6, pp. 268–270. DOI: 10.1109/55.843146
- Liu W. L., Chen Y. L., Balandin A. A., Wang K. L. Capacitance–Voltage spectroscopy of trapping states in Ga_N/AlGa_N heterostructure field–effect transistors. *J. Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2006, vol. 1, pp. 258–263.
- Arulkumaran S., Egawa T., Ishikawa H. Studies on the influences of i-Ga_N, n-Ga_N, p-Ga_N and InGa_N cap layers in AlGa_N/

Ga_N high–electron–mobility transistors. *Jap. J. Appl. Phys.* 2005, vol. 44, pp. 2953–2960.

4. Vertiachikh A. V., Eastman L. F. Effect of the surface and barrier defects on the AlGa_N/Ga_N HEMT low-frequency noise performance. *IEEE Electron Dev. Lett.* 2003, vol. 24, no. 9, pp. 535–537. DOI: 10.1109/LED.2003.816588

5. Derluyn J., Boeykens S., Cheng K., Vandersmissen R., Das J., Ruythooren W., Degroote S., Leys M. R., Germain M., Borghs G. Improvement of AlGa_N/Ga_N high electron mobility transistor structures by in situ deposition of a Si₃N₄ surface layer. *J. Appl. Phys.* 2005, vol. 98, pp. 054501–1–5

6. Kroemer H., Chien Wu–Yi, Harris (Jr) J. S., Edwall D. D. Measurement of isotype heterojunction barriers by C–V profiling. *Appl. Phys. Lett.* 1980, vol. 36, no. 4, pp. 295–297. DOI: 10.1063/1.91467

7. Enisherlova K. L., Kulikauskas V. S., Zatekin V. V., Rusak T. F., Gladysheva N. B., Razguleyev I. I. AlGa_N/Ga_N heterostructure study using Rutherford backscattering spectrometry. *J. Surf. Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniq.* 2011, vol. 5, no. 4, pp. 626–635.

8. Brunkov P. N. *Emkostnaya spektroskopiya elektronnykh sostoyanii v geterostrukturakh s kvantovymi yamami i kvantovymi tochkami.* Diss. dokt. fiz.–mat. nauk [Capacitive spectroscopy of electronic states in heterostructures with quantum wells and quantum dots. Diss. Dr. Sci. (Phys.–Math.)]. Saint–Petersburg, 2007. (In Russ.)

9. Ambacher O., Smart J., Shealy J. R., Weimann N. G., Chu K., Murhy M., Schaff W. J., Eastman L. F. Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-gate AlGa_N/Ga_N heterostructures. *J. Appl. Phys.* 1999, vol. 85, no. 6, pp. 3222–3233.

10. Ibbetson J. P., Fini P. T., Ness K. D., DenBaars S. P., Speck J. S., Mishra U. K. Polarization effects, surface states, and the surface of electrons in AlGa_N/Ga_N heterostructure field effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 2000, vol. 77, no. 2, pp. 250–252

11. Yu E. T., Dang X. Z., Asbeck P. M., Lau S. S. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III–V nitride heterostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1999, vol. 17, no. 4, pp. 1742–1749.

12. Dawei Yan, Fuxue Wang, Zhaomin Zhu, Jianmin Cheng, Xiaofeng Gu. Capacitance and conduction dispersion in AlGa_N/Ga_N heterostructure. *J. Semiconductors.* 2013, vol. 34, no. 1, pp. 014003–1–4.

Received March 31, 2015

УДК 621.315.592:535.37

КОНТРОЛЬ «ЖЕЛТОЙ» ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР AlGaIn/GaN

© 2015 г. Н. Б. Гладышева¹, В. В. Груздов¹, М. Е. Гусев¹,
Ю. В. Колковский^{1,2}, Ю. А. Концевой^{1,2}, Е. Ф. Певцов²

¹ОАО «НПП «Пульсар»,
Окружной проезд, д. 27, Москва, 105187, Россия

²МГТУ «МИРЭА»,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Россия

Фотолюминесценция с максимумом, соответствующим желтому цвету свечения видимого спектра (так называемая желтая люминесценция), определяется глубокими уровнями в буферном слое GaN гетероструктур и зависит от условий роста гетероструктур. В свою очередь, глубокие уровни влияют на сопротивление омических контактов СВЧ–транзисторов, изготовленных на таких гетероструктурах. Это обуславливает надежность работы СВЧ–транзисторов на основе GaN.

Разработаны два типа установок для контроля фотолюминесценции с максимумом в желтой части видимого спектра, предназначенные для характеристики качества гетероструктур AlGaIn/GaN/SiC и AlGaIn/GaN/Al₂O₃. Одна из представленных установок позволяет проводить «экспресс–контроль» желтой фотолюминесценции, а другая — снимать «карты» фотолюминесценции по площади пластин с гетероструктурами. Приведены примеры «карт» фотолюминесценции для структур, выращенных на различных подложках.

Ключевые слова: «желтая» фотолюминесценция гетероструктур AlGaIn/GaN, «экспресс–контроль» фотолюминесценции, построение «карт» фотолюминесценции, гетероструктуры AlGaIn/GaN/SiC и AlGaIn/GaN/Al₂O₃.

Введение

Качество широкозонных материалов и структур можно эффективно контролировать методами фотолюминесценции [1–3].

Фотолюминесценция (ФЛ) с максимумом, соответствующим желтому цвету свечения видимого спектра (так называемая желтая ФЛ), соответствует диапазону энергий 2,0–2,5 эВ ($\Delta\lambda = 496\div 620$ нм).

В работе [1] идентификацию мелких фоновых примесей и определение относительной концентрации дефектов в выращенных пленках проводили методом низкотемпературной ФЛ. Спектры ФЛ снимали для слоев GaN, выращенных в установке молекулярно–лучевой эпитаксии без заливки жидкого азота в криопанели и в установке с криопанелями, заполненными жидким азотом. В спектрах ФЛ наблюдали линии, обусловленные двумя видами рекомбинаций:

– с участием примесей (группа линий с максимумом в области 3,29 эВ);

– через уровни дефектов (линия с максимумом в области 2,3 эВ).

Одним из акцепторов, создающих глубокие уровни, может быть

примесь марганца в GaN. В работе [1] было отмечено, что отношение интенсивностей линий краевой и «дефектной» ФЛ в спектре пленок GaN может служить критерием их совершенства. В спектре ФЛ слоя, выращенного без заливки жидкого азота в криопанели, при прочих одинаковых условиях интенсивность линий, связанных с дефектами (и, следовательно, концентрация дефектов), по крайней мере на порядок величины была больше, чем в спектре слоя, выращенного в установке с криопанелями, заполненными жидким азотом.

В работе [2] было показано, что в эпитаксиальных слоях GaN–HEMT возникает сильная «желтая» люминесценция. Она концентрируется в GaN–буфере эпитаксиальных слоев GaN–HEMT и связана с вакансиями Ga и примесями углерода, которые способствуют образованию глубоких ловушек для электронов.

Ниже рассмотрены результаты, полученные на образцах, выращенных при изменении условий роста эпитаксиальных слоев. Это привело к уменьшению желтой ФЛ и, следовательно, к росту быстродействия GaN–HEMT.

Гладышева Надежда Борисовна¹; **Груздов Вадим Владимирович**¹ — кандидат экон. наук, профессор, генеральный директор; **Гусев Михаил Евгеньевич**¹ — инженер–электроник 1–й категории; **Колковский Юрий Владимирович**^{1,2} — доктор техн. наук, профессор, зам. генерального директора по научной работе; **Концевой Юлий Абрамович**^{1,2} — доктор техн. наук, профессор, e–mail: kontsevov@pulsarnpp.ru; **Певцов Евгений Филиппович**² — кандидат техн. наук, доцент, директор Центра проектирования интегральных схем, устройств нанoeлектроники и микросистем, e–mail: pevtsov@mirea.ru

Как указано в работе [3], наличие желтой ФЛ непосредственно связано с уменьшением надежности СВЧ-транзисторов на основе GaN.

Таким образом, необходимо создание аппаратуры для контроля «желтой» ФЛ.

Аппаратура для контроля «желтой» фотолюминесценции

Аппаратура для «экспресс-контроля» сигнала желтой фотолюминесценции гетероструктур. Схема установки для входного контроля желтой ФЛ гетероструктур представлена на рис. 1.

Исследования ФЛ при возбуждении импульсами светодиода с длиной волны 280 нм показали, что интенсивность сигнала падает при увеличении частоты ее возбуждения. Поэтому для входного контроля ФЛ контролировали на постоянном токе. Интенсивность ФЛ сильно уменьшается при нагреве образца, и ФЛ практически исчезает при нагреве образца до 200 °С.

Исследования показали, что сигнал, связанный с желтой ФЛ, сильно изменяется по площади образцов. В качестве примера в таблице приведены данные измерений сигнала ФЛ для образцов AlGaIn/GaN/SiC и AlGaIn/GaN/Al₂O₃. Следует отметить, что диаметр луча ультрафиолетового (УФ) светодиода, возбуждающего люминесценцию, составлял 4 мм.

Из данных таблицы видно, что образцы на подложках карбида кремния более неоднородны по уровню ФЛ по сравнению с образцами гетероструктур на сапфировых подложках. Кроме того, в большинстве случаев интенсивность ФЛ на краях образцов гетероструктур на подложках карбида кремния меньше, чем в центре образцов. Причина неоднородности ФЛ в образцах пока не установлена. Однако ее неоднородность свидетельствует о неоднородности свойств гетероструктур по их площади.

Интенсивность желтой ФЛ гетероструктур на сапфировых подложках при обработке была уменьшена в 2 раза, так как возбуждающие люминесценцию УФ-лучи проходят через сапфировую подложку, отражаются от зеркала 7 (см. рис. 1) и снова возбуждают ФЛ в нитридной гетероструктуре. Для гетероструктур, расположенных на SiC-подложке, УФ-лучи полностью поглощаются в слое карбида кремния, и двукратное возбуждение ФЛ не реализуется.

Аппаратура для построения «карт» фотолюминесценции по площади образцов. Блок-схема аппаратуры для снятия «карт» ФЛ приведена на рис. 2.

В установке предусмотрено программируемое сканирование, позволяющее проводить измерения в следующих режимах: 10 × 10, 25 × 25, 50 × 50 и 100 × 100 точек. Кроме того, при измерении каждой последующей точки после бо-

Разброс уровня сигнала желтой фотолюминесценции по площади исследованных гетероструктур
[Scatter of Yellow Photoluminescence Signal Across the Area of Test Heterostructures]

№ партии	Подложка	Фотолюминесценция, усл. ед		$(V_{\max} - V_{\min}) / V_{\text{ср}}, \%$
		в центре	на краях	
V-1983-3	C 2850-11*	58	68, 75, 49, 58	12,8
V-1913-3	A 3317-12*	50	16, 75, 62, 42	120
V-1913-6	C 2769-15*	43	18, 72, 45, 29	130
V-1913-5	C 2776-14*	40	17, 65, 32, 24	134
V-2196-3	C-3092-12*	67	36, 42, 56, 90	93
V-2225-3	A -3512-15*	57	38, 74, 40, 47	70
V-2226-2	C-3028-12*	56	57, 38, 38, 72	65
V-2226-5	C-3058-12*	58	53, 45, 56, 63	34
HT2Z00679	Al ₂ O ₃	43	51, 51, 53, 59	31
HT2Z00690	Al ₂ O ₃	42	47, 52, 51, 47	21
HT2Z00678	Al ₂ O ₃	43	50, 53, 54, 59	32

* Подложка SiC; V — фотолюминесценция.

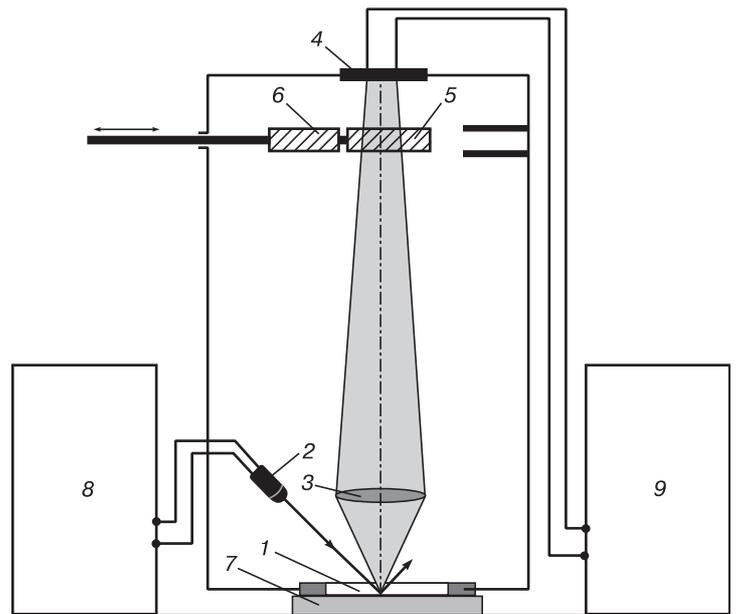


Рис. 1. Схема аппаратуры для входного контроля желтой ФЛ гетероструктур: 1 — исследуемый образец гетероструктуры; 2 — УФ-светодиод с фокусирующей системой; 3 — стеклянная линза, фокусирующая ФЛ-излучение исследуемого образца на фотодиод; 4 — кремниевый фотодиод; 5, 6 — два сменных фильтра, пропускающих ФЛ-излучение при длинах волн в диапазоне 530—550 и 340—360 нм соответственно; 7 — зеркало, расположенное за обратной стороной исследуемого образца и отражающее идущее к обратной стороне образца гетероструктуры ФЛ-излучение к линзе 3 и фотодиоду 4; 8 — система питания УФ светодиода; 9 — система, регистрирующая сигнал ФЛ-приемника 4

Fig. 1. Instrument for Input Control of PL Heterostructures: (1) Test Heterostructure Specimen, (2) UV LED with Focusing System, (3) Glass Lens Focusing PL Radiation of Sample to Photocell, (4) Silicon Photocell, (5) and (6) Two Changeable Filters Transmitting PL Radiation, (7) Mirror at the Back Side of the Test Specimen for Reflecting PL Radiation Emitted Towards the Back Side of the Heterostructure Specimen to Lens 3 and Photocell 4, (8) UV LED Power Unit and (9) System Detecting Signal of PL Receiver 4

лее быстрого перемещения каретка с пластиной останавливается примерно на 100 мс (за это время реализуется режим измерения тока фотодиода, при котором достигается сигнал, соответствующий сигналу измерения ФЛ при стационарных условиях).

На рис. 3 (см. третью стр. обложки) приведены «карты» желтой ФЛ для двух образцов, выращенных на подложках сапфира и карбида кремния. Измерения проведены в 2500 точках.

Из рис. 3 видно, что для образца гетероструктуры на сапфировой подложке сигнал ФЛ в центре достаточно однородный и по величине меньше, чем сигнал на краю пластины. Вместе с тем для образца, выращенного на подложке карбида кремния, повышенная величина сигнала ФЛ наблюдается в левой половине образца (базовый срез находится внизу рис. 3, а).

Заключение

Разработано два вида аппаратуры для входного контроля гетероструктур AlGaIn/GaN/SiC и AlGaIn/GaN/Al₂O₃. Проведены измерения «желтой» ФЛ гетероструктур, выращенных на указанных подложках. В дальнейшем предполагается сопоставлять величину и однородность «желтой» ФЛ с технологией роста

гетероструктур и с параметрами СВЧ-транзисторов, изготовленных на гетероструктурах с различными подложками.

Библиографический список

1. Suski, T. Mechanism of yellow luminescence in GaN / T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczyński, I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, S. Porowski, T. D. Moustakas // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, N 15. – С. 2188–2190.
2. Kikkawa, T. High performance and high reliability AlGaIn/GaN HEMTs / T. Kikkawa, K. Makiyama, T. Ohki, M. Kanamura, K. Imanishi, N. Hara, K. Joshin // *Phys. status solidi (a)*. – 2009. – V. 206, Iss. 6, P. 1135–1144. DOI: 10.1002/pssa.200880983
3. Jessen, G. H. Ohmic contact characterization of AlGaIn/GaN device layers with spatially localized LEEN spectroscopy / G. H. Jessen, B. D. White, S. T. Bradley, P. E. Smith, L. J. Brillson, J. E. van Nostrand, R. Fitch, G. D. Via, J. K. Gillespie, R. W. Dettmer, J. S. Sewell // *Solid-State Electronics*. – 2002. – V. 46, Iss. 9. – P. 1427–1431. DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00075-8

Статья поступила в редакцию 28 мая 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 146–148.

Control of Yellow Photoluminescence in AlGaIn/GaN Heterostructures

Nadezhda B. Gladysheva¹; Vadim V. Gruzdov¹ — Cand. Sci (Econ.), Professor, Director General; Mikhail E. Gusev¹ — electronics engineer; Yurii V. Kolkovskii^{1,2} — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Deputy Director General for Research; Yulii A. Kontsevoi^{1,2} — Dr. Sci. (Eng.), Professor (kontsevov@pulsarnpp.ru); Evgenii F. Pevtsov² — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor (pevtsov@mirea.ru).

¹JSC «S&PE «Pulsar»,
27 Okruzhnoi proezd, Moscow 105187, Russia

²Moscow Technological University (MIREA)
78 Vernadsky Ave., Moscow 119454, Russia

Abstract. Photoluminescence with the peak corresponding to yellow light in the visible spectrum (the so-called yellow luminescence) is generated by deep levels in the buffer GaN layer of the heterostructures and depends on heterostructure growth conditions. In turn, the deep levels affect the resistivity of the ohmic contacts of RF transistors based on these heterostructures. This determines the reliability of GaN HF transistor operation. Two types of instruments have been developed for controlling photoluminescence with the peak in the yellow spectral region for characterizing the quality of AlGaIn/GaN/SiC and AlGaIn/GaN/Al₂O₃ heterostructures. One of them provides for rapid control of yellow photoluminescence and the other allows mapping

of photoluminescence across the heterostructure area. Examples of photoluminescence maps for experimental structures grown on different substrates have been given.

Keywords: yellow photoluminescence of AlGaIn/GaN heterostructures, rapid photoluminescence control, photoluminescence mapping, AlGaIn/GaN/SiC and AlGaIn/GaN/Al₂O₃ heterostructures.

References

1. Suski T., Perlin P., Teisseyre H., Leszczyński M., Grzegory I., Jun J., Boćkowski M., Porowski S., Moustakas T. D. Mechanism of yellow luminescence in GaN. *Appl. Phys. Lett.* 1995, vol. 67, no. 15, pp. 2188–2190.
2. Kikkawa T., Makiyama K., Ohki T., Kanamura M., Imanishi K., Hara N., Joshin K. High performance and high reliability AlGaIn/GaN HEMTs. *Phys. Status Solidi (a)*. 2009, vol. 206, no. 6, pp. 1135–1144. DOI: 10.1002/pssa.200880983
3. Jessen G. H., White B. D., Bradley S. T., Smith P. E., Brillson L. J., van Nostrand J. E., Fitch R., Via G. D., Gillespie J. K., Dettmer R. W., Sewell J. S. Ohmic contact characterization of AlGaIn/GaN device layers with spatially localized LEEN spectroscopy. *Solid-State Electronics*. 2002, vol. 46, no. 9, pp. 1427–1431. DOI: 10.1016/S0038-1101(02)00075-8.

Received May 28, 2015

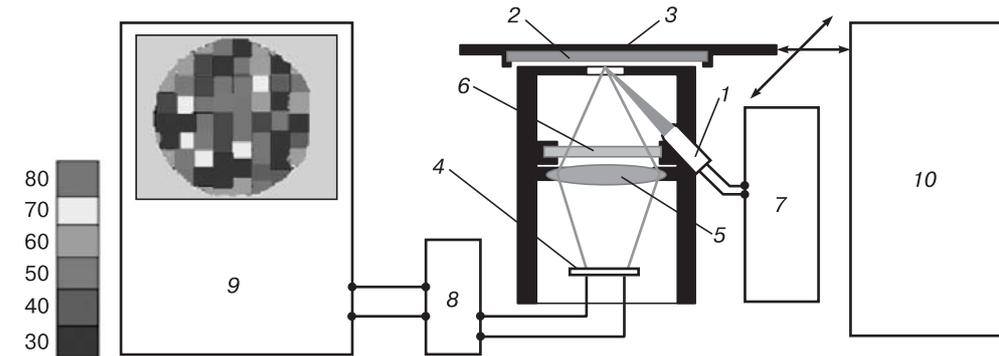


Рис. 2. Блок-схема аппаратуры для построения «карт» желтой фотолюминесценции гетероструктур AlGaIn/GaN:

1 — УФ-светодиод; 2 — исследуемая пластина с гетероструктурой AlGaIn/GaN; 3 — зеркало; 4 — кремниевый фотодиод; 5 — стеклянная линза; 6 — светофильтр, выделяющий диапазон длин волн, соответствующий «желтой» ФЛ; 7 — блок питания УФ-светодиода; 8 — усилитель тока фотодиода; 9 — компьютер; 10 — блок X–Y-сканирования

Fig. 2. Unit Diagram of Instrument for Mapping of Photoluminescence of AlGaIn/GaN Heterostructures: (1) UV LED, (2) Test Plate with AlGaIn/GaN Heterostructure, (3) Mirror, (4) Silicon Photocell, (5) Glass Lens, (6) Filter Separating Wavelengths Corresponding to Yellow PL, (7) UV LED Power Unit, (8) Photocell Current Amplifier, (9) PC and (10) X–Y Scanning Unit

КУЗНЕЦОВ ГЕННАДИЙ ДМИТРИЕВИЧ (к 75-летию со дня рождения)

21 апреля 2015 г. исполнилось 75 лет со дня рождения и более 50 лет практической, научной и педагогической деятельности широко известного специалиста в области физики и технологии тонких пленок, профессора, доктора технических наук, академика РАЕН Геннадия Дмитриевича Кузнецова.

Геннадий Дмитриевич Кузнецов в 1963 г. окончил с красным дипломом Московский институт стали и сплавов (МИСиС). С 1963 по 1970 г. он работал на предприятиях среднего машиностроения СССР. В 1967 г. Г. Д. Кузнецов защитил кандидатскую диссертацию в области разработки новых ионно-плазменных процессов формирования высокотемпературных покрытий со специальными свойствами.

В 1970 г. Геннадий Дмитриевич перешел на работу в МИСиС на факультет полупроводниковых материалов и приборов на кафедру «Физическая химия и технология полупроводниковых материалов и особо чистых металлов», которой руководили профессор А. Н. Крестовников, а затем профессор В. В. Крапухин.

В МИСиС Г. Д. Кузнецов энергично взялся за организацию научного и учебно-методического направления подготовки специалистов в области исследования и использования эффектов, возникающих в твердом теле и тонкопленочных гетерокомпозициях при низкоэнергетическом ионном и электронном взаимодействиях, а также при плазмохимических процессах формирования гетероструктур. В учебно-методической работе значительное внимание Г. Д. Кузнецов уделил атомно-молекулярным процессам получения микро- и наноразмерных гетероструктур. Под его руководством была создана научная и специализированная лаборатория по вакуум-плазменным процессам в технологии микро- и nanoиндустрии.

В 1983 г. Г. Д. Кузнецов защитил докторскую диссертацию по ионно-плазменным процессам получения гетероструктур для устройств преобразования энергии и информации; в 1986 г. ему присвоено звание профессора. Все годы работы в МИСиС Г. Д. Кузнецов уделял внимание подбору и созданию профессиональной работоспособной группы по возглавляемой им научной и учебно-методической тематике.



В 1986 г. Геннадий Дмитриевич избран деканом факультета полупроводниковых материалов и приборов. За время работы в деканате, являясь членом секции по материаловедению и технологии полупроводниковых материалов учебно-методического объединения вузов России, он укрепил авторитет факультета в области учебно-методической работы по подготовке специалистов-материаловедов и технологов, проведя первое заседание в секции в МИСиС с представителями более чем 30 вузов страны. По инициативе и при непосредственном участии профессора Г. Д. Кузнецова в МИСиС с 1994 г. открыта подготовка специалистов по многоуровневой системе с созданием новых учебных планов и программ для

бакалавров и магистров по специализации «Процессы микро- и нанотехнологий».

С 1990 по 1998 г. Г. Д. Кузнецов успешно возглавлял созданную на факультете полупроводниковых материалов и приборов кафедру «Микротехнология компонентов электронной техники», основной задачей которой была подготовка бакалавров, магистров и инженеров по физике и технологии тонких пленок полупроводников, металлов и диэлектриков для микроэлектроники. За эти же годы было выпущено более 150 специалистов.

За время работы в университете Г. Д. Кузнецовым создана научно-педагогическая школа в области физики и эллионной технологии тонкопленочных устройств преобразования энергии. В рамках созданного научного направления под руководством профессора Г. Д. Кузнецова подготовлено 3 доктора и 16 кандидатов наук, 26 магистров, включая магистров из Союза Мьянма, более 40 бакалавров, свыше 80 инженеров. Опубликовано более 300 научных работ, в соавторстве изданы 3 монографии и учебник по технологии материалов электронной техники, 18 учебно-методических пособий.

Научная деятельность Геннадия Дмитриевича в настоящее время направлена на теоретическое и экспериментальное обоснование возможности использования ионных процессов для создания микро- и наноразмерных гетероструктур и устройств на основе твердых растворов карбида кремния для экстремальной электроники.

Г. Д. Кузнецов является членом двух специализированных ученых советов по защите кандидатских

и докторских диссертаций, членом секции РАН по прямому преобразованию энергии, членом секции по нанотехнологии и микросистемной технике научно-методического совета по автоматике и электронике, членом редколлегии журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники», ведущим экспертом Центра энергоэффективности НИТУ «МИСиС».

За значительный вклад в развитие науки и методического обеспечения подготовки специалистов Г. Д. Кузнецов неоднократно отмечен грамотами и знаками Министерства образования и науки Российской Федерации; является почетным работником высшего профессионального образования России.

Руководство НИТУ «МИСиС», ИНМиН и редколлегия журнала «Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники» поздравляют профессора Геннадия Дмитриевича Кузнецова с юбилеем и желают ему здоровья и дальнейших творческих успехов

К 80-летию СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ЛЕОНИДА МИХАЙЛОВИЧА ЛЕТЮКА (1935–2007 гг.)

3 мая 2015 г. видному ученому, крупному специалисту в области материаловедения и технологии ферритовых материалов, доктору технических наук, профессору Леониду Михайловичу Летюку исполнилось бы 80 лет.

Леонид Михайлович родился 3 мая 1935 г. В 1963 г. окончил физико-химический факультет Московского института стали и сплавов (МИСиС).

По окончании МИСиС Леонид Михайлович с 1961 по 1964 г. работал инженером, а затем старшим инженером во ВНИИ твердых сплавов (г. Москва). В 1964 г. Л. М. Летюк поступает в МИСиС в аспирантуру к профессору Б. Е. Левину. В то время в МИСиС как раз начал формироваться коллектив специалистов, чьи научные интересы были прикованы



к активно развивающемуся классу новых магнитных материалов — ферритам. Именно этим коллективом позже была создана единственная в вузах СССР учебная специализация по подготовке специалистов для ферритовой отрасли. Специализация была не только единственной, но и уникальной, так как позволяла будущим инженерам получить комплекс знаний по основам магнетизма твердых тел, технологии и материаловедению ферритов, а также устройству и принципам работы приборов на базе этих материалов.

В 1967 г. Л. М. Летюк защитил кандидатскую диссертацию, а в 1977 г. — докторскую. В 1980 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

С 1980 по 1982 г. Леонид Михайлович возглавлял физико-химический факультет МИСиС, а с 1982 по 1987 г. — факультет полупроводниковых материалов и приборов. В 1984 г. проф. Л. М. Летюк был избран заведующим кафедрой физической химии и технологии полупроводниковых материалов и особо чистых металлов (ныне кафедра технологии материалов

электроники), которой он заведовал по 1998 г.

В 1987 г. проф. Л. М. Летюку была присуждена Государственная премия за работу «Разработка принципов легирования магнитотвердых ферритов, создание на их основе новых высокоэнергетических бескобальтовых оксидных магнитов, организация их массового автоматизированного производства и внедрение в народное хозяйство», а в 1995 г. присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации». В 1997 г. Л. М. Летюк был избран действительным членом Академии минерального сырья и ресурсов.

Леонид Михайлович по праву считается одним из создателей в СССР научной школы в

области материаловедения и технологии оксидных магнетиков — ферритов. Возглавляемое этой школой научное направление связано с исследованием механизмов формирования кристаллической структуры и микроструктуры ферритов различных структурных классов, изучением характера влияния на проявление этих механизмов изоморфных замещений, легирования, предыстории исходных компонентов, различного рода физических и технологических воздействий с последующим установлением коррелятивных связей «реальная кристаллическая структура и микроструктура — свойства — технология» и определением основных путей использования этих связей в управлении технологией производства оксидных изделий магнитоэлектроники.

Значительный вклад Л. М. Летюк внес в разработку ресурсосберегающих и малоотходных технологий (переработка отходов ферритового производства, утилизация оксида железа из отработанных травильных растворов металлургических производств путем

использования новых катионных флокулянтов и нестехиометрических полиэлектrolитных комплексов, создание новых составов ферритовых материалов и связующих веществ для управления реологическими свойствами ферритовых порошков).

По результатам проведенных исследований Л. М. Летюком опубликовано пять монографий, более 250 статей, получено порядка 60 авторских свидетельств и патентов. В соавторстве опубликованы шесть учебников по технологии производства материалов магнитоэлектроники и физике магнитных явлений в твердых телах, а также более 15 учебных пособий.

Под руководством Л. М. Летюка защищены 4 докторские и порядка 40 кандидатских диссертаций.

Леонид Михайлович успешно сочетал научно-исследовательскую и преподавательскую работу с научно-организационной. Он входил в состав секции по постоянным магнитам при Научном совете РАН по проблеме «Магнетизм», являлся руководителем

межведомственного научного семинара «Проблемы технологии материалов магнитоэлектроники», членом редколлегии журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники». В рамках созданного им Научно-исследовательского центра материаловедения ферритов, научным руководителем которого он бессменно являлся, решались проблемы по научному направлению «Физика магнитных явлений, разработка магнитных материалов и технологий их производства».

Ученики проф. Л. М. Летюка стали главными инженерами предприятий (О. Ф. Вережак), заведующими кафедрами (д. т. н. В. Г. Андреев, д. ф.-м. н. В. Г. Костишин), проректорами вузов (д. т. н. М. Н. Шипко), крупными бизнесменами (к. т. н. А. В. Гончар), руководителями крупнейших производств России (к. ф.-м. н. И. Г. Кудряшкин). Многие из них активно продолжают развивать научные направления, заложенные своим учителем проф. Л. М. Летюком

*Коллектив кафедры технологии материалов электроники
Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС»,
коллеги по научной работе, друзья, ученики*

К 100-летию СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ВСЕВОЛОДА ВАЛЕРЬЕВИЧА КРАПУХИНА (1915—2009 гг.)

«Инженер от Бога! Свидетель становления всех технологий... Великолепный организатор... Человек, знающий, что и когда надо делать», — так говорили о профессоре Всеволоде Валерьевиче Крапучине его коллеги по работе, друзья.

Родился В. В. Крапучин в 1915 г. в Калуге, в семье врача. В старших классах он посещал секцию дирижаблестроения в кружке «Осоавиахим» под руководством К. Э. Циолковского. После окончания школы В. В. Крапучин поступил в техникум по строительству дорог и мостов, который закончил в 1933 г.

Свою трудовую деятельность В. В. Крапучин начал в проектной организации в Москве, проектирующей мосты на пересечении канала Волга—Москва с шоссейными дорогами. Ему поручили выполнение сложных расчетов конструкций тоннеля под каналом на Волоколамском шоссе. Консультантом проектных работ был профессор генерал-майор В. М. Келдыш, отец будущего президента АН СССР.

В 1935 г. В. В. Крапучин поступил в Московский институт стали, где проучился 3 года. Как сына ре-



прессированного отца его переводят в 1938 г. в Минцветметзолото, который он закончил с отличием в 1940 г. и был оставлен на работу в должности младшего научного сотрудника.

В качестве темы дипломной работы его научный руководитель член-корреспондент АН СССР Д. М. Чижииков предложил создать проект цеха получения сверхчистого цинка методом ректификации. Такой проект в стране выполнялся впервые.

С началом Великой Отечественной войны и эвакуацией института Всеволод Валерьевич вышел на работу в должности начальника смены рафинировочного цеха Чимкентского свинцового завода.

Захват немцами юга страны, где располагался завод, выпускающий чистый цинк, определил дефицит в таком металле. Строить в Сибири электролитный завод было невозможно из-за дефицита электроэнергии. Тогда вспомнили о процессе ректификации, не требующем большого расхода электроэнергии.

На Чимкентский завод пришла правительственная телеграмма министра цветной металлургии

П. Ф. Ломако о срочном откомандировании В. В. Крапухина в Сибирь, на Беловский цинковый завод. Ему поручили проектировать, строить и пустить цех ректификации. В декабре 1943 г. Завод рапортовал о получении первой партии высокочистого цинка, с маркой «экстра». Уральский патронный завод прислал телеграмму с высокой оценкой качества металла.

После войны, в 1946 г., устав от однообразия заводской работы, В. В. Крапухин попросился в Москву продолжать научную деятельность. Он пришел на родную кафедру, где ему посоветовали поступить в аспирантуру. По стечению обстоятельств его перевели на кафедру печей. За год с небольшим Всеволод Валерьевич подготовился к досрочной защите диссертации. После защиты он остался работать в институте доцентом, продолжая преподавательскую деятельность, перестроил курс по металлургическим печам, больше внимания уделяя электропечам как наиболее перспективным.

На этом этапе В. В. Крапухин стал сотрудничать с доцентом кафедры электротехники Г. Н. Зайченко. Электропечи необходимо было обеспечить электропитанием. На Московском заводе твердых сплавов совместными усилиями добились ликвидации выхода бракованных изделий и значительной экономии электроэнергии. Модернизировали несколько видов электропечей, за что получили премию от Министерства цветной металлургии. А накопленный им опыт работы нашел отражение в изданном учебнике по металлургическим печам.

На кафедру обратился представитель Минобороны с просьбой определить, почему на северных складах у солдатских сапог отскакивают подошвы, прибитые латунными гвоздями. На кафедре эту работу поручили В. В. Крапухину. Проанализировав существующий процесс термообработки в камерных печах, он убедился, что латунная проволока местами остается хрупкой на морозе. Поставил эксперимент по термообработке проволоки в протяжных печах, уменьшив время обработки с десятков часов до 1 мин. На заводах страны внедрили новую технологию, продолжительность обработки резко сократилась, а подошвы у сапог больше не отскакивали.

В 1956 г. вышло постановление правительства о создании проблемных лабораторий при институтах. По инициативе проф. Н. Н. Сироты и проф. Н. Н. Мурача в Министерстве цветной металлургии была создана первая среди вузов лаборатория по технологии получения чистых металлов и полупроводниковых материалов. Всеволода Валерьевича назначили заведующим лабораторией.

К работе в лаборатории активно привлекали студентов-старшекурсников. Но тут выявилась потребность их специальной подготовки в области полупроводников. Сначала сотрудники лаборатории участвовали в переподготовке студентов-металлургов,

потом получили разрешение Минобразования набрать целевую группу ПМ (полупроводниковая металлургия) и готовить ее с первого курса. Когда в 1962 г. правительство решило создать факультет полупроводниковых материалов и приборов в МИСиС, вся лаборатория В. В. Крапухина и учебная группа ПМ вошли в состав факультета, став одной из его основ с наработанным опытом и готовым учебным планом.

В 1962 г. В. В. Крапухин переходит работать на кафедру производства чистых металлов и полупроводниковых материалов, заведовал которой член-корреспондент АН СССР проф. А. И. Беляев.

В 1967 г. Всеволод Валерьевич защитил докторскую диссертацию, в которой он обобщил результаты работ по получению чистых металлов и полупроводников.

После защиты В. В. Крапухина назначили проректором по строительству нового корпуса МИСиС. В это же время началась его долгая, более чем 15-летняя работа заведующим кафедрой.

Тесная связь с промышленностью завершилась созданием филиала кафедры во ВНИИМЭТ (г. Калуга), где он организовал и лично вел целевой прием на кафедру выпускников школ г. Калуги. Иногда до 40 % набора групп составляли калужане.

Среди ряда направлений работы филиала сформировалась, в частности, тематика исследований по экологии процессов получения полупроводниковых материалов. Это направление В. В. Крапухин поднял на необходимый инженерный уровень, был поставлен курс, написано учебное пособие, выпущено около десятка дипломников.

В. В. Крапухин создал ряд новых учебных курсов. Его учебник «Теория процессов получения материалов электроники» выдержал два издания, выпущено много методических пособий. Всеволод Валерьевич воспитал и подготовил более 50 кандидатов и несколько докторов наук.

Следует отметить, что профессор В. В. Крапухин учился всю свою жизнь. С присущей ему энергией В. В. Крапухин в последние годы жизни возглавил два абсолютно новых направления полупроводниковой технологии: получение приборных структур на непланарных (цилиндрических) подложках и синтез углеродно-композитных наноструктурных слоев с фуллереноподобным строением.

Многие из учеников проф. В. В. Крапухина достигли больших высот и продолжают активно работать на благо родного МИСиС. Так, проф. Л. В. Кожитов 15 лет проработал проректором по научной работе НИТУ «МИСиС», 10 лет заведовал кафедрой технологии материалов электроники. Активно помогают Л. В. Кожитову «покорять тайны нанотехнологий и наноматериалов» ученики Всеволода Валерьевича — доктор техн. наук, доцент В. В. Козлов и канд. техн. наук, старший научный сотрудник Д. Г. Муратов.

Дело В. В. Крапухина продолжается.

*Ректорат НИТУ «МИСиС», Институт нанотехнологий и новых материалов»,
кафедра технологии материалов электроники, коллеги, друзья, ученики*