

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ

ЭЛЕКТРОННОЙ

ТЕХНИКИ

4'14

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»)

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: 119119, г. Москва,
Ленинский просп., д. 4, МИСиС.
Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misic@inbox.ru.

Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС», г. Москва,
тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 12.05.2015.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 4610. Бумага офсетная.
Печ. л. 9,0. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован
Федеральной службой по надзору в сфере
связи, информационных технологий и массо-
вых коммуникаций (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. Шемерова
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

Акчурин 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-кор. 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. Укр 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-кор. 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-кор. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Университет Бристоля, 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

4'14

**Founders:**

National University of Science
and Technology «MISiS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2014, vol. 17, no. 4**

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

Address of correspondence:

National University of Science
and Technology «MISiS»,
119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4.
Tel./fax: +7(495)638–45–31,
e-mail: met.misis@inbox.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 №4(68), 2014

Х Конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения,
технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе
(«Кремний-2014»), Иркутск, 7—12 июля, 2014

А. В. Некрасов, А. В. Наумов Перспективы рынка поликристаллического кремния	233
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ	
В. А. Гавва, А. В. Гусев, Т. В. Котерева Диагностика примесного состава высокочистого моносилана по результатам анализа контрольного монокристалла кремния	240
М. А. Гоник, A. Cröll, A. Wagner Распределение Ge в слитке сплава $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ при выращивании кристалла из тонкого слоя расплава	246
С. Н. Нагорных, В. И. Павленков, Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, Д. С. Королев, А. Н. Шушунов, А. И. Бобров, Д. А. Павлов, Е. И. Шек Распределение центров дислокационной люминесценции D1 в кремнии, подвергнутом имплантации ионов Si^+ , и модель фотолюминесценции	252
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ	
Н. А. Вerezуб, А. И. Простомолотов, В. С. Бердников, В. А. Винокуров Расчетно-экспериментальное исследование влияния тепловых процессов на форму фронта кристаллизации гептадекана и галлия в модели метода Чохральского	257
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ	
К. Б. Тыныштыкбаев, В. Б. Глазман, Д. А. Муратов, Б. А. Рахметов, Н. С. Токмолдин, С. Ж. Токмолдин Высокоэффективные пористые кремниевые фотоэлектроды	268
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	
Р. И. Баталов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин, Д. В. Лебедев, А. А. Бухараев, А. Л. Степанов Синтез пористого кремния с наночастицами серебра методом низкоэнергетической ионной имплантации	278
Н. В. Латухина, А. С. Рогожин, С. Сайед, В. И. Чепурнов Фоточувствительные гетероструктуры на основе пористого нанокристаллического кремния	284
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
А. А. Паньков Пироэлектромагнитные эффекты композита феррит/титанат бария	290
Решение X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний–2014»)	297
Список статей, опубликованных в 2014 г.	299

Фото на обложке — поверхность гетероструктуры SiC/Si, образованной на текстурированной
поверхности кремния с порами (вид сбоку)
(предоставлено авторами статьи «Фоточувствительные гетероструктуры
на основе пористого нанокристаллического кремния» Н. В. Латухиной, А. С. Рогожиным, С. Сайед, В. И. Чепурновым)

CONTENTS, 4(68), 2014

A. V. Naumov, A. V. Nekrasov

Prospects of the Polysilicon Market 233—239

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

V. A. Gavva, A. V. Gusev, T. V. Kotereva

Diagnostics of Impurity Composition of High-Pure Monosilane by Results of the Analysis
of a Test Silicon Single Crystal 240—245

M. Gonik, A. Cröll, A. Ch. Wagner

Ge Distribution in $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ Alloy Ingot Grown from Thin Melt Layer 246—251

**S. N. Nagornyykh, V. I. Pavlenkov, D. I. Tetelbaum, A. N. Mikhailov, A. I. Belov,
D. S. Korolev, A. N. Shushunov, A. I. Bobrov, D. A. Pavlov, E. I. Shek**

Distribution of D1 Dislocation Luminescence Centers in Si^+ -Implanted Silicon
and the Photoluminescence Model 252—256

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

N. A. Verezub, A. I. Prostomolotov, V. S. Berdnikov, V. A. Vinokurov

Numerical and Experimental Study of the Influence of Thermal Processes on the Shape
of Solidification Front in Czochralski Model for Heptadecane and Gallium 257—267

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

**K. B. Tyshyntykbaev, V. B. Glazman, D. A. Muratov, B. A. Rakhmetov,
N. S. Tokmoldin, S. Zh. Tokmoldin**

Porous Silicon Based High Efficiency Photoelectrodes 268—277

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

**R. I. Batalov, V. F. Valeev, V. V. Vorobev, Yu. N. Osin, D. V. Lebedev,
A. Ak. Bukharaev, A. L. Stepanov**

Synthesis of Porous Silicon with Silver Nanoparticles by Low-Energy Ion Implantation 278—283

N. V. Latukhina, A. S. Rogozhin, S. Ak. Saed, V. I. Chepurnov

Photosensitive Heterostructures on the Basis of Nanocrystal Porous Silicon 284—289

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

A. A. Pan'kov

Pyro- and Electromagnetic Effects in Ferrite/Barium Titanate Composite 290—296

**Decision of X Conference on Critical Issues of Physics, Materials, Technology
and Diagnostics of Silicon, Nanosized Structures and Silicon-Based Devices
(Sillicon 2014).....**

297—298

List of articles published in 2014 299—300

УДК 621.315.592

ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2014 г. А. В. Некрасов, А. В. Наумов

ОАО «НПП КВАНТ»

3-я Мытищинская ул., д. 16, Москва, 129626, Россия

Исследован баланс «спрос—предложение» на полупроводниковый поликристаллический кремний (поликремний) и дана попытка прогноза развития рынка до 2018 г. Приведена оценка состояния солнечной энергетики и мирового производства поликремния на 2014 г. В настоящее время признано, что мощность предприятий по производству поликремния в мире превышает спрос на него, но единой точки зрения на то, каким будет потребление в ближайшие годы и когда перепроизводство будет «исчерпано», нет. Сегодня доминируют крупные производители, которые производят поликремний с низкой себестоимостью. Первые 10 производителей — Hemlock, REC, OCI, Wacker, GCL, TBEA XinJiang Silicon, LDK, Daqo New Energy, Tokuyama и SunEdison (бывш. MEMC) — имеют суммарную мощность производства ~250 тыс. т поликремния. Есть также область неопределенности, в которой находятся порядка 80–90 производителей с разной степенью готовности производства, различной достигнутой эффективностью и производительностью. Дано описание современного рынка поликремния, включая технологические оценки, возможности поставки, производственные затраты, тенденции использования, а также оценку и перспективу до 2018 г. Рассмотрены три возможных сценария, выбранных таким образом, чтобы очертить область наиболее вероятных вариантов развития. Установлено, что при отсутствии замедления экономики высока вероятность решения проблемы перепроизводства поликремния за счет растущего потребления, и спрос на новые мощности по производству поликремния вернется в ближайшие 3–4 года.

Ключевые слова: солнечная энергетика, поликремний, перепроизводство, Сименс-метод, спрос, предложение, баланс, цены и ценообразование.

Большая часть области применения технического (металлургического) кремния в мире (почти 80 %) — это лигатура при производстве специальных сталей (электротехнических, жаростойких) и различных сплавов цветных металлов. Кремний также находит применение в виде карбида кремния в производстве абразивных и твердосплавных изделий. В последние десятилетия в химической промышленности получили развитие технологии производства силиконовых кремний-органических материалов, применяемых в производстве пластмасс, лакокрасочной продукции, смазок и т. п. Оборудование для современных электронных и оптоэлектронных технологий, а также для солнечных электростанций более чем на 90 % базируется на полупроводниковом кремнии. Солнечная энергетика, невзирая на проблемы мировой экономики, продолжает бурно развиваться. В 2014 г., по предварительным оценкам, во всем мире было подключено к сети 40–50 ГВт генерирующих мощностей на базе солнечных батарей. Ниже представлена работа, которая является продолжением работ [1–4] и посвящена попытке прогноза развития рынка поликристаллического кремния (поликремния) в период 2015–2018 гг. Также рассмотрены тенденции развития производства поликремния в мире, согласно

International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV)–2012 [5].

Металлургический кремний

В последние годы объем мирового производства технического (металлургического) кремния составил около 2260 тыс. т/год. Первое место среди производителей металлургического кремния занял Китай, доля которого на рынке — 55 %, за ним следуют Америка — 20 % и Западная Европа — 17 %. Основным потребителем металлургического кремния является производство алюминиевых сплавов (47 %), на втором месте находится химическая промышленность (41 %), в основном производство силиконов (рис. 1). На электронную промышленность и солнечную энергетику приходится ~12–15 % мирового производства металлургического кремния, используемого в качестве сырья (~340 тыс. т/год).

Промышленные технологии получения поликремния

Металлургический кремний (Si_{MC}) имеет значительный объем примесей: как правило, в пределах 1–2 %. В нем, в частности, присутствуют металлы (железо, титан, медь, хром), легкие элементы (углерод, кислород и азот), а также легирующие примеси (фосфор и бор). Для получения поликрем-

Наумов Аркадий Валерьевич — старший научный сотрудник, e-mail: naumov_arkadii@mail.ru; **Некрасов Анатолий Валентинович** — генеральный директор, кандидат экономических наук, e-mail: info@npp-kvant.ru

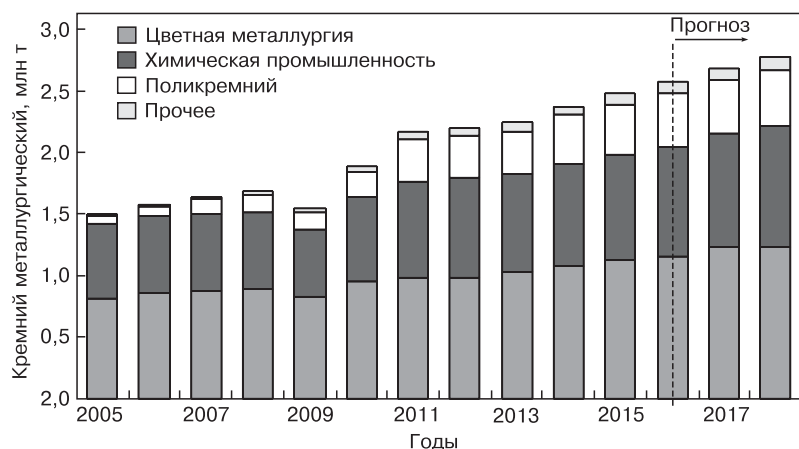
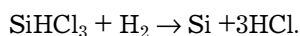


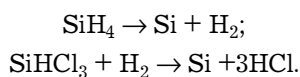
Рис. 1. Динамика и прогноз производства металлургического кремния по секторам применения
Fig. 1. Dynamics and forecast of production of metallurgical silicon for applications sectors

ния, качество которого соответствует требованиям, предъявляемым к применению в электронной и фотоэлектрической промышленности (электронного или «солнечного» качества), необходим процесс его глубокой очистки. Схемы реакторов для промышленного получения поликремния представлены на рис. 2:

– Сименс–реактор водородного восстановления SiHCl_3 (**ТХС**) либо пиролиза SiH_4 (**МС**). Далее обозначается как Сименс–ТХС или Сименс–МС соответственно. Поликремний осаждается на затравочные прутки:



– Реактор разложения МС, либо водородного восстановления ТХС в «кипящем» слое (**КС**). Далее обозначается как КС–МС или КС–ТХС соответственно. Поликремний получается в виде гранул:



В свою очередь, метод Сименс–ТХС подразделяется на 2 разновидности: Сименс–DC и Сименс–НС. Выходящая из реактора парогазовая смесь содержит

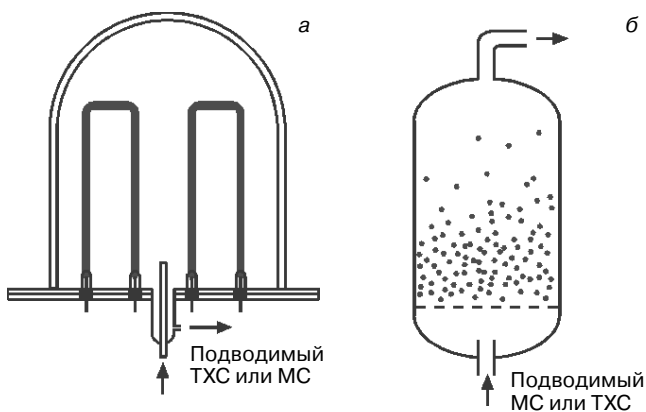
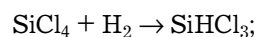


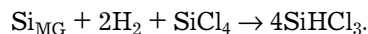
Рис. 2. Промышленные типы реакторов для получения поликремния:
а — Сименс–реактор; б — реактор разложения МС
Fig. 2. Industrial types of reactors for polysilicon:
(a) Siemens reactor; (b) decomposition reactor MS

в больших количествах непрореагировавший H_2 , ТХС, тетрахлорид (SiCl_4), HCl , полисиланхлориды. Это связано с тем, что только 20–25 % кремния из ТХС осаждается на затравочных стрежнях за один цикл, при этом в реакции участвует ~10 % подаваемого в реактор H_2 . Отводимые из реактора продукты процесса водородного восстановления необходимо регенерировать в процессах конденсации и разделения смеси ($\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$). Реализуются два подхода к работе со значительными количествами SiCl_4 , попутно образующимся после водородного восстановления ТХС (на 1 кг поликремния образуется ~12,5 кг SiCl_4) [6, 7]:

– конверсия избыточного SiCl_4 в ТХС в специальных реакторах–конвертерах (так называемый метод Сименс–DC):



– подача оборотного SiCl_4 в реактор исходного синтеза ТХС (так называемый метод Сименс–НС):



Реакция была впервые исследована в 1905 г. немецкими химиками О. Ruff и С. Albert [8], но промышленное освоение этого процесса произошло в последнее десятилетие, что стало весьма значимым фактором в развитии технологии, так как за счет снижения концентрации HCl в продуктах реакции оказалось возможным снижение энергозатрат и повышение экологической безопасности.

Существует разновидность метода Сименс–ТХС, которую использует компания Hemlock (США). В реактор осаждения подается дихлорсилан (SiH_2Cl_2), что позволяет снизить температуру осаждения и уровень вносимых загрязнений [7].

Сравнительный анализ технологий и перспективы их развития

На рис. 3 (см. вторую стр. обложки) представлена доля различных технологий в общем объеме производства поликремния на рынке по состоянию на 2012–2013 гг. Из рис. 3 (см. вторую стр. обложки) видно, что доминирующим является метод Сименс–ТХС (в обеих разновидностях), за ним со значительным отрывом следует метод КС–МС [3, 6–10].

На рис. 4 приведены усредненные данные по состоянию за 2011 г. первичных затрат на производство 1 кг поликремния различными технологиями (сырье, электрическая энергия, труд, но без учета накладных расходов, амортизации, % за кредиты и пр.) для условного завода мощностью 6500 т/год. Наиболее эффективной является технология КС–МС, хотя, учитывая ее малую распространенность, многие эксперты выражают сомнения в достоверности подобных оценок. В настоящее время, по-видимому,

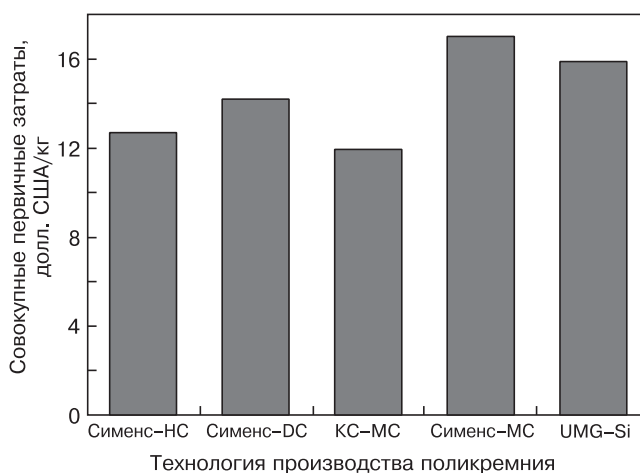


Рис. 4. Первичные затраты на производство 1 кг поликремния по различным технологиям для условного завода мощностью 6500 т/год по данным 2011 г.

Fig. 4. Primary production cost of 1 kg of polysilicon with different technologies for conditional 6500 ton/year capacity plant according to the 2011

общий уровень всех затрат снизился еще больше [6, 8, 11—13].

Следует подчеркнуть, что полная себестоимость производства 1 кг поликремния с учетом накладных расходов, амортизации, выплаты процентов за кредиты (при их использовании) может отличаться от картины, приведенной на рис. 4, и будет зависеть от конкретной ситуации производителя. Так, например, учет выплат процентов за кредит и амортизацию приводит к тому, что себестоимость поликремния по технологии Сименс-НС станет выше, чем по технологии Сименс-DC для производителя, взявшего кредит для приобретения более капиталоемкого оборудования Сименс-НС. Поэтому те или иные публикуемые цифры себестоимости следует анализировать очень аккуратно.

Учитывая заявленную производителями высокую эффективность технологии КС-МС, эксперты International Technology Roadmap for Photovoltaic

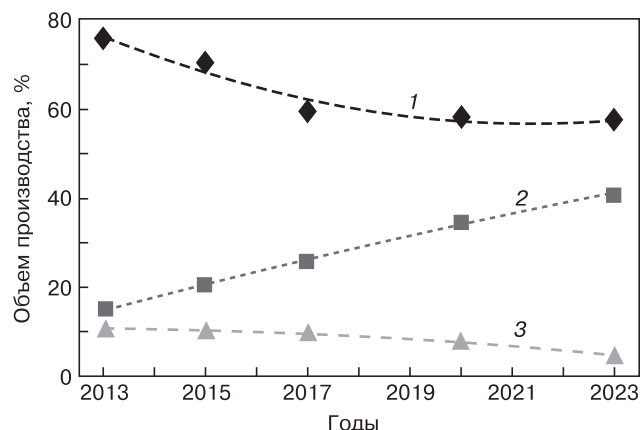


Рис. 5. Динамики изменения объемов производства поликремния до 2023 г. различными методами [5]:

1 — Сименс-ТХС-процесс; 2 — КС-МС-процесс; 3 — прочие методы

Fig. 5. Dynamics of production of polysilicon to 2023 in various ways [5]:

(1) Siemens TCS process; (2) CS-MS process; (3) Other Methods

(ITRPV)—2012 [5, 14] ожидают, что доля КС-МС-процесса к 2023 г. вырастет до 40 % в общем объеме производства, а доля Сименс-ТХС-процесса (в обеих разновидностях) снизится до 55 % (рис. 5). Необходимо отметить, что пока гранулированный поликремний, полученный методом КС-МС, содержит больше загрязняющих примесей (в первую очередь из-за развитой поверхности), и его используют только для «солнечных» применений, причем загрузка комплектуется сочетанием материала Сименс-стержней и КС-гранул.

Объемы производства и основные компании-производители

В 2013 г. производство поликремния достигло объема 228 тыс. т (из них 199,5 тыс. т — поликремний для «солнечной» энергетики, 28,5 тыс. т — для электроники). При этом почти 200 тыс. т составила продукция первой десятки компаний-производителей (рис. 6, см. вторую стр. обложки): ОСИ (Южная Корея), Wacker (Германия), Hemlock (США), GCL (Китай), REC (Норвегия—США), TBEA (Китай), Tokuyama (Япония), SunEdison (бывшая MEMC Electronic Materials, США) и DAQO (Китай). Следует отметить, что, начиная с 2012 г., внутри первой пятерки многолетних лидеров произошли изменения: крупнейшей компанией мира, наряду с традиционным лидером Wacker, стала сравнительно новая китайская компания GCL-Poly, следом идет также относительно новая корейская компания ОСИ, а многолетний лидер Hemlock (США) занял четвертое место. Также произошли изменения в ряду наиболее эффективных производителей (см. рис. 10, вторая стр. обложки): многолетние лидеры эффективности Wacker и Hemlock покинули первые места. Правда, следует учесть, что эти компании, а также японские Tokuyama и Mitsubishi — основные производители более затратного поликремния «электронного» качества.

Производство поликремния в 2014 г. по различным предварительным оценкам составило от 230 до 265 тыс. т.

Обзор ведущих стран-производителей

Объем производства в Китае в течение 2013 г. достиг ~68,4 тыс. т, что составляет 30 % объема производства всемирного рынка. Китай также ввозит поликремний, импортируя порядка 65 тыс. т, в основном для фотоэлектрической промышленности, так как Китай производит 79 % всех кремниевых солнечных модулей в мире (рис. 7, см. вторую стр. обложки). Вместе с тем в 2012—2013 гг. в Китае многие производители поликремния сократили объемы производства, остановили производство или обанкротились. Это объясняется прежде всего большим количеством избыточных проектов, которые начали реализовываться в 2008—2009 гг., а также

некоторым сохраняющимся разрывом эффективности производства на отдельных производствах поликремния в Китае по сравнению с уровнем технологий «старых производителей» США, Германии и других стран. Этот разрыв сокращается благодаря развитию в стране технологий рекуперации отходящих из реактора газов, построению производства с низким уровнем энергопотребления.

В США поликремний производят три компании: Hemlock Semiconductor Group, SunEdison (MEMC Electronics) and Renewable Energy Corp. Суммарный объем производства поликремния этими компаниями в 2013 г. составил 59,2 тыс. т.

В странах Европы Германия, основная страна–производитель, изготовила 43,32 тыс. т, при этом основной вклад в производство внесла компания Wacker Chemie.

Значительная доля в поставках поликремния приходится также на Южную Корею, которая ежегодно производит ~47,8 тыс. т. Среди корейских компаний–производителей лидирующее положение занимает компания OCI (бывшая DC Chemical).

Наконец, кроме Китая и Южной Кореи, ведущей страной–производителем в Азии является Япония. Поликремний в Японии производят четыре компании: Tokuyama, Mitsubishi, OSAKA Titanium Technologies и M. SETEK [8–10, 12, 15, 16].

Прогноз на среднесрочную перспективу (2015–2018 гг.)

В настоящее время мощности предприятий по производству поликремния превышают спрос на него, но что это за мощности и, главное, какая динамика изменения этих мощностей — единой точки зрения на эти вопросы нет. Большинство аналитиков считают, что существующие мощности используются на ~45–50 %. Однако, несмотря на существующий избыток мощностей, в печати появляются сообщения о новых или расширении действующих производств поликремния (таблица).

Чтобы понять, что движет инвесторами, необходимо оценить баланс спроса и предложения на поликремний в мире на ближайшие 5 лет.

В работах [3, 7, 11, 12, 15, 16] была оценена мощность всех действующих производителей по состоянию на 2013–2014 гг., которая составила 280 тыс. т, а мощность всех заявленных с 2008 г. проектов (в том числе несостоявшихся, не доведенных до конца, обанкротившихся и пр.) — 400–500 тыс. т. В качестве примера различия взглядов можно привести прогноз 2011 г. пяти аналитических агентств на изменение общемировых мощностей производ-

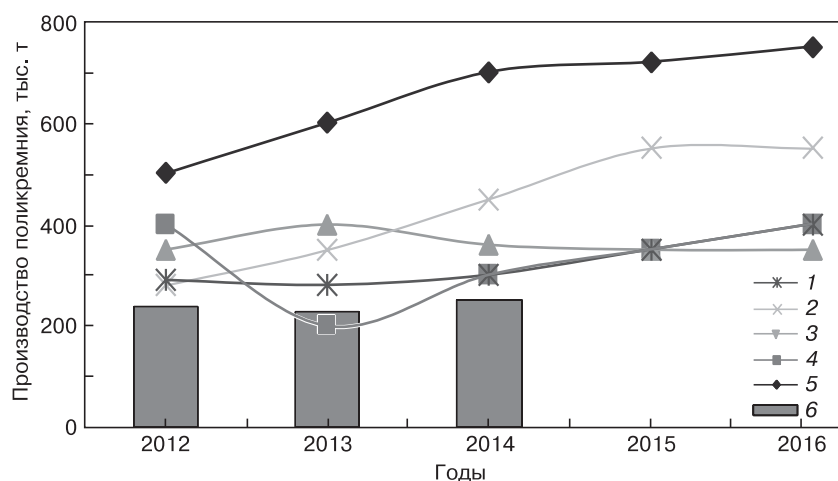


Рис. 8. Прогноз 2011 г. пяти различных агентств по динамике изменения мощностей производства поликремния в 2012–2016 гг. (1–5) и фактическое изменение объемов производства (6):

1 — SiTech GmbH; 2 — Bernreuter research; 3 — IHS; 4 — Photon Consulting; 5 — GTM Research; 6 — фактический объем производства

Fig. 8. 2011 forecast of five different agencies for dynamics of polysilicon production capacity in 2012–2016 (1–5) and actual change in production (6):

(1) SiTech GmbH; (2) Bernreuter research; (3) IHS; (4) Photon Consulting; (5) GTM Research; (6) Actual

ства поликремния до 2016 г. и фактическую динамику (рис. 8).

Производственные мощности, согласно данным компании GTM Research (США), в 2012 г. должны были составить ~500 тыс. т и расти в дальнейшем. Этот прогноз явно превышает оценки мощности, проведенные консультационной фирмой Photon Consulting (Германия) — 400 тыс. т, а также исследовательскими компаниями IHS (США), Bernreuther Research и SiTech GmbH (Германия) ~ 300–350 тыс. т. По-видимому, результаты исследования GTM не критично учитывают ранее заявленные мощности как фактически достигнутые (в то время как период 2011–2013 гг. привел к тому, что многие компании прекращают функционирование, а остальные не могут приступить к выполнению запланированных мероприятий). Цифры Bernreuter Research, Sitech GmbH и компании IHS представляются более реалистичными, но отличаются между собой по прогнозам дальнейшего поведения рынка до 2016 г. (см. рис. 8).

Для выполнения самостоятельного прогноза необходима информация по двум ключевым параметрам: мировая общая достигнутая в отрасли мощность производства поликремния и уровень спроса на него.

Для оценки уровня спроса воспользуемся прогнозом EPIA [7], составленным для двух сценариев:

- «политически стимулированного» сценария, или сценария ускоренного развития солнечной энергетики, продиктованного политическими соображениями («ускоренный» сценарий);

- «умеренного» сценария, для которого темпы государственной поддержки отрасли, характерные для периода 2000–2010 гг., сокращаются (рис. 9).

В соответствии с расчетами, выполненными в работах [1, 3, 11], прогнозируемая доля технологий на

Новые проекты производства поликремния (неполный перечень)
 [New polysilicon production projects (non-exhaustive list)]

Название проекта/компании	Страна	Проектная мощность, тыс. т	Год завершения проекта	Технология	Примечание
Quatar Solar Technologies	Катар	45	2013 (I этап)	Сименс	Перенесен
Cosmos Petroleum&Mining	Малайзия	25	2016	Сименс-НС	—
IDEA Polysilicon	Саудовская Аравия	20	2014 (I этап)	Сименс	—
Uz-Kor Silicon	Узбекистан	17	2016	—	—
Silicor Materials	США	16	—	UMG Si — очистка расплава алюминием	—
Polysilicon Technology Company	Саудовская Аравия	12	2017	—	—
Hanwha Chemical Corp.	Ю. Корея	10	2013	Сименс	Перенесен
Samsung Fine Chemicals&MEMC	Ю. Корея	10	2013	Сименс	Перенесен
Lanco Solar Holding	Индия	1,5	2016	Сименс	—
Lancaster Group	Казахстан	—	—	—	—

UMG — высокочистый металлургический кремний.

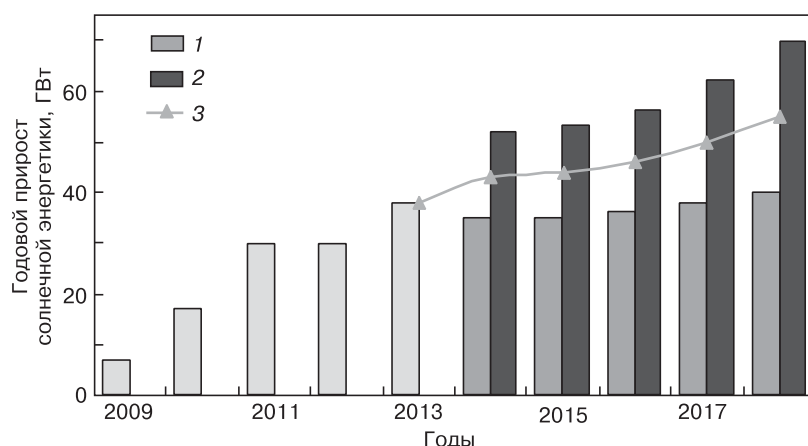


Рис. 9. Прогноз развития солнечной энергетики по «политически стимулированному» и «умеренному» сценариям EPIA:

1 — инерционный сценарий; 2 — оптимистический; 3 — усредненный
 Fig. 9. Forecast of solar energy development for a «politically stimulated» and «moderate» scenarios of EPIA:
 (1) inertial scenario; (2) optimistic; (3) average

основе пластин кремния на рынке составит в 2018 г. 92 %. (Динамика снижения удельных норм расхода поликремния на получение 1 Вт солнечного модуля взята из работы [16].)

Ситуация по производителям поликремния по состоянию на конец 2014 г. сложилась следующая [17, 18]:

— **крупные состоявшиеся производители**, которые производят в настоящее время с высокой эффективностью весь потребляемый в мире поликремний. Первые по объему производства 5 производителей (Hemlock, REC, OCI, Wacker и GCL) имеют суммарные мощности ~200 тыс. т поликремния и себестоимость производства 15—20 долл. США/кг. У первых 10 производителей суммарная мощность производства приближается к 280 тыс. т поликремния, что достаточно для производства 50 ГВт солнечных моду-

лей. Предельная себестоимость в этом ряду составляет ~25 долл. США/кг. А 90 % всех действующих производителей укладываются в себестоимость 30 долл. США/кг, и их мощностей достаточно для производства >56 ГВт;

— **«серая» область неопределенности**, в которой находятся ~80—90 производителей, в различной степени готовности производства, различной достигнутой эффективности и производительности. Получить достоверную информацию об их намерениях не представляется возможным, так как часть из них находится на консервации или в стадии банкротства, а оставшиеся зачастую сами не представляют своих реальных возможностей и выжидают.

На рис. 10 (см. вторую стр. обложки) и 11 эта гипотетическая мощность обозначена как область «все призраки».

Рассмотрим три сценария развития, выбранных таким образом, чтобы очертить область наиболее вероятных вариантов развития. При описании различных сценариев изменения суммарной мощности производства были использованы следующие термины.

1. Сценарий мощности «Все действующие игроки» предполагает присутствие всех существующих активных производителей при условии, что достигнутая ими по состоянию на 2014 г. мощность будет оставаться неизменной в течение последующих лет. (см. рис. 11, кривая 1).

2. Сценарий «Большая десятка» — Hemlock, REC, OCI, Wacker, GCL, TBEA, LDK, Daqo-New Energy, Tokuyama и SunEdison (MEMC). Этот сценарий

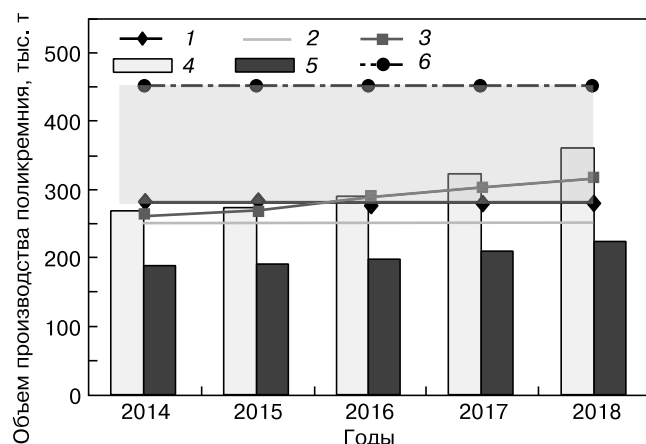


Рис. 11. Общий прогноз мощности производства по 3 сценариям (1–3) и прогноз спроса на период 2015–2018 гг. (4–6):

1 — сценарий 1 — «Все игроки»; 2 — сценарий 2 — «Топ-10»; 3 — сценарий 3 — смешанный; 4 — спрос оптимистический; 5 — спрос умеренный; 6 — «все призраки» металлургического кремния по секторам применения

Fig. 11. Total production capacity forecast (3 scenarios (1–3)) and demand forecast for the 2015–2018 period (4–6):

(1) Scenario 1 — «All players»; (2) Scenario 2 — «Top-10»; (3) Scenario 3 — Mixed; (4) optimistic demand; (5) moderate demand; (6) all phantoms

не учитывает возможность появления дополнительных количеств поликремния в рассматриваемый период от «новых» производителей (см. рис. 11, кривая 2).

3. Сценарий «Большая десятка Плюс», предлагаемый авторами, рассматривает развитие в соответствии со сценарием «Большая десятка» с поступлением дополнительных 40 тыс. т продукции, произведенной другими «новыми» игроками (см. рис. 11, кривая 3).

Перечисленные 3 сценария очерчивают область «наиболее вероятных вариантов развития событий». На рис. 11 представлены общий прогноз мощности производства поликремния (кривые 1–3), область неопределенности (6) и общий прогноз спроса (столбчатые диаграммы 4, 5) по ЕРІА.

При рассмотрении сценария «Все игроки» «оптимистичный» спрос уже в 2015 г. превысит предложение, но «пессимистичный» спрос будет удовлетворяться весь рассматриваемый период. С другой стороны, сценарий «Топ-10» удовлетворит спрос («умеренный») до 2018 г., но перестанет удовлетворять спрос «оптимистичный» уже в текущем году. По-видимому, вероятность развития ситуации в соответствии с этими сценариями достаточно невысока.

При реалистическом сценарии уровень спроса на поликремний, вероятно, будет располагаться между средним значением двух сценариев спроса на основании данных ЕРІА (столбчатой диаграммы), а уровень предложения, видимо, будет близок к «смешанному» — «Топ-10 Плюс». Напомним, что это означает появление дополнительных 40 тыс. т поликремния на рынке к 2018 г. от «новых» мощностей. В этом случае практическое соответствие спроса предложению на поликремний произойдет уже в 2016 или 2017 г. Подобными соображениями, видимо, объясняется по-

явление новых проектов производства поликремния: производители и инвесторы видят, что существующее перепроизводство достаточно скоро с высокой вероятностью будет «исчерпано».

При сценарии «Топ-10 Плюс» до 2016–2017 гг. сегодняшняя низкая неравновесная цена на поликремний будет оставаться практически неизменной или слабо расти до более равновесного уровня. В 2016 г. уровень спроса приблизится к уровню мощности, а цена будет демонстрировать тенденцию к росту. Заметим, что при сценарии «Топ-10 Плюс» цена на поликремний после 2015 г. может демонстрировать тенденцию к повышению, что обусловлено предусмотренным данным сценарием большим равновесием между спросом и предложением.

В среднесрочной перспективе формирование цены, вероятно, будет определяться крупными игроками, а «спотовая» (разовая) цена, в зависимости от степени сближения между уровнем производства и спросом, будет располагаться в пределах 20–25 долл. США/кг.

Заключение

При отсутствии макроэкономического замедления мировой экономики высока вероятность того, что перепроизводство поликремния будет ликвидировано растущим потреблением и потребность в новых мощностях по производству поликремния вернется в ближайшие 3–4 года. Следует отметить, что в Российской Федерации (после закрытия проекта НИТОЛа и Роснано в Усолье-Сибирском) отсутствует производство поликремния. В свете низких мировых цен на поликремний (в 2014 г. средние цены составляли ~25 долл. США/кг, в 2015 г. — ~15 долл. США/кг) перспективы организации его в России в рамках существующей парадигмы развития Сименс-метода кажутся экономически неоправданными. Учитывая прогнозы ITRPV-2012, возможно, следует вспомнить задел, созданный в 80–90-х годах прошлого века отечественными разработчиками (ОАО ВНИИЭСХ, ИТ СО РАН, НПП КВАНТ и др.) как основу для отечественного способа получения поликремния из моносилана (КС-МС) в качестве альтернативы Сименс-процессу. Следует отметить, что точность предложенных прогнозов, по-видимому, невелика и составляет ~20 %. Однако общие закономерности и перспективы отмечены достаточно точно, что имеет непосредственное значение для планирования развития производства поликремния в России.

Библиографический список

1. Наумов, А. В. О сырьевых ограничениях развития солнечной энергетики в 2012–2020 гг. / А. В. Наумов, С. И. Плеханов // IX Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний-2012»). — СПб, 2012. — С. 120–121.
2. Наумов, А. В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья в 2006–2010 гг. / А. В. Наумов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2006. — № 2. — С. 29–35.

3. Наумов, А. В. Еще раз о развитии солнечной энергетики и рынке кремниевого сырья в 2007—2010 гг. / А. В. Наумов // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2007. – № 1. – С. 15—20.

4. Наумов, А. В. О перепроизводстве поликристаллического кремния (или когда окончится «поликремниевый Апокалипсис»?) / А. В. Наумов, С. И. Плеханов // Цветная металлургия. – 2013. – № 6. – С. 70—76.

5. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) – Results, 2012 // www.semi.org

6. Пархоменко, Ю. Н. Поликристаллический кремний — технологические проблемы и перспективы / Ю. Н. Пархоменко // Материалы V Междунар. конф. и IV Школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам материаловедения, технологии и диагностики кремния и приборов на его основе («Кремний–2008»). – Черноголовка, 2008. – С. 71.

7. Критская, Т. В. Некоторые аспекты современной технологии полупроводникового кремния / Т. В. Критская, Л. Я. Шварцман // X Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний–2014»). – Иркутск, 2013. – С. 43.

8. Андрианов, О. Кремнийорганические соединения / О. Андрианов // <http://www.ximicat.com/ebook.php?file=andrianov1955.djvu&page=16>

9. Global polysilicon market on course for 15% increase // http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/global-polysilicon-market-on-course-for-15-increase_100014966/

10. Ramp-up Delays to Stabilize Polysilicon Price // <http://www.bernreuter.com/en/shop/polysilicon-market-reports/2014-edition/report-details.html>

11. Falling PV prices sees a reduction in global renewable investment // <http://www.solar-uk.net/article/79176-Falling-PV-prices-sees-a-reduction-in-global-renewable-investment>

12. Liu, T. When Will Global PV Supply and Demand / T. Liu // SEMI China // <http://www.pvgroup.org/node/2766>

13. «EPIA_Global_Market_Outlook_for_Photovoltaics_2014–2018» // <http://www.epia.org/>

14. «Can PV technology change before 2015?» // http://www.pv-tech.org/guest_blog/can_pv_technology_change_before_2015

15. Презентация «REC Silicon ASA», 2013 // <http://www.recsilicon.com>

16. Polysilicon demand outpacing silicon per-watt reduction strategies // http://www.pv-tech.org/news/polysilicon_demand_outpacing_silicon_per_watt_reduction_strategies

17. Wacker benefiting from polysilicon demand boom // http://www.pv-tech.org/news/wacker_benefiting_from_polysilicon_demand_boom

18. Bernreuter, J. Who is Who in Solar polysilicon / J. Bernreuter // www.bernreuter.com/reports/23556

Статья поступила в редакцию 28 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 233–239.

Prospects of the Polysilicon Market

Arkady Valerievich Naumov — Senior Researcher (naumov_arkadii@mail.ru); **Anatoly Valentinovich Nekrasov** — General Director, Cand. Sci. (Econ.) (info@npp-kvant.ru)

JSC NPP KVANT,

16 3-ya Mytishchinskaya, Moscow 129626, Russia

Abstract. In this article the balance of polysilicon «supply–demand» has been investigated and an attempt of its forecast through 2018 is made. An assessment of the condition of the solar power industry and world production of polysilicon for 2014 is given. Now it is recognized that the capacities of polysilicon producers worldwide exceed the demand but what will be consumption the next years and when overproduction «will be settled» — there is no concerned point of view. Large vendors who make polysilicon with low manufacturing cost are dominating. The first top 10 vendors — Hemlock, REC, OCI, Wacker, GCL, TBEA XinJiang Silicon, LDK, Daqo New Energy, Tokuyama and SunEdison (ex–MEMC) — have a total production capacity of about 250 KMT. There is also an area of uncertainty in which there are about 80—90 producers with various degree of readiness of production, various reached efficiency and productivity. The description of today's global polysilicon market is given, including technology assessments, supply capabilities, manufacturing costs, and silicon utilization trends, as well as pricing and supply–demand outlook through 2018. We considered 3 potential scenarios so that to outline area of the most probable development options. It is established that, in the absence of macroeconomic delay of world economy, the probability is high that overproduction of polysilicon will be offset by the growing consumption and demand for new polysilicon production capacities will return in the next 3—4 years.

Key words: photovoltaic, polysilicon, oversupply, Siemens method, balance, supply, demand, cost and pricing.

References

1. Naumov A. V., Plekhanov S. I. O syr'evykh ogranicheniyakh razvitiya solnechnoi energetiki v 2012—2020 gg. [About raw restrictions of development of solar power in 2012—2020]. IX *Mezhdunarodnaya Konferentsiya po aktual'nykh problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanorazmernykh struktur i priborov na ego osnove* («Silicon–2012»). St–Peterburg, 2012. P. 120—121. (In Russ.)

2. Naumov A. V. The production of PV–cells and the market of silicon raw materials in 2006—2010. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2006, no. 2, pp. 29—35. (In Russ.)

3. Naumov A. V. Once again about development of solar power and the market of polysilicon in 2007—2010. *Izvestiya vuzov. Mate-*

rialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 1, pp. 15—20. (In Russ.)

4. Naumov A. V., Plekhanov S. I. Once again about overproduction of polysilicon (or when will «the polysilicon Apocalypse» terminate?). *Tsvetnaya metallurgiya*. 2013, no. 6, pp. 70—76. (In Russ.)

5. International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) – Results, 2012 // www.semi.org

6. Parkhomenko Y. V. Polikristallicheskiy kremnii — tekhnologicheskie problemy i perspektivy [Polycrystalline silicon — technological problems and prospects]. *Materialy V Mezhdunarodnoi konferentsii i IV shkoly molodykh uchenykh i spetsialistov po aktual'nykh problemam materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya i priborov na ego osnove* («Kremnii–2008»). Chernogolovka, 2008. P. 71. (In Russ.)

7. Kritskaya T. V., Shvartzman L. Y. Nekotorye aspekty sovremennoi tekhnologii poluprovodnikovogo kremniya [Some aspects of semiconductor silicon technology]. X *Mezhdunarodnaya Konferentsiya po aktual'nykh problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanorazmernykh struktur i priborov na ego osnove* («Silicon–2014»). Irkutsk, 2014. P. 43. (In Russ.)

8. Andrianov O. Kremniorganicheskie soedineniya. <http://www.ximicat.com/ebook.php?file=andrianov1955.djvu&page=16>

9. Global polysilicon market on course for 15% increase // http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/global-polysilicon-market-on-course-for-15-increase_100014966/

10. Ramp-up Delays to Stabilize Polysilicon Price // www.bernreuter.com/en/shop/polysilicon-market-reports/2014-edition/report-details.html

11. «Global PV Module Pricing Stabilizes As Some Suppliers Return to Profit» // <http://www.solar-international.net/article/77843-Global-PV-Module-Pricing-Stabilizes-As-Some-Suppliers-Return-to-Profit.php>

12. Toby Liu. When Will Global PV Supply and Demand // SEMI China // <http://www.pvgroup.org/node/2766>

13. «EPIA_Global_Market_Outlook_for_Photovoltaics_2014–2018» // <http://www.epia.org/>

14. «Can PV technology change before 2015?» // http://www.pv-tech.org/guest_blog/can_pv_technology_change_before_2015

15. REC Silicon ASA. Presentation, 2013. <http://www.recsilicon.com>

16. Polysilicon demand outpacing silicon per-watt reduction strategies // http://www.pv-tech.org/news/polysilicon_demand_outpacing_silicon_per_watt_reduction_strategies

17. Wacker benefiting from polysilicon demand boom // http://www.pv-tech.org/news/wacker_benefiting_from_polysilicon_demand_boom

18. Bernreuter J. Who is Who in Solar polysilicon. <http://www.bernreuter.com/reports/23556>

Received August 28, 2014

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 240–245.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-240-245

УДК 546.05:546.06

ДИАГНОСТИКА ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА КОНТРОЛЬНОГО МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

© 2014 г. В. А. Гавва^{1,2}, А. В. Гусев^{1,2}, Т. В. Котерева¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
ул. Тропинина, д. 49, Нижний Новгород, 603950, Россия

²Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,

просп. Гагарина, д. 23, Нижний Новгород, 603950, Россия

Введение

Силановая технология широко применяется для получения полупроводникового кремния высокой степени чистоты [1, 2]. Наиболее важными примесями в кремнии являются элементы III и V групп Периодической системы, содержание которых определяет его электрофизические параметры — тип проводимости и удельное электросопротивление. Большое влияние на качество монокристаллов полупроводникового кремния оказывает содержание в нем примеси углерода. Углерод не является электроактивной примесью, но его повышенное содержание приводит к возникновению структурных дефектов в монокристаллах. Содержание углерода в полупро-

водниковом кремнии электронного качества не должно превышать 100 ppb, а концентрация электрически активных примесей, таких как бор, мышьяк, фосфор и другие должно быть меньше 1 ppb [3]. Характеристики полупроводникового кремния обусловлены в основном содержанием этих примесей в моносилане. Поэтому необходим контроль его примесного состава.

Для определения содержания примесей в моносилане применяют ИК-спектроскопию, газовую хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, но пределы обнаружения этих методов недостаточны для анализа высокочистого моносилана [4, 5]. Известен тестовый метод характеристики SiH_4 и других кремнийсодержащих прекурсоров, основанный на

Элементы III и V групп Периодической системы и углерод являются одними из наиболее важных примесей в кремнии. Предложена методика оценки содержания примесей углерода, бора, фосфора и мышьяка в высокочистом моносилане. Методика включает получение поликристаллического кремния по реакции гетерогенного разложения моносилана, выращивание контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки, анализ монокристаллических образцов методом ИК-спектроскопии. Концентрация примесей в исходном поликристалле рассчитана с использованием результатов определения их содержания в контрольных образцах монокристаллов, данных о значении коэффициентов распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость», координаты образца по длине слитка. Значения эффективного коэффициента распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость» для конкретных условий выращивания оценены из уравнения Бартон—Прима—Слихтера.

Приведены результаты анализа контрольных образцов кремния природного изотопного состава и обогащенного изотопом ^{28}Si , полученных из проб моносилана с различным содержанием примесей. Установлено, что результаты ИК-спектроскопического исследования примесного состава по контрольному монокристаллу согласуются с данными о концентрации, полученными методом хроматографии. Концентрация примесей III, V групп в моносилане составила $4 \cdot 10^{-9}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ % (ат.), углерода — $2 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). Погрешность определения методом ИК-спектроскопии примеси углерода не превышала 15 %, бора и фосфора — 20 %. Показано, что верхняя граница диапазона содержания углерода в моносилане с помощью предложенной методики ограничивается его пределом растворимости в кремнии, нижняя — пределом обнаружения метода ИК-спектроскопии и возможным фоновым загрязнением.

Ключевые слова: моносилан, поликристаллический кремний, монокристаллы, ИК-спектроскопия, примеси.

Гавва Владимир Александрович^{1,2} — ведущий научный сотрудник, канд. хим. наук, e-mail: gavva@ihps.nnov.ru; Гусев Анатолий Владимирович^{1,2} — зав. лабораторией, доктор хим. наук, e-mail: gusev@ihps.nnov.ru; Котерева Татьяна Владимировна¹ — старший научный сотрудник, канд. хим. наук, e-mail: kotereva@ihps.nnov.ru

осаждении эпитаксиальных слоев кремния и измерении их электрофизических параметров для оценки содержания электроактивных примесей [3]. Но этот метод не позволяет провести их идентификацию, не учитывает эффекта компенсации примесей и не дает информации о концентрации углерода. Химическую чистоту моносилана можно охарактеризовать примесным составом осажденного из него поликристалла кремния, однако непосредственное определение углерода и электроактивных примесей в нем затруднено из-за отсутствия надежных и чувствительных методов анализа. Цель работы — разработка методики диагностики примесного состава SiH_4 по результатам анализа содержания примесей в контрольном монокристалле, выращенном из поликристаллического образца.

Образцы и методы исследования

Концентрацию углерода и элементов III и V групп Периодической системы в монокристаллическом кремнии с высокой чувствительностью можно определить с использованием метода абсорбционной ИК-спектроскопии. По результатам анализа монокристалла рассчитывают содержание примесей в исходном поликристалле. Анализ контрольных образцов кремния малой массы, полученных из отобранной пробы моносилана, позволяет экономично расходовать сырье, оперативно вносить изменения в технологический процесс, при необходимости применения дополнительные стадии очистки.

Методика анализа примесного состава, включает следующие этапы:

- получение поликристаллического кремния по реакции гетерогенного разложения моносилана;
- выращивание контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки одним проходом расплавленной зоны;
- изготовление образцов кремния для анализа в виде плоскопараллельных пластин, вырезанных из разных частей по длине кристалла;
- анализ монокристаллических образцов методом ИК-спектроскопии;
- расчет концентрации примесей в исходном поликристалле по результатам анализа контрольного монокристалла.

Образец поликристаллического кремния получали путем термического разложения моносилана в металлическом реакторе с охлаждаемыми стенками. Осаждение поликристаллического кремния происходило на поверхности подложки кремния в виде стержня диаметром 4—5 мм, нагреваемой электрическим током до температуры 800 °С. Стержень предварительно взвешивали и анализировали методом ИК-спектроскопии. Процесс разложения проводили при давлении 0,105 МПа (абс.). Полученные поликристаллы представляли собой цилиндры диаметром ~10 мм и массой порядка 20 г. В работе использовали

образцы силана и кремния с природным изотопным составом, а также изотопно-обогащенные образцы с содержанием основного изотопа ^{28}Si более 99,99 % [6]. Особенности определения примесей методом ИК-спектроскопии в изотопно-обогащенном кремнии описаны в предыдущих работах авторов [7, 8].

Поликристалл извлекали из реактора, взвешивали и выращивали из него монокристалл методом бестигельной зонной плавки. Дополнительную обработку поверхности поликристалла перед выращиванием не проводили. Контрольный монокристалл выращивали в потоке высокочистого аргона (ТУ 6–21–12–94) с содержанием примесей углеродородов $< 1 \cdot 10^{-6}$ % (об.). Скорость роста составляла 2 мм/мин. Монокристаллы выращивали в кристаллографическом направлении (100) или (111). Из разных частей по длине монокристаллического слитка кремния вырезали образцы для анализа в виде плоскопараллельных пластин толщиной 1—3 мм.

Спектры поглощения кремния в диапазоне 200—700 см^{-1} регистрировали с помощью Фурье-спектрометра IFS113v (Bruker), оснащенного детекторами МСТ и DTGS с окном из полиэтилена, для измерений в диапазоне 400—2000 см^{-1} использовали делитель пучка KBr, в диапазоне 250—700 см^{-1} — лавсановую пленку 3,5 мкм. Измерения при гелиевых температурах проводили с помощью криостата замкнутого цикла с оптическими окнами из KPC-5. Определение концентрации углерода и электрически активных примесей по спектрам ИК-поглощения проводили с использованием калибровочных коэффициентов для кремния [9, 10]. Погрешность определения методом ИК-спектроскопии примеси углерода не превышала 15 %, бора и фосфора — 20 %.

Концентрацию примесей в исходных поликристаллах вычисляли, используя результаты определения их содержания в контрольных образцах монокристаллов, данные о значении коэффициентов распределения примесей в системе «твердое тело — жидкость» и координате образца по длине слитка, а также уравнение Пфанна [11]:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - (1 - k_{\text{eff}}) \exp\left(-\frac{k_{\text{eff}} x}{L}\right), \quad (1)$$

где C — концентрация примеси в точке x ; C_0 — исходная концентрация примеси; k_{eff} — эффективный коэффициент распределения примеси в системе «твердое тело — жидкость»; x — координата по длине слитка; L — длина расплавленной зоны.

Значения эффективного коэффициента распределения «твердое тело — жидкость» для конкретных условий выращивания рассчитывали из уравнения Бартона—Прима—Слихтера [12]:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V\delta / D)}, \quad (2)$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения; V — скорость роста кристалла; δ — толщина диффу-

зионного слоя ($1,6D^{1/3}v^{1/6}(2\pi n)^{-1/2}$); D — коэффициент диффузии примеси в расплаве; v — кинематическая вязкость расплава кремния ($v = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$); n — скорость вращения кристалла при выращивании, рад/с).

Для расчетов использовали значения равновесных коэффициентов распределения k_0 для примесей углерода, бора, фосфора и мышьяка из работы [13]. Коэффициенты диффузии примесей в расплаве кремния взяты из работы [14]. Рассчитанные по уравнению (2) k_{eff} составили для С, В, Р и As 0,113, 0,84, 0,43 и 0,36 соответственно.

Концентрацию примесей в осажденном из моносилана поликристалле рассчитывали с учетом вклада, вносимого стержнем–подложкой, по формуле

$$C_{\text{п}}^0 = \frac{C_{\text{п}}m_{\text{п}} - C_{\text{ст}}m_{\text{ст}}}{m_{\text{п}} - m_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{п}}^0$ — концентрация примеси в осажденном из моносилана поликристалле; $C_{\text{п}}$ — концентрация примеси в поликристалле, включающем в себя стержень–подложку, рассчитанная из данных для монокристалла; $C_{\text{ст}}$ — концентрация примеси в стержне–подложке; $m_{\text{п}}$ — суммарная масса осажденного из моносилана поликристалла и стержня–подложки; $m_{\text{ст}}$ — масса стержня–подложки.

Результаты и их обсуждение

Определение содержания примесей бора, фосфора и мышьяка. В высокочистом моносилане примеси бора, фосфора и мышьяка присутствуют в основном в виде их гидридов — диборана, фосфина и арсина соответственно. Во всех исследованных образцах силана концентрации арсина и фосфина, по данным анализа методом хромато–масс-спектрометрии, не превышали $1 \cdot 10^{-6} \%$ (об.), что соответствует концентрации примесей фосфора и мышьяка в кремнии менее $5 \cdot 10^{14} \text{ ат./см}^3$. Определение примеси бора хроматографическими методами затруднено из-за высокой вероятности гидролиза борсодержащих примесей в процессе анализа.

Результаты определения концентрации бора, фосфора и мышьяка в исходном поликристалле, полученные из данных о содержании этих примесей в образцах контрольных монокристаллов, представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, содержание примесей бора и фосфора в исследованных образцах находится в диапазоне 10^{12} – 10^{14} ат./см^3 , содержание мышьяка не превышает $5 \cdot 10^{12} \text{ ат./см}^3$. Данные о содержании указанных примесей не противоречат результатам хромато–масс-спектрометрического анализа моносилана.

Распределение концентрации фосфора (рис. 1) хорошо согласуется с расчетными данными по уравнению (1). Это свидетельствует об отсутствии поступления этой примеси из материала аппаратуры в процессе выращивания контрольного кристалла.

Определение содержания примеси углерода. Анализировали образцы кремния, полученные из разных партий моносилана. Результаты определения концентрации углерода в исходных поликристаллах, рассчитанные из данных о содержании этой примеси в образцах, вырезанных из контрольных монокристаллов, представлены в табл. 2.

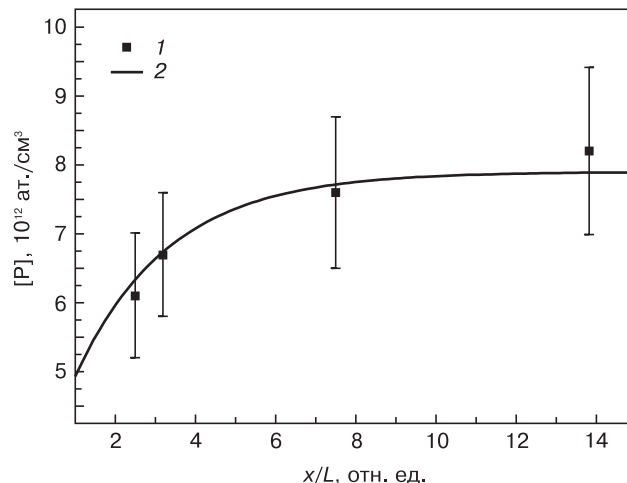


Рис. 1. Распределение концентрации примеси фосфора по длине L контрольного монокристалла кремния после одного прохода зоны:

1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по уравнению (1) $[P] = 7,9e^{12}[1 - (1 - 0,43)\exp(-0,04x)]$

Fig. 1. Phosphorus Impurity Distribution in the Length L of the Test Silicon Single Crystal after One Zone Pass:

(1) Experimental Data; (2) Calculation Using Eq. (1) $[P] = 7,9e^{12}[1 - (1 - 0,43)\exp(-0,04x)]$

Таблица 1

Результаты определения концентрации бора, фосфора и мышьяка в монокристаллическом и исходном поликристаллическом кремнии

[Data on the Concentration of Boron, Phosphorus and Arsenic in Single Crystal and Source Polycrystalline Silicon]

Но- мер кри- стал- ла	Номер образ- ца	Координата образца по длине слит- ка в длинах зоны	Концентрация примеси, 10 ¹³ ат./см ³					
			[B]	[P]	[As]	[B ₀]	[P ₀]	[As ₀]
Монокристалл						Исходный поликристалл		
1	1	3,3	13,0	12,0	<0,2	14,0	18,0	<0,3
	2	13,5	16,0	20,0	<0,2	16,0	21,0	<0,2
2*	1	2,6	0,2	0,3	<0,4	0,2	0,43	<0,5
3	1	2,5	9,8	0,61	<0,4	1,0	0,76	<0,5
	2	3,2	9,1	0,67	<0,4	9,3	0,78	<0,5
	3	13,8	11,0	0,83	<0,4	11,0	0,83	<0,4

*Здесь и далее: образец, обогащенный изотопом ²⁸Si.

*Здесь и далее: образец, обогащенный изотопом ^{28}Si .

Таблица 2

Содержание примеси углерода в образцах, вырезанных из контрольных монокристаллов, и расчетные концентрации углерода в исходных поликристаллах кремния

[Carbon Impurity Content in Specimens Cut from Test Single Crystals and Calculated Carbon Concentration in Source Polycrystalline Silicon]

Но- мер кри- стал- ла	Номер образ- ца	Координата образца по длине слит- ка в длинах зоны	Концентрация углерода, 10^{16} ат./см ³	
			Моно- кристалл	Исходный поли- кристалл
1	1	3,3	2,4	6,1
	2	13,5	4,7	5,9
2*	1	2,6	7,5	21,0
3	1	2,7	0,25	0,71
	2	13,8	0,55	0,69

В зависимости от партии моносилана содержание примеси углерода в полученных из него поликристаллах варьировалось от 10^{15} до 10^{17} ат./см³ (см. табл. 2).

Примесь углерода в моносилане присутствует преимущественно в виде углеводородов $C_1—C_4$. Содержание примесей углеводородов, по данным газовой хроматографии, в наиболее чистых образцах моносилана представлено ниже.

Примесь	Концентрация, 10^{-6} % (об.)
CH_4	<3
C_2H_4	<1
C_2H_6	<1
C_3H_6	<2
C_3H_8	<1
$i-C_4H_{10}$	<2
$n-C_4H_{10}$	<2

Суммарная концентрация основных углеродсодержащих примесей не превышает $1,5 \cdot 10^{-5}$ % (об.), что соответствует концентрации атомов углерода в кремнии менее 10^{16} ат./см³.

Проведено сопоставление содержания примеси углерода в образцах высокочистого моносилана и полученном из него поликристаллическом кремнии. Пересчет концентрации примесей углеводородов из % (об.) в % (ат.) проводили с учетом количества атомов углерода в молекулах углеводородов $C_2—C_4$. Результаты представлены в табл. 3.

Содержание примеси углерода в кремнии, полученном из высокочистого моносилана, находится на уровне $10^{-5}—10^{-6}$ % (ат.). Полученные данные не противоречат результатам газохроматографического анализа моносилана.

Определение содержания углерода по результатам анализа контрольного монокристалла кремния имеет особенности, связанные с тем, что углерод является распространенной «бытовой» примесью и на уровне менее 10^{16} ат./см³ возможно загрязнение кремния этой примесью как на стадии получения поликристалла, так и на стадии выращивания монокристалла. Особенно это актуально при получении образцов кремния малой массы. В связи с этим на стадиях осаждения поликристаллического кремния и выращивания контрольного монокристалла методом бестигельной зонной плавки особое внимание уделялось минимизации возможности поступления углерода из материала аппаратуры. В конструкции узлов оборудования не применяли углеродсодержащие материалы, проводили длительную дегазацию реактора и газовых линий с использованием безмасляных средств откачки. Фактором, указывающим на отсутствие загрязнения углеродом на стадии выращивания контрольного монокристалла, служит согласованность экспериментальных данных о распределении концентрации углерода по длине слитка с расчетными данными по уравнению (1). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на рис. 2. Из рис. 2 видно, что на уровне концентраций 10^{16} ат./см³ данные хорошо согласуются, т. е. загрязнение не наблюдается.

Особенностью поведения примеси углерода в кристаллическом кремнии является возможность образования включений карбида кремния при превышении концентрацией углерода предельной растворимости в твердой фазе. Высокое его содержание в моносилане наблюдается при анализе исходного неочищенного силана, а также хвостовых фракций, полученных при ректификации. В таких образцах часть углерода, входящего в состав выделений карбида кремния, не может быть количественно определена методом ИК-спектроскопии [15]. Это подтверждается результатами сопоставления содержания углерода в исходном силане и полученном из него кремнии (табл. 4).

Таблица 3

Содержание примеси углерода в исследованных образцах высокочистого моносилана и полученном из него поликристаллическом кремнии

[Carbon Impurity Content in High Purity Monosilane Specimens and Single Crystal Silicon Produced from Them]

Номер образца	Содержание углерода, 10^{-5} % (ат.)	
	Высокочистый силан (сумма углеводородов $C_1—C_4$)	Кремний
1	<2	1
2*	<1,5	0,5

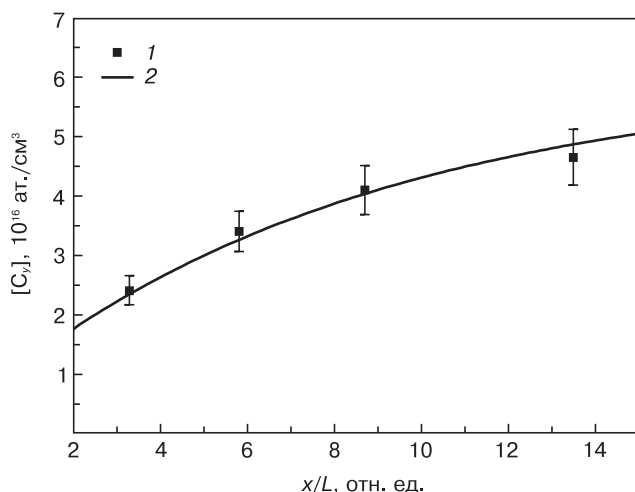


Рис. 2. Распределение примеси углерода по длине контрольного монокристалла кремния после одного прохода зоны: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по уравнению (1) $[C_v] = 6,0 \cdot 10^{16} [1 - (1 - 0,113)\exp(-0,113x)]$

Fig. 2. Carbon Impurity Distribution in the Length L of the Test Silicon Single Crystal after One Zone Pass: (1) Experimental Data; (2) Calculation Using Eq. (1) $[C_v] = 6,0 \cdot 10^{16} [1 - (1 - 0,113)\exp(-0,113x)]$

Из данных табл. 4 видно, что при содержании углерода в моносилане выше 10^{-4} % (ат.) определяемая ИК-методом концентрация углерода в кремнии существенно меньше, чем в моносилане. Это следует учитывать при анализе образцов силана с высоким содержанием углерода.

Заключение

Предложена методика, позволяющая оценить содержание примесей углерода, бора и фосфора в высокочистом моносилане по данным о распределении примесей по длине контрольного монокристалла. Исследованы образцы SiH_4 с содержанием примесей элементов III и V группы Периодической системы в диапазоне концентраций 10^{12} – 10^{15} ат./см³ ($4 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ % (ат.)) и содержанием углерода $\sim 10^{15}$ – 10^{17} ат./см³ ($2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)).

Верхняя граница диапазона содержания углерода в моносилане, определяемого с помощью данной методики, ограничена пределом растворимости примеси в твердой фазе кремния ($\sim 6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.)), нижняя — пределом обнаружения метода ИК-спектроскопии и возможным фоновым загрязнением из материала аппаратуры в процессе осаждения поликристалла и при выращивании контрольного монокристалла.

Методика использована для анализа образцов моносилана с природным изотопным составом и обогащенных изотопом ^{28}Si .

Библиографический список

- Белов, Е. П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е. П. Белов, Е. Н. Лебедев, Ю. П. Григораш, А. Н. Горюнов, И. Н. Литвиненко. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 65 с.
- Бочкарев, Э. П. Полупроводниковый поликристаллический кремний / Э. П. Бочкарев, А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1997. – № 5. – С. 20–26.

Таблица 4

Содержание углерода в исходном SiH_4 и полученном из него кремнии
[Carbon Content Source SiH_4 and Silicon Produced from It]

Образец	Содержание углерода, % (ат.)		$C_{\text{Si}}/C_{\text{SiH}_4}$
	в силане (сумма углеводородов C_1 – C_4)	в кремнии, определенное методом ИК-спектроскопии	
1	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,06
2	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,13
3	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,66
4	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,88
5	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	1,00

3. Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркий, И. В. Салли. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.

4. Крылов, В. А. Хромато-масс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты / В. А. Крылов, А. Ю. Созин, В. А. Зорин, В. Г. Березкин, В. А. Крылов // Масс-спектрометрия. – 2008. – Т. 6, № 4. – С. 225–233.

5. Сеников, П. Г. Примеси в моносилане, синтезированном различными методами / П. Г. Сеников, А. П. Котков, С. А. Адамчик, Н. Д. Гришнова, Л. А. Чупров, С. К. Игнатов // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 4. – С. 415–420.

6. Гусев, А. В. Выращивание монокристаллов стабильных изотопов кремния / А. В. Гусев, В. А. Гавва, Е. А. Козырев // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 8. – С. 366–369.

7. Sennikov, P. G. Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopic enriched silicon 28 Si, 29 Si and 30 Si / P. G. Sennikov, T. V. Kotereva, A. G. Kurganov, B. A. Andreev, H. Niemann, D. Schiel, V. V. Emtsev, H.-J. Pohl // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 3. – С. 320–326.

8. Kotereva, T. V. Isotopic effects in the infrared absorption spectra of electrically active impurities in silicon 28, 29, and 30 with high isotopic enrichment / T. V. Kotereva, A. V. Gusev, V. A. Gavva, E. A. Kozzyrev // Russian Microelectronics. – 2013. – Т. 42, № 8. – С. 453–457.

9. ASTM F 1630–00. Standard Test Method for Low Temperature FT-IR Analysis of Single Crystal Silicon for III–V Impurities. – P. 1–7 / <http://www.astm.org/DATABASE.CART/WITHDRAWN/F1630.htm>. DOI: 10.1520/F1630–00

10. ASTM F 1391–93. Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption. – P. 515–519 / <http://www.astm.org/Standards/F1391.htm>. DOI: 10.1520/F1391–93R00

11. Пфанн, В. Зонная плавка / В. Пфанн. – М.: Мир, 1970. – 336 с.

12. Полупроводники / Под ред. Н. Б. Хеннея. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 668 с.

13. Вавилов, В. С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев. – М.: Наука, 1990. – 216 с.

14. Tang, K. SINTEF Materials and chemistry, N-thermochemical and kinetic databases for the solar cell silicon / K. Tang, E. J. Ovreliid, G. Tranell, M. Tangstad // Mater. Twelfth Internat. Ferroalloys Congress Sustainable Future. – Helsinki (Finland), 2010. – P. 619–629.

15. Ковалев, И. Д. Определение примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии. / И. Д. Ковалев, Т. В. Котерева, А. В. Гусев, В. А. Гавва, Д. К. Овчинников // Журн. аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 3. – С. 274–278.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Созину за проведение хромато–масс–спектрометрического анализа моносилана.

Работа поддержана грантом (Соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН и ННГУ им Н.И. Лобачевского).

Статья поступила в редакцию 19 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 240–245.

Diagnostics of Impurity Composition of High–Pure Monosilane by Results of the Analysis of a Test Silicon Single Crystal

Vladimir Aleksandrovich Gavva^{1,2} — Leading Researcher, Cand. Sci. (Chem.) (gavva@ihps.nnov.ru); **Anatolii Vladimirovich Gusev**^{1,2} — Head of Laboratory, Dr. Sci. (Chem.) (gusev@ihps.nnov.ru); **Tat'yana Vladimirovna Kotereva**¹ — Senior Researcher, Cand. Sci. (Chem.) (kotereva@ihps.nnov.ru).

¹*Devyatykh Institute of Chemistry of High Purity Substances, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinina Str., Nizhny Novgorod 603950, Russia*

²*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 23 Prospekt Gagarina, Nizhny Novgorod 603950, Russia*

Abstract. Elements III and V of groups of the Periodic System and carbon are the most important impurities in silicon. The estimation technique of carbon, boron and phosphorus impurity content in high–purity monosilane has been proposed. The technique involves the preparation of polycrystalline silicon by silane decomposition, growing a test single crystal by the floating zone melting method and analysis of single crystal samples by IR spectroscopy. Calculation of impurity concentration in polycrystalline silicon were performed using results on their content in the test single crystal samples, data on impurity distribution of in the liquid–solid system and sample coordinates along the ingot length. Effective impurity distribution coefficient in the «solid–liquid» system for specific growing conditions have been calculated using the Burton–Prim–Slichter equation.

Results for the test silicon samples with natural isotopic composition and the enriched ²⁸Si isotope obtained from monosilane samples with different impurity contents have been reported. Results of IR spectroscopic research of impurity composition for the test silicon single crystal are in agreement with the concentration data obtained by chromatography. The concentration of III and V group impurities in monosilane were in the range $4 \cdot 10^{-9}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ at. %, and for carbon $2 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-4}$ at. %. The measurement uncertainty by IR spectroscopy method for carbon impurity does not exceed 15 %, for boron and phosphorus — 20%. We show that the upper limit of carbon content in monosilane detected using this method is determined by its solubility in silicon, while the bottom limit depends on the detection accuracy of the IR spectroscopy technique and possible background contamination.

Keywords: monosilane, polycrystalline silicon, single crystals, isotopes, IR–spectroscopy, impurity.

References

1. Belov E. P., Lebedev E. N., Grigorash Yu. P., Goryunov A. N., Litvinenko I. N. *Monosilan v tekhnologii poluprovodnikovykh materialov* [Monosilane in technology of semiconductor materials]. Moscow: NIITEKhim, 1989. 65p. (In Russ.)
2. Bochkarev E. P., Elyutin A. V., Ivanov L. S. Semiconductor polycrystalline silicon *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous Metals*. 1997, no. 5, pp. 20–26 (In Russ.)
3. Falkevich E. S., Pulner E. O., Hearts I. F., Schwartzman L. Y., Bright V. N., Sally I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya*

[The technology of semiconductor silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1992. 408 p. (In Russ.)

4. Krylov V. A., Sozin A. Y., Zorin V. A., Berezkin V. G., Krylov V. A. Chromatography–mass spectrometric determination of impurities in isotope–enriched high–purity silane. *Masspektrometriia = Mass Spectrometry*. 2008, vol. 6, no. 4, pp. 225–233. (In Russ.)

5. Sennikov P. G., Kotkov A. P., Adamchik S. A., Grishnova N. D., Chuprov L. A., Ignatov S. K. Impurities in monosilane synthesized by various methods. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*. 2010, vol. 46, no. 4, pp. 415–420. (In Russ.)

6. Gusev A. V., Gavva V. A., Kozyrev E. A. Single crystals growth of stable silicon isotopes. *Perspektivnye materialy = Advanced Materials*. 2010, vol. 8, pp. 366–369. (In Russ.)

7. Sennikov P. G., Kotereva T. V., Kurganov A. G., Andreev B. A., Niemann H., Schiel D., Emtsev V. V., Pohl H.-J. Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopic enriched silicon 28 Si, 29 Si and 30 Si. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2005, vol. 39, no. 3, pp. 320–326.

8. Kotereva T. V., Gusev A. V., Gavva V. A., Kozyrev E. A. Isotopic Effects in the Infrared Absorption Spectra of Electrically Active Impurities in Silicon 28, 29, and 30 with High Isotopic Enrichment. *Russian Microelectronics*. 2013, vol. 42, no. 8, pp. 453–457.

9. ASTM F 1630–00. Standard Test Method for Low Temperature FT–IR Analysis of Single Crystal Silicon for III–V Impurities. pp. 1–7

10. ASTM F 1391–93. Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption. pp. 515–519

11. Pfann V. *Zonnaya plavka* [Zone melting]. Moscow: Mir, 1970. 336 p. (In Russ.)

12. *Poluprovodniki* [Semiconductors] / Pod red. N. B. Henneya. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1962. 668p. (In Russ.)

13. Vavilov V. S., Kiselev V. F., Mukashev B. N. *Defekty v kremnii i na ego poverkhnosti* [Defects in silicon and it's surface]. Moscow: Nauka, 1990. 216 p. (In Russ.)

14. Tang, K., Ovrelid E. J., Tranell G., Tangstad M. SINTEF Materials and Chemistry, N–Thermochemical and Kinetic Databases for the Solar Cell Silicon. *Materials The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future*. Helsinki (Finland), 2010. Pp. 619–629.

15. Kovalev I. D., Kotereva T. V., Gusev A. V., Gavva V. A., Ovchinnikov D. K. Definition of oxygen and carbon impurities in polycrystalline silicon by IR–spectroscopy method. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of analytical chemistry*. 2008, vol. 63, no. 3, pp. 274–278. (In Russ.)

Acknowledgements. The Authors wish to thank A.Yu. Syuzina for chromatographic and mass spectroscopic analysis of monosilane.

This work was supported by Grant (Agreement No. 02.В.49.21.0003 between MON and Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod as of August 27, 2013).

Received August 19, 2014

УДК 621.315.592:548.4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Ge В СЛИТКЕ СПЛАВА $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛА ИЗ ТОНКОГО СЛОЯ РАСПЛАВА

© 2014 г. М. А. Гоник¹, A. Cröll², A. Wagner³¹Центр материаловедения «Фотон»,
ул. Ческа Липа, д. 10, Александров, Владимирская область, 601655, Россия²Institute für Geosciences of University of Freiburg,
Hermann–Herder–Straße 5, 79104 Freiburg, Germany³Institute für Inorganic and Analytical Chemistry,
Albertstraße 21, D–79104 Freiburg, Germany

Введение

Кристаллы твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, находят широкое применение, например, в качестве высокотемпературного термоэлектрического материала, в фотодетекторах или солнечных элементах. Однородные по составу кристаллы SiGe могут быть также использованы как эталонный материал для характеристики, скажем, контактной разности потенциалов Зеебека или теплопроводности. Возможно даже их применение как образцов для сравнения при проведении рентгеновского микроанализа (EDX).

Выращивание монокристаллов SiGe приемлемого качества является далеко не простой задачей. Твердые растворы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ такого качества уже получают методами Чохральского, Бриджмена и плавающей зоны [1–7]. Однако выращенные кристаллы имеют значительные области неоднородности с дефектами кристаллической структуры. Многообещающие результаты представлены авторами работ [8, 9] по выращиванию в условиях микрогравитации однородных кристаллов SiGe методом движущейся расплавленной зоны. Однако маловероятно ожидать таких же результатов для крупно-

габаритных кристаллов, тем более на Земле.

Авторами в последнее время разрабатывается новый подход для выращивания кристаллов SiGe, сочетающий преимущества использования погруженного в расплав нагревателя [10, 11] и техники вертикальной зонной плавки. Такой метод [12], названный модифицированным методом плавающей зоны, особенно интересен в плане его применения для получения обогащенного со стороны кремния сплава SiGe, так как в этом случае применение тигля не представляется возможным.

Размещение в методе осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ) дополнительного нагревателя перед растущим кристаллом кардинальным образом меняет характер конвекции. В тонком слое расплава между нагревателем и фазовой границей естественная конвекция практически полностью подавлена, и имеет место лишь слабая ламинарная конвекция, обусловленная вытягиванием кристалла в холодную зону ростовой камеры. С другой стороны, присутствие нагревателя оказывает влияние на форму фронта кристаллизации, делая его более плоским благода-

Экспериментально и теоретически изучена возможность получения однородного по длине и сечению монокристаллического сплава SiGe, обогащенного со стороны кремния. Содержание второй компоненты в кристалле диаметром 15 мм и длиной 40 мм, выращенном модифицированным методом плавающей зоны из шихты составом 79,8 % (ат.) Si и 20 % (ат.) Ge и с добавками 0,2 % (ат.) бора, исследовано с помощью метода рентгеновского микроанализа как в отдельных точках образца, так и в режиме линейного сканирования вдоль оси кристалла и поперек. Установлено, что продольное изменение концентрации германия хорошо описывается аналитически уравнением, выведенным ранее для условий роста из тонкого слоя расплава монокристалла Ge, легированного примесью Sb или Ga, в присутствии погруженного в расплав нагревателя. Для более точного описания экспериментальных данных был проведен учет изменения толщины слоя расплава между растущим кристаллом и дном погруженного нагревателя по мере кристаллизации. Показано, что поперечное распределение второй компоненты, которое не превышало 5 % по диаметру, может быть существенно улучшено за счет уменьшения кривизны фазовой границы в процессе роста.

Ключевые слова: установка и выращивание кристаллов модифицированным методом вертикальной зонной плавки, погруженный в расплав нагреватель, кремний, сплав с германием, рентгеновский микроанализ, однородность кристалла.

Гоник Михаил Александрович¹ — кандидат техн. наук, директор, e-mail: michael.a.gonik@gmail.com; Arne Cröll² — Prof. Dr. rer. nat., Dipl.-Min., Director of Institute; Amalia Christina Wagner³ — PhD, student.

ря существенно меньшему радиальному градиенту температуры по сравнению с осевым. Сказанное позволяет создать благоприятные условия для роста двойных и тройных соединений [13, 14], кристаллическая структура которых чувствительна к уровню термонапряжений. Характерным для кристаллизации из тонкого слоя расплава является относительно небольшое время завершения переходных процессов [15]. Благодаря этому можно достаточно быстро добиться равного единице эффективного коэффициента сегрегации и, при определенном соотношении концентраций питающего материала и находящегося в слое перед растущим кристаллом, постоянной продольной концентрации примеси [16]. Опираясь на результаты проведенного моделирования процесса выращивания $\text{Si}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}$ [17], в работе [18] были сформулированы предпосылки реализации ОТФ–метода и найдены тепловые условия, обеспечивающие постоянную концентрацию второй компоненты вдоль фазовой границы и, следовательно, однородное ее распределение в объеме растущего кристалла. Позднее в работе [19] были исследованы условия капиллярной устойчивости при росте кремния, германия и их сплава $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ бестигельным ОТФ–методом, определены соотношения, связывающие основные параметры кристаллизации: скорость роста, диаметр кристалла, толщина слоя расплава из которого он растет, и скорость подачи питающего материала.

Состав выращенного модифицированным методом плавающей зоны кристалла SiGe [12] и совершенство его структуры детально исследованы в работе [20].

Ниже приведен анализ характера распределения германия в продольном и поперечном направлениях.

Выращивание и характеристика кристалла

Кристаллы SiGe выращивали в установке бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом (рис. 1, а, см. третью стр. обложки). Излучение от лампы фокусируется на графитовом корпусе ОТФ–нагревателя (рис. 1, б, см. третью стр. обложки), а также частично попадает на питающий стержень и на вытягиваемый кристалл, прилегающие к ОТФ–нагревателю сверху и снизу от него. Расплавляясь, эти стержни формируют питающую зону расплава и слой расплава, из которого растет кристалл, удерживаемые вокруг ОТФ–нагревателя силами поверхностного натяжения. Кристалл выращивали из шихты составом 79,8 % (ат.) Si и 20 % (ат.) Ge, с добавками 0,2 % (ат.) В при скорости вытягивания в диапазоне от 1,2 до 2,4 мм/ч и без вращения как самого, так и затравочного кристалла. В качестве затравки использовали стержень, изготовленный из монокристаллического кристалла кремния, ориентированного в направлении $\langle 100 \rangle$. Более детально метод, установка и ростовой эксперимент описаны в работах [12, 20].

Стадии ростового эксперимента можно проследить на рис. 2 (см. третью стр. обложки). После расплавления питающего стержня и затекания образовавшегося расплава в зазор между ОТФ–нагревателем и затравочным кристаллом (см. рис. 2, а) систему выдерживали, чтобы расплавить затравку (см. рис. 2, б). Расплавленную зону под нагревателем увеличили, после чего был начат рост (см. рис. 2, в и г), в процессе которого высоту слоя расплава h старались поддерживать постоянной. Чтобы завершить кристаллизацию, что требует отрыва кристалла от поверхности ОТФ–нагревателя, диаметр кристалла и одновременно высоту слоя расплава уменьшали (см. рис. 2, д). Вместе с тем скорость вытягивания кристалла и, следовательно, скорость роста потребовалось существенно увеличить. Характер изменения h во время эксперимента приведен в табл. 1.

Таблица 1

Изменение толщины слоя расплава h по мере роста кристалла
[Melt Layer Thickness h during Crystal Growth]

Параметр	Стадия роста согласно рис. 2			
	б	в	г	д
Длина выросшего кристалла, мм	1,5	3,0	7,0	14,0
h , мм	5,5	7,0	7,5	4,0

Внешне полученный слиток SiGe выглядит, как поликристалл (рис. 3, а). Однако на рис. 3, б и в, представляющем собой оптическую микрофотографию (IC) разрезанного вдоль направления роста кристалла, хорошо видно, что вся его внутренняя часть на самом деле является монокристаллической. В начальной части выращенного монокристалла видно достаточно большое скопление ямок травления. Однако только снаружи слитка наблюдаются поликристаллические зоны, которые сформировались при застывании расплава на боковой части цилиндрической кремниевой затравки (см. рис. 2, а), не успевшей расплавиться. Расплав просто не смог растворить поверхность затравочного кристалла (см. рис. 3, в), так как температура на ней была гораздо меньше, чем в центральной области. Ближе к концу роста (см. рис. 3, в) в слитке образовалась полностью поликристаллическая область после того, как имело место нарушение морфологической устойчивости роста при увеличении скорости вытягивания кристалла в несколько раз.

Состав полученного сплава и совершенство кристаллической структуры изучали методами рамановской спектроскопии (Ramanspectra) и фотолюминесценции (ФЛ), методика измерений которой и полученные результаты детально проанализированы в работе [20]. Содержание германия по образцу измеряли с помощью рентгеновского микроанализатора (EDX) как в определенных точках кристалла, так и в режиме линейного сканирования.

Нарушение морфологической устойчивости

а

Таблица 2

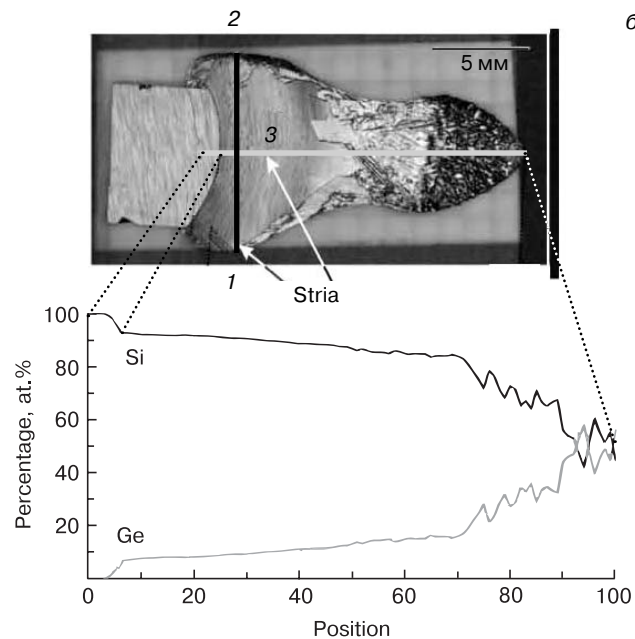
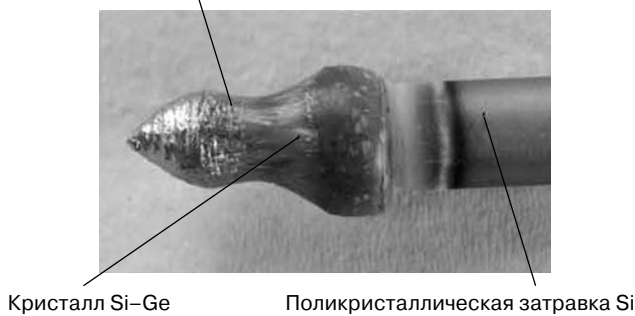


Рис. 3. Кристалл Si—Ge (а), EDX линейное сканирование (серая горизонтальная линия) вдоль выросшего кристалла (б) и IC—микрофотография области вблизи затравки Si (в). Черная вертикальная линия соответствует измерениям Ge поперек кристалла для $z = 1,5$ мм, точки 1 на краю и 3 на оси кристалла принадлежат одной и той же полосе роста; LS — точки в местах замеров

Fig. 3. (a) Si—Ge Crystal, (b) EDX Linear Scanning (gray line) along the As-Grown Crystal and (c) IC Micrograph near the Si Seed:
Black line: Ge measurements across the crystal for $z = 1,5$ mm, points 1 at the edge and 3 on the crystal axis correspond to the same growth band; LS are measurement points

Данные микроанализа содержания германия в сплаве SiGe [Selected Area Analysis Data on Ge Content in SiGe Crystal]

Расстояние от затравки, мм	Номер точки	Концентрация Ge, %
<i>Край образца</i>		
0,1	LS 4(1)	5,28
0,5	LS 4(2)	5,42
0,9	LS 4(3)	5,56
1,3	LS 4(4)	5,73
1,5	LS 4(5)	5,71
<i>Середина образца</i>		
0,5	LS 3(5)	5,44
7,3	LS 7(1)	7,96
7,6	LS 7(2)	8,19
7,9	LS 7(3)	8,26
8,2	LS 7(4)	8,56
8,5	LS 7(5)	8,73
8,8	LS 7(6)	8,63
9,1	LS 7(7)	9,15
9,4	LS 7(8)	9,54
9,7	LS 7(9)	8,81
10,0	LS 7(10)	10,07

Результаты и их обсуждение

Измеренные данные по концентрации Ge в некоторых точках на продольном разрезе образца представлены в табл. 2, а также в графическом виде на рис. 3, б вдоль оси (серая линия) и перпендикулярно ей (черная линия) на расстоянии в 1,5 мм от границы между затравкой и выросшим кристаллом.

Продольная сегрегация. Для обеспечения постоянного содержания германия вдоль оси кристалла необходимо, чтобы эффективный коэффициент сегрегации был равен 1. То есть концентрация самого германия C_1 в слое расплава под ОТФ-нагревателем, из которого растет кристалл, была бы связана с его концентрацией C_s в растущем кристалле соотношением $C_s = C_1 k_0$. Содержание германия в питающем стержне C_2 составляло 20 % (ат.). Значит, для получения однородного по длине кристалла необходимо в слое расплава под ОТФ-нагревателем обеспечить концентрацию $C_1 = 47$ % (ат.), например, подготовив и разместив в зазоре между затравкой и ОТФ-нагревателем таблетку с таким содержанием германия. При ее отсутствии зазор целиком заполнил питающий расплав с той же концентрацией C_2 питающего стержня. В результате, если исключить из рассмотрения небольшую переходную зону непосредственно вблизи затравки из чистого крем-

ния, начальная концентрация (см. рис. 3, б) германия в выросшем кристалле $C_s(t_0)$ составила 7 %. Измеренная величина практически точно соответствует расчетной, имея в виду, что для германия в этой области концентраций $k_0 = 0,35$.

Для описания продольного распределения второй компоненты при росте из тонкого слоя расплава можно воспользоваться соотношением, которое было выведено авторами работы [21] для расчета распределения примеси Sb и Ga при росте монокристалла Ge с использованием погруженного нагревателя:

$$C_z(z) = C_s(t_0) + [C_2 - k_0 C_1(t_0)] \left\{ \frac{1 - \exp[-k_0(z - z_0)]}{h} \right\}. \quad (1)$$

В соответствии с данным соотношением концентрация $C_s(z)$ в произвольной точке с координатой z выросшего кристалла может быть найдена, если известны содержание примеси в кристалле в точке z_0 в начальный момент времени t_0 , а также толщина слоя расплава h под ОТФ-нагревателем.

Кривая 2 на рис. 4, построенная для постоянного значения $h = 6$ мм, в целом хорошо описывает характер изменения Ge в образце. Но лучшего совпадения удастся добиться, если в расчетах учесть изменения h в процессе кристаллизации, т. е. использовать в расчетах фактические данные по толщине слоя расплава (см. табл. 2). Полученный результат отражает тот факт, что величина h увеличивалась первые 10 мин, после чего поддерживалась постоянной в течение 30 мин. Как результат — небольшая стагнация в динамике увеличения концентрации на участке от 3 до 10 мм. Теоретически найденная зависимость в изменении концентрации германия (см. рис. 4, кривая 3) по сравнению с кривой 2 демонстрирует явный рост Ge в слитке по мере быстрого уменьшения толщины слоя расплава, начавшегося ближе к концу цикла кристаллизации. При анализе

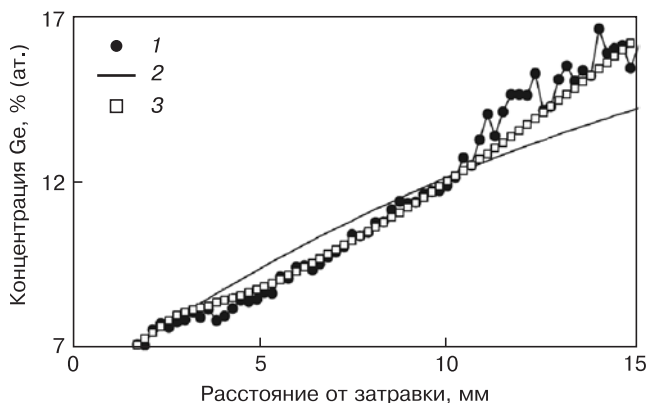


Рис. 4. Продольное распределение Ge в кристалле Si-Ge: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по соотношению (1); 3 — расчет с учетом изменения толщины слоя расплава h во время кристаллизации

Fig. 4. Longitudinal Ge Distribution in the Si-Ge Crystal: (1) Experimental Data, (2) Calculation Using Eq. (1), (3) Calculation with Allowance for Change in Melt Layer Thickness h during Crystallization

ограничились рассмотрением изменения концентрации Ge областью первых 15 мм выросшего кристалла. В последующем скорость кристаллизации выросла (при завершении ростового цикла на несколько порядков), поэтому применение соотношения (1) в этих условиях становится невозможным.

Кривая 2 на рис. 4, построенная за пределами указанной области, показывает, что переходной процесс заканчивается при $z \sim 35$ мм. Таким образом, при выбранной технике эксперимента, чтобы получить пластину из сплава SiGe, однородную по длине, первые 30—40 мм придется отрезать. Или необходимо в самом начале ростового эксперимента обеспечивать концентрацию Ge в расплаве под ОТФ-нагревателем, в зависимости от желаемого состава твердого раствора, в соответствии с соотношением $C_1 = C_2/k_0$.

Поперечная сегрегация. Радиальная сегрегация Ge в слитке невелика. Как можно видеть из рис. 5, концентрация германия, измеренная поперек кристалла для двух координат $z = 1,5$ и 5 мм, лежит в пределах 3—6 %, если при рассмотрении левой части образца не учитывать самую крайнюю точку А на кривой 1, заметно выпадающую из измеренных данных для $z = 1,5$ мм. Такой подход вполне обоснован, так как эта точка находится за пределами монокристаллической части слитка, и сегрегация в поликристаллической области может существенно отличаться. Более того, если привязывать значения измеренных данных не к радиусу кристалла (для фиксированной координаты z), а к кривой, повторяющей форму фазовой границы, то данные по содержанию Ge окажутся близкими. Эти кривые хорошо декорируются полосами роста, появление которых связано с легированием загрузки бором. Их легко увидеть на рис. 3, б. В частности, одна из них начи-

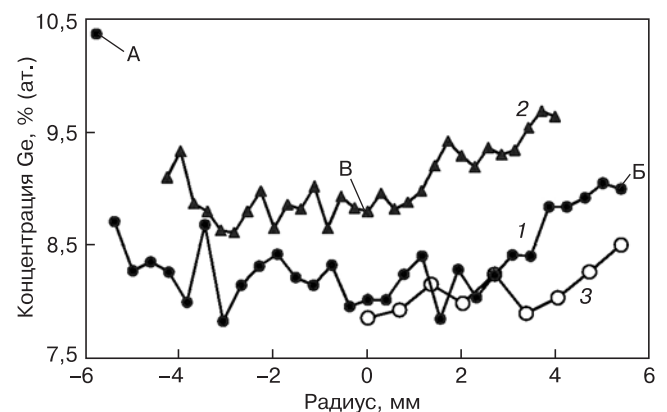


Рис. 5. Поперечное распределение Ge в кристалле Si-Ge: 1 — 1,5 мм от начала роста кристалла; 2 — 5,0 мм; 3 — учет кривизны фронта кристаллизации; А — выпадающая точка на кривой 1; Б, В — точки принадлежащие одной и той же полосе роста на краю и в центре кристалла соответственно (на рис. 3 показаны как точки 1 и 2)

Fig. 5. Transverse Ge Distribution in the Si-Ge Crystal: (1) 1.5 mm from Growth Start Point, (2) 5.0 mm from Growth Start Point, (3) Crystallization Front Curvature Allowance, (A) Outlier in Curve 1, (B) and (C) Points Belonging to the Same Growth Band at the Edge and in the Center of the Crystal, Respectively (Shown as Points 1 and 2 in Fig. 3)

нается на краю кристалла, принадлежит поперечной зеленой линии с $z = 1,5$ мм, проходя через точку 1. Осевую линию кристалла эта полоса пересекает в точку 3, т. е. уже при $z = 5$ мм. Если теперь сравнить соответствующие значения концентраций в точках Б и В на кривых 1 и 2, принадлежащих $z = 1,5$ и 5 мм на рис. 5 соответственно, то они окажутся практически на одном уровне, что предсказывалось ранее численными расчетами [17]. Сказанное подтверждается результатами рентгеновского микроанализа (см. табл. 2). Так, например, концентрация в точках LS 3(5) и LS 4(2), показанных на рис. 3, в, которые принадлежат разным радиусам, но лежат на одном и том же расстоянии от границы подплавления затравки, отличается всего на 0,02 %.

Реконструированная кривая 3 на рис. 5 построена так, что данные на периферии начинаются с точки 1 при $z = 1,5$ мм, затем данные берут вдоль фронта кристаллизации (вдоль полосы роста) и доходят до значения в центре кристалла при $z = 5$ мм. Таким образом, можно предположить, что если бы форма фазовой границы правой половины образца была бы в достаточной мере плоской (по крайней мере не хуже, чем на левой стороне), то в радиальном направлении кристалл был бы вполне однороден.

Заключение

Осуществлена первая попытка вырастить однородный монокристалл SiGe модифицированным методом плавающей зоны в печи бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Опираясь на визуальные и оптические исследования, а также данные измерений физических характеристик образца, можно сделать вывод о том, что метод пригоден для выращивания монокристаллов. Наличие поликристаллических областей в образце связано с их возникновением при начальном формировании кристалла без подплавления боковой части кремниевого стержня, использованного в качестве затравки.

Распределение германия как вдоль оси выросшего кристалла, так и в радиальном направлении соответствует закономерностям тепло- и массопереноса при росте из тонкого слоя расплава в присутствии погруженного нагревателя. Для улучшения качества материала дальнейшая работа будет проводиться в двух направлениях. С целью обеспечения постоянных тепловых условий на фронте кристаллизации в течение всего ростового цикла и, следовательно, поддержания постоянной толщины слоя расплава, из которого растет кристалл, предполагается доработать конструкцию ОТФ-нагревателя. В частности, в донной части корпуса будет размещен нагревательный элемент, чтобы была возможность управлять температурой доннышка погруженного нагревателя, т. е. поддерживать на фазовой границе температуру кристаллизации, соответствующую заданной концентрации второй компоненты в сплаве. Другое на-

правление связано с дополнительной проработкой способа подачи питающего материала сверху над нагревателем (по мере роста кристалла) и снизу перед началом кристаллизации.

Библиографический список

1. **Abrosimov, N. V.** Growth and properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ mosaic single crystals for γ -ray lens application / N. V. Abrosimov, A. Lüdge, H. Riemann, V. N. Kurlov, D. Borissova, V. Klemm, P. Bastie, B. Hameilin, R. K. Smithe // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – V. 275 – P. 495–500.
2. **Abrosimov, N. V.** Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques / N. V. Abrosimov, V. N. Kurlov, S. N. Rossolenko // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2003. – P. 1–57.
3. **Cröll, A.** Detached Bridgman growth of germanium–silicon crystals under microgravity / A. Cröll, A. Mitric, A. Senchenkov // *Abs. in ICAS-2*. – Seggau (Austria), 2008.
4. **Campbell, T. A.** Float–zone growth of $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ ($x < 10$ at.%) single crystals: Influence of thermocapillary and solutocapillary convection / T. A. Campbell, M. Schweizer, P. Dold, A. Cröll, K. W. Benz // *J. Cryst. Growth*. – 2001. – V. 226. – P. 231–239.
5. **Usami, N.** Floating zone growth of Si-rich SiGe bulk crystal using pre-synthesized SiGe feed rod with uniform composition / N. Usami, M. Kitamura, K. Obara, Y. Nose, T. Shishido, K. Nakajima // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – V. 284. – P. 57–64.
6. **Kyazimova, V. K.** Distribution of aluminum and indium impurities in crystals of Ge–Si solid solutions grown from the melt / V. K. Kyazimova, Z. M. Zeynalov, Z. M. Zakhrabekova, G. Kh. Azhdarov // *Crystallography Reports*. – 2006. – V. 51. – P. S192–S195.
7. **Nakajima, K.** Growth of InGaAs and SiGe homogeneous bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams / K. Nakajima, Y. Azuma, N. Usami, G. Sazaki, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Shishido // *Int. J. Mater. and Product Technol.* – 2005. – V. 22, N 1/2/3. – P. 185–212.
8. **Kinoshita, K.** Homogeneous SiGe crystal growth in microgravity by the travelling liquidus–zone method / K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, H. Miyata, R. Tanaka, T. Sone, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Shibayama, Y. Kubota, T. Shimaoka, Y. Warashina, K. Sakata, M. Takayanagi, S. Yoda // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – V. 327. – P. 012017. DOI: 10.1088/1742-6596/327/1/012017.
9. **Kinoshita, K.** Growth of a $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ crystal by the traveling liquidus–zone (TLZ) method in microgravity / K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Sasaki, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, C. Harada, T. Ito, M. Takayanagi, S. Yoda // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 388. – P. 12–16.
10. **Ostrogorsky, A. G.** Single-crystal growth by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // *Meas. Sci. Technol.* – 1990. – V. 1. – P. 463–464.
11. **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.
12. **Gonik, M. A.** Silicon crystal growth by the modified FZ technique / M. A. Gonik, A. Cröll // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15(12). – P. 2287–2293. DOI: 10.1039/c2ce26480c
13. **Marin, C.** Growth of Ga-doped $\text{Ge}_{0.98}\text{Si}_{0.02}$ by vertical Bridgman with a baffle / C. Marin, A. G. Ostrogorsky // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – V. 211. – P. 378.
14. **Гоник, М. А.** Влияние условий кристаллизации на однородность состава монокристаллов CdZnTe / М. А. Гоник, М. М. Гоник, А. С. Томсон // *Неорган. материалы*. – 2009. – Т. 45, № 10. – С. 1182–1191.
15. **Dutta, P. S.** Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb / P. S. Dutta, A. G. Ostrogorsky // *J. Cryst. Growth*. – 1998. – V. 191. – P. 904–908.
16. **Ostrogorsky, A. G.** Diffusion-controlled distribution of solute in Sn–1% Bi specimens solidified by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky, F. Mosel, M. T. Schmidt // *J. Cryst. Growth*. – 1991. – V. 109, iss. 4. – P. 950–954.
17. **Гоник, М. А.** Управление формой фронта кристаллизации по модели / М. А. Гоник, М. М. Гоник, Д. Пиуляну // *Тез. докл. XIV Нац. конф. по росту кристаллов*. – М., 2010. – С. 98.
18. **Гоник, М. А.** К возможности выращивания объемных кристаллов Si–Ge методом ОТФ / М. А. Гоник, A. Cröll // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2013. – № 3. – С. 12–19.

19. Gonik, M. A. Potential for growth of Si-Ge bulk crystals by modified FZ technique / M. A. Gonik // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 385. – P. 38–43. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.057

20. Wagner, A. C. Si_{1-x}Ge_x ($x \geq 0.2$) crystal growth in absence of a crucible / A. C. Wagner, A. Croell, M. Gonik, S. Binetti, H. Hillebrecht // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 401. – P. 762–766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.065>

21. Марченко, М. П. Численное и экспериментальное исследование особенностей тепломассопереноса в процессе выращивания германия ОТФ методом / М. П. Марченко, В. Д. Голышев, М. А. Гоник, И. В. Фрязинов // Тр. конф. по росту монокристаллов и проблемам прочности, тепло- и массопереноса. – Обнинск, 2000. – С. 125–134.

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 246–251.

Ge Distribution in Si_{0.9}Ge_{0.1} Alloy Ingot Grown from Thin Melt Layer

Michael Gonik¹ — Cand. Sci. (Eng.), Director (michael.a.gonik@gmail.com); Arne Cröll² — Prof. Dr. rer. nat., Dipl.-Min., Director of Institute; Amalia Christina Wagner³ — PhD, student.

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

²Institute für Geosciences of University of Freiburg,
Hermann-Herder-Straße 5, 79104 Freiburg, Germany

³Institute für Inorganic and Analytical Chemistry,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Abstract. We studied experimentally and theoretically the possibility to obtain a uniform single crystal of SiGe alloy enriched at the Si side. The content of the second component in a crystal 15 mm in diameter and 40 mm in length grown by the modified floating zone technique from the charge of 79.8 at. % Si and 20 at. % Ge composition with 0.2% B admixture has been investigated using selected area X-ray analysis in different points and in line scanning mode along and across the crystal axis. The longitudinal changes in the germanium concentration of proved to be well described by the analytical equation previously derived for conditions of Sb (Ga) doped Ge growth from a thin melt layer in the presence of a heater submerged into the melt. For a more accurate description of the experimental data we made allowance for the change in the melt layer thickness between the growing crystal and the bottom of the submerged heater. The lateral distribution of the second component, not exceeding 5% over a diameter of the crystal, can be significantly improved by reducing the curvature of the phase interface during the growth.

Keywords: setup and modified floating zone technique of crystal growth, submerged into the melt heater, silicon, alloy with germanium, X-ray microanalysis, crystal homogeneity.

References

1. Abrosimov N. V., Lüdge A., Riemann H., Kurlov V. N., Borisova D., Klemm V., Bastie P., Hamelin B., Smither R. K. Growth and properties of Ge_{1-x}Si_x mosaic single crystals for γ -ray lens application. *J. Cryst. Growth*. 2005, vol. 275, pp. 495–500.
2. Abrosimov N. V., Kurlov V. N., Rossolenko S. N. Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2003, pp. 1–57.
3. Croell A., Mitric A., Senchenkov A. Detached Bridgman Growth of Germanium-Silicon crystals under microgravity. *Abstracts in ICASP-2*. Seggau (Austria), 2008.
4. Campbell T. A., Schweizer M., Dold P., Cröll A., Benz K. W. Float-zone growth of Ge_{1-x}Si_x ($x < 10$ at.%) single crystals: Influence of thermocapillary and solutocapillary convection. *J. Cryst. Growth*. 2001, vol. 226, pp. 231–239.
5. Usami N., Kitamura M., Obara K., Nose Y., Shishido T., Nakajima K. Floating zone growth of Si-rich SiGe bulk crystal using pre-synthesized SiGe feed rod with uniform composition. *J. Cryst. Growth*. 2005, vol. 284, pp. 57–64.
6. Kyazimova V. K., Zeynalov Z. M., Zakhrabekova Z. M., Azhdarov G. Kh. Distribution of aluminum and indium impurities in crystals of Ge-Si solid solutions grown from the melt. *Crystallography Reports*. 2006, vol. 51, pp. S192–S195.
7. Nakajima K., Azuma Y., Usami N., Sasaki G., Ujihara T., Fujiwara K., Shishido T. Growth of InGaAs and SiGe homogeneous

bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams. *Int. J. Materials and Product Technology*. 2005, vol. 22, no. 1/2/3, pp. 185–212.

8. Kinoshita K., Arai Y., Inatomi Y., Miyata H., Tanaka R., Sone T., Yoshikawa J., Kihara T., Shibayama H., Kubota Y., Shi-maoka T., Warashina Y., Sakata K., Takayanagi M., Yoda S. Homogeneous SiGe crystal growth in microgravity by the travelling liquidus-zone method. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011, vol. 327, p. 12017. DOI:10.1088/1742-6596/327/1/012017.

9. Kinoshita K., Arai Y., Inatomi Y., Miyata H., Tanaka R., Yoshikawa J., Kihara T., Tomioka H., Shibayama H., Kubota Y., Warashina Y., Sasaki Y., Ishizuka Y., Harada Y., Wada S., Harada C., Ito T., Takayanagi M., Yoda S. Growth of a Si_{0.50}Ge_{0.50} crystal by the traveling liquidus-zone (TLZ) method in microgravity. *J. Cryst. Growth*. 2014, vol. 388, pp. 12–16.

10. Ostrogorsky A. G. Single-crystal growth by the submerged heater method. *Meas. Sci. Technol.* 1990, vol. 1, pp. 463–464.

11. Golyshev 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.

12. Gonik M. A., Cröll A. Silicon crystal growth by the modified FZ technique. *CrystEngComm*. 2013, vol. 15(12), pp. 2287–2293. DOI: 10.1039/c2ce26480c

13. Marin C., Ostrogorsky A. G. Growth of Ga-doped Ge_{0.98}Si_{0.02} by vertical Bridgman with a baffle. *J. Cryst. Growth*. 2000, vol. 211, p. 378.

14. Gonik M. A., Gonik M. M., Tomson A. S. Influence of growth conditions on the composition uniformity of CdZnTe crystals. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. 2009, vol. 45, no. 10, pp. 1182–1191. (In Russ.)

15. Dutta P. S., Ostrogorsky A. G. Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb. *J. Cryst. Growth*. 1998, vol. 191, pp. 904–908.

16. Ostrogorsky A. G., Mosel F., Schmidt M. T. Diffusion-controlled distribution of solute in Sn-1% Bi specimens solidified by the submerged heater method. *J. Cryst. Growth*. 1991, vol. 109, pp. 950–954.

17. Gonik M. A., Gonik M. M., Tsiulyanu D. Upravlenie formoi fronta kristallizatsii po modeli [Control of the crystallization front shape on the basis of the model]. *XIV Natsionalnaya konferentsia po rostu kristallov = XIV National Conference on Crystal growth*. Moscow, 2010. P. 98. (In Russ.)

18. Gonik M. A., Cröll A. Si-Ge crystal growth by AHP method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of electronic technology*, 2013, no. 3, pp. 12–19. (In Russ.)

19. Gonik M. A. Potential for growth of Si-Ge bulk crystals by modified FZ technique. *J. Cryst. Growth*. 2014, vol. 385, pp. 38–43. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.057

20. Wagner A. C., Croell A., Gonik M., Binetti S., Hillebrecht H. Si_{1-x}Ge_x ($x \geq 0.2$) crystal growth in absence of a crucible. *J. Cryst. Growth*. 2014, vol. 401, pp. 762–766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.065>

21. Marchenko M. P., Golyshev V. D., Gonik M. A., Fryazinov I. V. Chislennoe i eksperimental'noe issledovanie osobennos-tei teplomassopere-nosa v protsesse vyrashchivaniya germaniya OTF metodom [Numerical and experimental study of features of the heat and mass transfer in Ge crystal growth by AHP method]. *Proc. of Int. Conf. on Single crystal growth and heat & mass transfer*. Obninsk, 2000. Pp. 125–134. (In Russ.)

Received August 21, 2014

УДК 621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ ДИСЛОКАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ D1 В КРЕМНИИ, ПОДВЕРГНУТОМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ Si^+ , И МОДЕЛЬ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© 2014 г. С. Н. Нагорных¹, В. И. Павленков², Д. И. Тетельбаум³,
А. Н. Михайлов³, А. И. Белов³, Д. С. Королев¹, А. Н. Шушунов³,
А. И. Бобров¹, Д. А. Павлов¹, Е. И. Шек⁴

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
ул. Минина, д. 24, Нижний Новгород, 603950, Россия

²Арзамасский филиал Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского,
ул. К. Маркса, д. 36, г. Арзамас, Нижегородская область, 607220, Россия

³Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского,
просп. Гагарина, д. 23, корп. 3, Нижний Новгород, 603950, Россия

⁴Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Политехническая ул., д. 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

Путем последовательного удаления слоев с кремния, в котором наблюдается дислокационная фотолюминесценция после ионной имплантации Si^+ (100 кэВ , $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) с последующим высокотемпературным отжигом в хлорсодержащей атмосфере, установлено, что основная доля центров дислокационной люминесценции при $\sim 1,5 \text{ мкм}$ (линия D1) сосредоточена в области пробега ионов Si^+ . Методом электронной микроскопии поперечного среза показано, что введенные имплантационной обработкой (имплантация и последующий отжиг) дислокации проникают до глубин $\sim 1 \text{ мкм}$. Предложена феноменологическая модель дислокационной фотолюминесценции для линии D1, базирующаяся на предположении, что за эту линию ответственны расположенные в атмосферах дислокаций К-центры и модифицированные А-центры. Температурная зависимость интенсивности линии D1, рассчитанная на основе модели, описывает экспериментальные данные.

Ключевые слова: кремний, ионная имплантация, дислокации, дислокационная люминесценция, модель фотолюминесценции

Введение

Среди многочисленных задач современной электроники и коммуникационной техники актуальной проблемой является создание на базе кремния источника излучения с длиной волны $\lambda \sim 1,5 \text{ мкм}$, т. е. в области минимального поглощения в кварцевых световодах. Предложено несколько подходов к решению этой проблемы. Один из наиболее совместимых с традиционной технологией микроэлектроники подходов — это формирование в кремнии систем дислокаций путем ионной имплантации с последующим высокотемпературным отжигом в окислительной атмосфере [1].

Теоретическому и экспериментальному исследованию дис-

локационной люминесценции (ДЛ) посвящено достаточно большое число работ (см., например, обзор [1]). Несмотря на это, ясность в вопросе механизма ДЛ до сих пор не достигнута, особенно в отношении линии люминесценции D1 ($\lambda = 1,5 \text{ мкм}$).

Ранее было установлено, что одним из эффективных ионно-лучевых способов создания структур с ДЛ является имплантация в кремний ионов Si^+ средних энергий [2–4]. Изучены спектры фотолюминесценции, зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки, дозы ионов, термического бюджета при отжигах, а также роль стабилизации температуры во время облучения. Методом просвечивающей электронной микроскопии определена

Нагорных Сергей Николаевич¹ — доцент, к.ф.-м.н., e-mail: algoritm@sandy.ru; Павленков Владимир Иванович² — зам. декана, к.ф.-м.н., e-mail: pavlenkov.arz@rambler.ru; Тетельбаум Давид Исаакович³ — ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., e-mail: tetelbaum@phys.unn.ru; Михайлов Алексей Николаевич³ — зав. лабораторией, к.ф.-м.н., e-mail: mian@nifti.unn.ru; Белов Алексей Иванович³ — научный сотрудник, к.ф.-м.н., e-mail: belov@nifti.unn.ru; Королев Дмитрий Сергеевич¹ — ассистент, аспирант, e-mail: dmkorolev@mail.ru; Шушунов Андрей Николаевич³ — младший научный сотрудник, e-mail: anshu@nifti.unn.ru; Бобров Александр Игоревич¹ — инженер, аспирант, e-mail: bobrov@phys.unn.ru; Павлов Дмитрий Алексеевич — зав. кафедрой, д.ф.-м.н., e-mail: pavlov@unn.ru; Шек Елена Ильинична⁴ — старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., e-mail: shek@pop.ioffe.rssi.ru

структура имплантированных слоев [5]; исследовано также влияние дополнительного ионного легирования на структуру и ДЛ после постимплантационного высокотемпературного отжига [4].

Хотя связь линии D1 с наличием дислокаций не вызывает сомнений, существует обоснованное мнение, что за эту линию ответственны не сами дислокации (по крайней мере, не только они), а те или иные точечные дефекты в атмосферах или на ядрах дислокаций — центры дислокационной люминесценции (ЦДЛ) [6, 7].

В случае имплантации Si^+ и отжига в окислительной атмосфере, когда в приповерхностном слое кремния присутствуют собственные межузельные атомы (СМА), наиболее вероятными кандидатами в компоненты ЦДЛ являются СМА и атомы кислорода. А из других элементов — углерод как постоянная фоновая примесь и, возможно, водород. Исходное распределение СМА в случае имплантации Si^+ совпадает с распределением имплантированных ионов. Система дислокаций в подвергнутых имплантации образцах формируется в основном в процессе отжига и проникает на большую глубину. В этом случае для суждения о природе ЦДЛ полезную информацию

может дать изучение распределения интенсивности ДЛ по глубине.

Цель работы — исследование изменения интенсивности ДЛ кремния, подвергнутого ионной имплантации Si^+ с последующим отжигом в окислительной хлорсодержащей атмосфере (ХСА), сравнение этого распределения с исходным распределением ионов Si^+ и найденным методом электронной микроскопии пространственным положением дислокаций.

Образцы и методы исследования

Использовали образцы кремния марки КЭФ-4,5 с ориентацией поверхности (001). Поверхность подвергали химико-механической полировке в режиме, который применяют для подготовки подложек, предназначенных для эпитаксии. Образцы имплантировали ионами Si^+ с энергией 100 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на установке ИЛУ-200. Принимали меры для устранения возможности нагрева образцов ионным пучком. При этом температура при имплантации не превышала комнатную более чем на 10°C . По данным обратного резерфордского рассеяния [3], при близких режимах достигалась аморфизация облученного слоя. После имплантации образцы отжигали в ХСА при 1373 К в течение 30 мин. Толщина окисленного при отжиге слоя составляла $\sim 100 \text{ нм}$, что соответствует толщине слоя кремния, вошедшего в состав оксида, $\sim 40 \text{ нм}$.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при 77 К с использованием полупроводникового лазера, излучающего на длине волны 985 нм. Мощность лазерного излучения составляла $\sim 0,5 \text{ Вт}$.

Послойное химическое травление проводили в полирующем травителе состава $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$ (40 : 1 : 1). Толщину травленных слоев определяли по высоте ступеньки методом атомно-силовой микроскопии.

Структуру имплантированных образцов исследовали методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) поперечного сечения на микроскопе JEOL JEM-2100F, работающем при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Подготовку поперечного среза проводили по стандартной технологии на оборудовании фирмы Gatan.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а приведена зависимость интенсивности линии D1 ДЛ от толщины удаленного с поверхности слоя. Интенсивность линии D1 резко снижается после удаления слоя толщиной $\sim 150 \text{ нм}$. С учетом слоя Si, вошедшего в состав оксида, это значение близко к глубине залегания максимума концентрации атомов имплантированного Si без учета их перераспределения при отжиге (рис. 1, б). На той же глубине наблюдается минимальная скорость травления. Приведенные данные по ДЛ свидетельствуют о том, что большая часть ЦДЛ, излучающих линию D1,

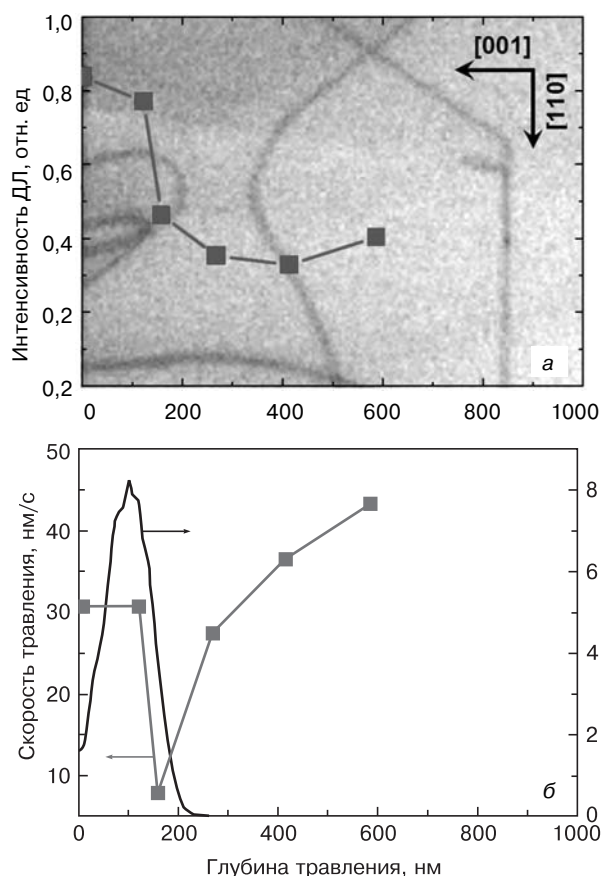


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии D1 ДЛ от глубины травления, совмещенная с изображением СПЭМ, (а) и зависимость скорости травления от глубины, совмещенная с расчетным распределением имплантированного кремния (б) [9]

Fig. 1. (a) DL D1 Line Intensity as a Function of Etching Depth Superimposed with the STEM Image and (b) Etching Rate vs Depth Superimposed with the Simulated Implanted Silicon Distribution

формируется в непосредственной близости от мест остановки имплантированных атомов. Поскольку на тех же глубинах до отжига и в начальной стадии отжига максимальна концентрация СМА, естественно предположить, что СМА входят в состав ЦДЛ. Тот факт, что на той глубине, где расположен максимум концентрации имплантированных атомов Si, происходит также замедление процесса травления, можно объяснить следующим образом. Первый этап химического травления — это окисление за счет реакции между кремнием и травителем [8]. Окисление сопровождается генерацией СМА [8], которые для продолжения процесса должны отводиться из зоны реакции. По-видимому, наличие исходного пере-сыщения по СМА тормозит реакцию окисления при травлении. Это торможение наиболее выражено в области максимума распределения СМА, что и приводит к наличию «провала» на зависимости скорости травления от глубины.

На рис. 1, а также приведено полученное методом СПЭМ изображение поперечного среза образца, подвергнутого имплантации Si^+ и последующему отжигу. На рис. 1, а видны дислокации на разных глубинах, простирающиеся до глубины 0,85 мкм. Вероятно, именно в атмосферах переползающих дислокаций находятся упомянутые выше ЦДЛ. Сопоставляя СПЭМ-изображение с распределением интенсивности ДЛ (см. рис. 1, а), можно сделать предположение, что лишь малая доля запасенных в процессе имплантации СМА при отжиге продиффундировала на глубины до ~1 мкм и была захвачена проникающими до этих глубин дислокациями. Остальные СМА захватываются полями упругих напряжений сегментов дислокаций, находящихся вблизи области пробега ионов, и там входят в состав образующихся малоподвижных ЦДЛ.

Таким образом, СМА играют двоякую роль: они обеспечивают переползание дислокаций и форми-

рование дефектных комплексов ЦДЛ в атмосферах дислокаций. Окислительная атмосфера при отжиге поддерживает избыток СМА. Присутствие хлора в ХСА приводит к очистке поверхности от «случайных» примесей типа металлов и инъекции вакансий [10], которые, как об этом сказано ниже, также входят в состав ЦДЛ.

Чтобы пролить свет на природу ЦДЛ (в отсутствие соответствующих данных для случая имплантации ионов Si^+), воспользовались экспериментальной температурной зависимостью, которая была получена для полосы D1 ДЛ. Спектр этой полосы представлен в работе [11] для кремния, имплантированного ионами Er^+ и отожженного приблизительно в тех же условиях, что и наши образцы. Эту зависимость попытались аппроксимировать кривой, рассчитанной по приведенной ниже модели.

Предположим, что в качестве ЦДЛ служат К-центр (V_2CO_i) и модифицированный А-центр (VOH_2), сведения о которых приведены в работе [12]. Примесно-дефектный состав указанных центров не противоречит условиям экспериментов:

- кислород и водород содержатся в исходных образцах и могут проникать из атмосферы отжига;
- углерод — постоянная неконтролируемая примесь в кремнии и может вноситься также при имплантации в условиях не слишком высокого вакуума (как, впрочем, и водород);
- вакансии и СМА генерируются при имплантации (вакансии, как указано выше, инжектируются также при отжиге в ХСА).

Согласно работе [12], К-центр и модифицированный А-центр создают один и тот же уровень в запрещенной зоне кремния ($E_c - 0,31$ эВ). Для совпадения теоретической кривой с расчетной предположили, что положения уровней К-центра и модифицированного А-центра не совсем одинаковы и различаются приблизительно на 0,01 эВ. Это предположение не противоречит данным работы [12] с учетом погрешностей и того факта, что ЦДЛ расположены в атмосферах дислокаций. Использование в качестве «кандидатов» в ЦДЛ других центров [12] не дает согласия со спектральным положением линии D1.

Система энергетических уровней, участвующих в процессе ДЛ, с учетом термовозбуждений представлена на рис. 2. Здесь уровень 1 совпадает с потолком валентной зоны, уровни 2 и 3 относятся к указанным выше дефектам. Уровень 4 совпадает с дном зоны проводимости. Стрелками на рис. 2 указана предполагаемая схема переходов. Переходы $1 \rightarrow 2$ и $1 \rightarrow 3$ происходят с вероятностями A_{12} и A_{13} , зависящими от интенсивности лазерной накачки, и соответствуют забросу электрона при возбуждении лазером на некоторый высоколежащий уровень с последующим быстрым безызлучательным переходом (в общем случае многоступенчатым) на уровни 2 и 3. Переходы $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ и $3 \rightarrow 4$ являются термоактивационными и характеризуются кинетическими коэффициентами

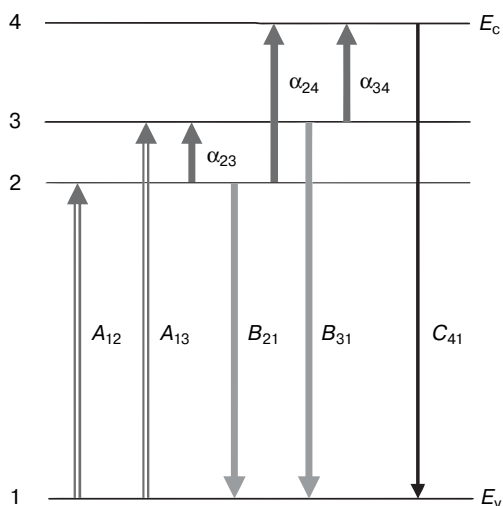


Рис. 2. Схема энергетических уровней в кремнии, принятая при интерпретации температурной зависимости ДЛ (линия D1)

Fig. 2. Energy Diagram of Silicon Accepted for the Interpretation of the DL Temperature Function (D1 line)

$$\alpha_{23} = P_{23}\exp(-E_{23}/kT); \alpha_{24} = P_{24}\exp(-E_{24}/kT);$$

$$\alpha_{34} = P_{34}\exp(-E_{34}/kT),$$

где E_{23}, E_{24}, E_{34} — разности энергий соответствующих уровней; P_{23}, P_{24}, P_{34} — не зависящие от температуры параметры; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана. Переход $4 \rightarrow 1$ считаем не зависящим от температуры.

Будем полагать, что наблюдаемая ДЛ есть суперпозиция излучательных переходов с уровней 2 и 3 в валентную зону с кинетическими коэффициентами B_{21} и B_{31} соответственно, и межзонный переход с уровня 4 на уровень 1 происходит с кинетическим коэффициентом C_{41} . Межцентровые переходы $2 \rightarrow 3$ играют существенную роль при условии достаточно большой локальной плотности ЦДЛ вблизи дислокаций. Тогда для уровней 2 и 3 можно записать следующую систему кинетических уравнений:

$$\dot{N}_2 = A_{12}N_1 - \alpha_{23}N_2 - \alpha_{24}N_2 - B_{21}N_2; \quad (1)$$

$$\dot{N}_3 = A_{13}N_1 + \alpha_{23}N_2 - \alpha_{34}N_3 - B_{31}N_3, \quad (2)$$

где N_1, N_2, N_3 — число соответствующих центров.

Выражение для интенсивности ДЛ как функции температуры имеет вид

$$I(T) = I_{21}(T) + I_{31}(T) = B_{21}N_2 + B_{31}N_3. \quad (3)$$

Это справедливо, если разрешающая способность используемой измерительной аппаратуры не позволяет разделить линии, соответствующие переходам $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$, или если измеряется суммарная интенсивность ДЛ для указанных переходов.

Решение системы (1)–(2) при значениях $E_{23} = 0,014$ эВ, $E_{34} = 0,305$ эВ и подстановка его в уравнение (3) дает зависимость интенсивности ДЛ (линия D1) от температуры, приведенную на рис. 3 (см. третью стр. обложки). На рис. 3 также приведены кривые температурных зависимостей ФЛ, соответствующих переходам $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$. При компьютерном расчете коэффициенты уравнений варьировали таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение с экспериментальной кривой. Из рис. 3 видно, что теоретическая кривая удовлетворительно аппроксимирует экспериментальную. Это свидетельствует в пользу правильности выбора указанных дефектов в качестве «кандидатов» в ЦДЛ. Представление линии D1 в виде суперпозиции двух пиков позволяет также объяснить наблюдавшийся экспериментально немонотонный сдвиг спектрального положения максимума D1. Это — следствие изменения с температурой соотношения интенсивностей переходов $2 \rightarrow 1$ и $3 \rightarrow 1$ (см. рис. 3, третья стр. обложки).

Заметим, что, в отличие от работы [6] и ряда других работ (см. обзор [1]), в предложенной модели не фигурируют одномерные энергетические зоны, связанные с ядром дислокации. Энергетические по-

ложения таких зон должны зависеть от типа дислокаций, а следовательно, от способа их введения, тогда как положения линии D1 практически одинаковы при различных способах [10]. Роль дислокаций в формировании ЦДЛ состоит в том, что поля упругих напряжений дислокаций служат средством «сбора» подвижных точечных дефектов (примесей) и закрепления их в виде неподвижных дефектных комплексов.

Более строгая теория ДЛ требует учета диффузии (дрейфа) носителей заряда в электрических и упругих полях дислокационных атмосфер в процессе возбуждения, возможных сдвигов энергетических уровней в этих полях, рассмотрения квантовых фоновых процессов, вариации уровня Ферми и др. Предложенную здесь феноменологическую модель ДЛ следует рассматривать как первое приближение.

Заключение

Установлено, что в кремнии, в котором дислокационная люминесценция D1 получена путем имплантации ионов Si^+ с энергией 100 кэВ с последующим высокотемпературным отжигом, центры ФЛ сосредоточены преимущественно в области распределения пробегов ионов (на глубине ~ 150 нм), тогда как дислокации, введенные путем имплантационной обработки и отжига, проникают до глубины ~ 1 мкм. Предложено качественное объяснение этого различия.

Предложена феноменологическая модель дислокационной ФЛ D1. Предположено, что за линию D1 ответственны находящиеся в дислокационных атмосферах дефектные комплексы (К-центры и модифицированные А-центры), содержащие собственные дефекты (вакансии, межузельные атомы) и атомы примесей (углерод, кислород, водород). Результаты расчетов по этой модели согласуются с экспериментальными данными по температурной зависимости интенсивности и положения максимума линии D1 для кремния, имплантированного ионами эрбия.

Библиографический список

1. **Соболев, Н. А.** Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с дислокационной люминесценцией (Обзор) / Н. А. Соболев // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 1. – С. 3–25.
2. **Соболев, Н. А.** Дислокационная люминесценция, возникающая в монокристаллическом кремнии после имплантации ионов кремния и последующего отжига / Н. А. Соболев, А. М. Емельянов, В. И. Сахаров, И. Т. Серенков, Е. И. Шек, Д. И. Тетельбаум // ФТП. – 2007. – Т. 41, № 5. – С. 555–557.
3. **Соболев, Н. А.** Фотолуминесценция в кремнии, имплантированном ионами кремния с аморфизирующими дозами / Н. А. Соболев, А. Е. Калядин, Р. Н. Кютт, В. И. Сахаров, И. Т. Серенков, Е. И. Шек, В. В. Афросимов, Д. И. Тетельбаум // ФТП. – 2011. – Т. 45, № 9. – С. 1182–1187.
4. **Михайлов, А. Н.** Влияние ионного легирования на фотолуминесценцию в кремнии, связанную с дислокациями, сформированными путем имплантации ионов Si^+ / А. Н. Михайлов, А. И. Белов, Д. С. Королев, А. О. Тимофеева, В. К. Васильев, А. Н. Шушунов, А. И. Бобров, Д. А. Павлов, Д. И. Тетельбаум, Е. И. Шек // ФТП. – 2014. – Т. 48, № 2. – С. 212–216.
5. **Sobolev, N. A.** Luminescent and structural properties of self-implanted silicon layers in relation to their fabrication conditions /

N. A. Sobolev, A. E. Kalyadin, E. I. Shek, V. I. Vdovin, D. I. Tetel'baum, L. I. Khirunenko // *Solid State Phenomena*. – 2011. – V. 178/179. – P. 341–346. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.178–179.341

6. Осипьян, Ю. А. Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / Ю. А. Осипьян. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 320 с.

7. Blumenau, A. T. Dislocation related photoluminescence in silicon / A. T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P. R. Briddon, T. Frauenheim // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – P. 187404.

8. Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / К. Рейви. – М.: Мир, 1984. – 475 с.

9. Ziegler, J. F. SRIM — The stopping and range of ions in matter (2010) / J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, J. P. Biersack // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. – 2010. – V. 268. – P. 1818–1823.

10. Соболев, Н. А. Инженерия дефектов в технологии полупроводников / Н. А. Соболев. – М.: Lambert Academic Publishing, 2011. – 252 с.

11. Соболев, Н. А. Кремниевые светодиоды с дислокационной люминесценцией при комнатной температуре, изготовленные имплантацией ионов эрбия и газофазного осаждения поликристаллических слоев кремния, сильно легированных фосфором и бором / Н. А. Соболев, А. М. Емельянов, В. В. Забродский, Н. В. Забродская, В. Л. Суханов, Е. И. Шек // *ФТП*. – 2007. – Т. 41, № 5. – С. 635–638.

12. Долголенко, А. П. Электронные уровни конфигураций дивакансий в кремнии / А. П. Долголенко // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2012. – Вып. 5(81). – С. 13–20.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 12–02–00980 и частично поддержано в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России (задание № 3.285.2014/К).

Статья поступила в редакцию 26 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 252–256.

Distribution of D1 Dislocation Luminescence Centers in Si⁺-Implanted Silicon and the Photoluminescence Model

Sergey Nikolaevich Nagornykh¹ — Associate Professor, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (algorithm@sandy.ru); **Vladimir Ivanovich Pavlenkov²** — Deputy Dean, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (pavlenkov.arz@rambler.ru); **David Isaakovich Tetelbaum³** — Leading Researcher, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (tetelbaum@phys.unn.ru); **Aleksey Nikolaevich Mikhailov³** — Head of Laboratory, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (mian@nifti.unn.ru); **Aleksey Ivanovich Belov³** — Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (belov@nifti.unn.ru); **Dmitry Sergeevich Korolev¹** — Assistant, Postgraduate Student (dmkorolev@mail.ru); **Andrey Nikolaevich Shushunov³** — Junior Researcher (anshu@nifti.unn.ru); **Aleksandr Igorevich Bobrov¹** — Engineer, Postgraduate Student (bobrov@phys.unn.ru); **Dmitry Alekseevich Pavlov¹** — Head of Department, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (pavlov@unn.ru); **Elena Il'ichna Shek⁴** — Senior Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (shek@pop.ioffe.rssi.ru).

¹R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, 24 Minina Str., Nizhny Novgorod 603950, Russia

²Arzamas Branch of the N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 36 K. Marx Str., Arzamas, Nizhny Novgorod Region 607220, Russia

³Physical and Technical Research Institute at the N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 23 Bldg 3, Gagarina Ave., Nizhny Novgorod 603950, Russia

⁴A.F. Ioffe Physical–Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 26 Politekhnicheskaya Str., St. Petersburg 194021, Russia

Abstract. Using step-by-step removal of silicon layers, in which dislocation-related photoluminescence is observed after Si⁺ (100 keV, $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ion implantation followed by high-temperature annealing in a chlorine-containing atmosphere, it has been found that a majority of dislocation-related centers of luminescence at $\sim 1.5 \mu\text{m}$ (D1 line) is localized at the depths of Si⁺ ion ranges. Cross-sectional electron microscopy shows that the dislocations introduced by the implantation treatment (implantation plus annealing) penetrate to depths of $\sim 1 \mu\text{m}$. A phenomenological model of the D1-line dislocation-related luminescence is developed based on the assumption that the K-centers and modified A-centers located in the atmospheres of dislocations are responsible for this luminescence line. The temperature dependence of luminescence intensity calculated on the basis of the model fits well the experimental data for the D1 line.

Keywords: silicon, ion implantation, dislocations, dislocation luminescence, photoluminescence model.

References

1. Sobolev N. A. Defect engineering in the implantation-based technology of silicon light-emitting structures with dislocation-related luminescence (Review). *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 1. pp. 3–25. (In Russ.)

2. Sobolev N. A., Emel'yanov A. M., Sakharov V. I., Serenkov I. T., Shek E. I., Tetel'baum D. I. Dislocation-related luminescence in single crystal silicon caused by silicon ion implantation and subsequent annealing. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 5. pp. 555–557. (In Russ.)

3. Sobolev N. A., Kalyadin A. E., Kyutt R. N., Sakharov V. I., Serenkov I. T., Shek E. I., Afrosimov V. V., Tetel'baum D. I. Photoluminescence in silicon implanted by silicon ions at amorphizing doses. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*, 2011, vol. 45, no. 9. pp. 1182–1187. (In Russ.)

4. Mikhailov A. N., Belov A. I., Korolev D. S., Timofeeva A. O., Vasiliev V. K., Shushunov A. N., Bobrov A. I., Pavlov D. A., Tetel'baum D. I., Shek E. I. Effect of ion doping on photoluminescence of silicon originated from dislocations formed by Si⁺ ion implantation. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 2, pp. 212–216. (In Russ.)

5. Sobolev N. A., Kalyadin A. E., Shek E. I., Vdovin V. I., Tetel'baum D. I., Khirunenko L. I. Luminescent and structural properties of self-implanted silicon layers in relation to their fabrication conditions. *Solid State Phenomena*, 2011, vol. 178/179, pp. 341–346. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.178–179.341

6. Osipyan Yu. A. *Elektronnyye svoystva dislokatsii v poluprovodnikakh* [Electronic properties of dislocations in semiconductors]. Moscow: Editorial URSS, 2000. 320 p. (In Russ.)

7. Blumenau A. T., Jones R., Öberg S., Briddon P. R., Frauenheim T. Dislocation related photoluminescence in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, vol. 87, pp. 187404.

8. Reivi K. *Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii* [Defects and impurities in semiconductor silicon]. Moscow: Mir, 1984. – 475 p. (In Russ.)

9. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2010, vol. 268, pp. 1818–1823.

10. Sobolev N. A. *Inzheneriya defektov v tekhnologii poluprovodnikov* [Engineering defects in semiconductor technology]. Moscow: Lambert Academic Publishing, 2011. 252 p. (In Russ.)

11. Sobolev N. A., Emel'yanov A. M., Zabrodskii V. V., Zabrodskaya N. V., Sukhanov V. L., Shek E. I. Silicon light-emitting diodes with dislocation-related luminescence at room temperature prepared by Erbium ion implantation and gaseous-phase evaporation of polycrystalline silicon layers heavily doped with boron and phosphorus. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov = Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 5. pp. 635–638. (In Russ.)

12. Dolgolenko A. P. Electronic configurations of the levels of divacancies in silicon. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie = Problems of atomic science and technology: Physics of radiation damages and effects in solids*. 2012, vol. 5(81), pp. 13–20. (In Russ.)

Acknowledgements. This study was carried out under RFRF Grant No. 12–02–00980 and partially supported by the design section of the State Task of Ministry of Education and Science of Russia (Task No. 3.285.2014/K).

Received August 26, 2014

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

SIMULATION OF PROCESSES AND MATERIALS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 257–267.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-257-267*

УДК 621.315.592:548.4

РАСЧЕТНО–ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ НА ФОРМУ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГЕПТАДЕКАНА И ГАЛЛИЯ В МОДЕЛИ МЕТОДА ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2014 г. Н. А. Вerezуб¹, А. И. Простомолотов¹,
В. С. Бердников², В. А. Винокуров²

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук,
просп. Академика Лаврентьева, д. 1, 630090, Новосибирск, Россия

Процессы конвективного теплопереноса и кристаллизации изучены на основе упрощенной, но единой расчетно–экспериментальной модели метода Чохральского, в которой использованы два вещества с температурами плавления, близкими к комнатным: одно (гептадекан) с низкой, другое (галлий) с высокой теплопроводностью. Благодаря прозрачности расплава гептадекана визуализированы структуры как самого течения расплава, так и его закристаллизовавшейся части в лабораторном эксперименте, что обеспечило расчетную модель данными для тестирования. На основе численных расчетов проведено параметрическое изучение структур течения, тепловых потоков на охлаждаемом диске и определена зависимость формы фронта кристаллизации для обоих веществ от режимов конвективного теплообмена: термогравитационной и смешанной (т. е. при дополнительном вращении кристалла) конвекции.

Ключевые слова: моделирование, кристаллизация, гидродинамика, теплоперенос, модель метода Чохральского.

Введение

В настоящее время математическое моделирование стало важной составляющей в развитии технологий и оборудования для выращивания кристаллов. Наибольшие успехи по глубине охвата физических процессов и в преодолении вычислительных трудностей достигнуты при моделировании конвективного тепло– и массопереноса при выращивании кристаллов из расплава методом Чохральского. С помощью современных сопряженных математических моделей определяют тепловые условия и примесный состав расплава и кристалла, изменения формы фронта кристаллизации (ФК) и напряженно–деформированное

состояние кристалла. Эти параметры рассчитывают с учетом сложного радиационного теплообмена, геометрии и характеристик материала для конкретных тепловых узлов, используемых при выращивании кристаллов. Эти модели реализуют с помощью современных программных комплексов. Однако адекватное их применение сталкивается с тем, что они перегружены большим числом недостаточно точно известных физических коэффициентов для применяемых в моделях конкретных процессов и неопределенностью задания настроечных расчетных параметров для обеспечения устойчивости и точности счета. Верификация результатов счета по таким моделям проводится недостаточно подробная.

Вerezуб Наталия Анатольевна¹ — старший научный сотрудник, канд. физ.–мат. наук, e-mail: verezub@ipmnet.ru; **Простомолотов Анатолий Иванович**¹ — ведущий научный сотрудник, доктор техн. наук, e-mail: prosto@ipmnet.ru; **Бердников Владимир Степанович**² — заведующий лабораторией, доктор физ.–мат. наук, e-mail: berdnikov@itp.nsc.ru; **Винокуров Виктор Александрович**² — научный сотрудник, канд. физ.–мат. наук.

Цель работы — детальное изучение процессов конвективного теплопереноса и кристаллизации на более простой, но единой расчетно-экспериментальной модели кристаллизации веществ (гептадекана и галлия) с температурами плавления, близкими к комнатным, методом Чохральского. Это является развитием более ранних исследований авторов без учета процесса кристаллизации с использованием этилового спирта в качестве рабочей среды [1].

Расчетная модель разработана на основе как базовой версии пакета программ *AnsysFluent* [2], так и ряда написанных авторами пользовательских UDF-подпрограмм на языке C++, позволивших кардинально расширить возможности этого пакета для конкретных задач (например, для учета вращения кристаллизующейся фракции). Эксперименты были проведены на лабораторной модели с использованием кристаллизующихся при комнатной температуре веществ.

Лабораторная установка

Лабораторная установка аналогична той, которую использовали в экспериментах с некристаллизующейся средой — этиловым спиртом [3]. Схема установки показана на рис. 1.

Нарушение теплового баланса на свободной поверхности практически исключено. Для этого вал 6 и установленный на нем диск (модель кристалла) теплоизолированы слоем пенопласта 10. Крышка 4, изолирующая слой воздуха над свободной поверхностью от окружающей среды, также изготовлена из плотного пенопласта. Кроме того, дополнительно использовали поролоновую изоляцию сверху. Среднюю температуру системы тигель—жидкость—кристалл поддерживали максимально близкой к комнатной. Критерием отсутствия испарения и теплоотдачи со свободной границы служило отсутствие градиента температуры по нормали к поверхности со стороны жидкости. Для этого специально измеряли профили температуры в жидкости. Таким образом, были приняты меры для исключения испарения и конденсации рабочей жидкости на холодной поверхности вала и модели кристалла (диске). В результате свободная граница оставалась практически адиабатической.

Для визуализации течения использовали мелкие частицы алюминия (чешуйчатые частицы размером ~10—15 мкм). Все наблюдения были сделаны в центральном поперечном сечении с помощью плоского светового луча малой толщины (1—2 мм). Для измерений полей скорости использовали цифровые видеокамеры. Видеофильмы вводили в компьютер и обрабатывали с помощью оригинальных программ. Компьютерная обработка позволила получать векторные поля скорости (или поля мгновенных траекторий движения визуализированной жидкости), что аналогично фотосъемке с высокой выдержкой.

Горячие спаи константан—нихромовых термопар зонда толщиной ~0,1 мм были стравлены до 10—15 мкм; их монтировали для регистрации температуры в заданных точках расплава, включая тонкие пограничные слои. Использовали специальную методику для регистрации статистических данных (для $N = 2048$ шагов по времени) с интервалами между измерениями ~0,2—0,5 с из экспериментальных записей температуры. На дне и боковых стенках тигля установлено 7 термопар, на модели кристалла — 3 термопары для контроля распределения температуры на стенках в радиальном и азимутальном направлениях. Средние перепады температуры между стенками тигля и моделями кристаллов использовали для определения чисел Грасгофа.

В отличие от метода Чохральского, реализуемого для роста кристаллов, в рассмотренной лабораторной установке вытягивание кристалла не происходит. Однако создаются такие условия охлаж-

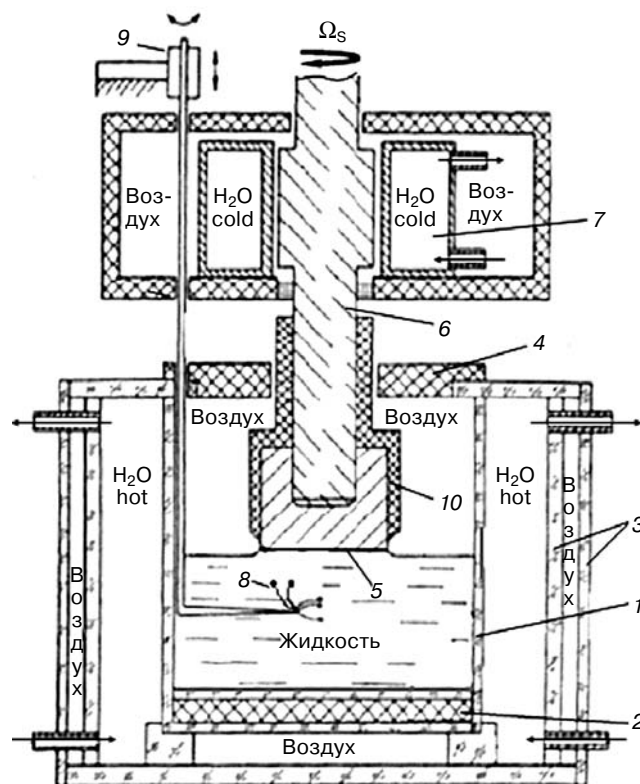


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проверки расчетной модели:

- 1 — цилиндрический кварцевый тигель; 2 — адиабатическое дно; 3 — закрытая прозрачная нагреваемая камера с двойными оргстеклянными боковыми стенками; 4 — пенопластовый верхний экран; 5 — сменные модели дисков; 6 — массивный вал; 7 — закрытая охлаждаемая камера; 8 — термопарный зонд; 9 — механизм для перемещения зонда; 10 — слой теплоизоляции из пенопласта высокой плотности

Fig. 1. Schematic of the Laboratory Setup for Simulation model Checking:

- (1) Cylindrical Quartz Crucible, (2) Adiabatic Bottom, (3) Isolated Transparent Heating Chamber with Double-Layer Plexiglass Side Walls, (4) Plastic Foam Top Screen, (5) Replaceable Disc Models, (6) Massive Shaft, (7) Isolated Cooling Chamber, (8) Thermocouple Probe, (9) Probe Movement Gear, (10) High Density Plastic Foam Heat Insulation Layer

дения вала 6, чтобы на внешней поверхности диска 5 поддерживалась заданная температура $T_S < T_M$ (где T_M — температура плавления). Таким способом моделируется не направленная кристаллизация вверх вдоль оси, а объемная — в область расплава. Область расплава заполняется кристаллизующейся при комнатной температуре жидкостью — гептадеканом или галлием.

В расплавленном состоянии гептадекан является прозрачным, но его прозрачность исчезает по мере отвердевания. Граница расплава и закристаллизовавшейся фракции является достаточно отчетливой и может быть зафиксирована цифровой видеокамерой. Кроме этого, может быть измерена температура в ряде контрольных точек с помощью термопарного зонда 8.

Расплав галлия непрозрачный, поэтому для него проводили только измерения температуры. Наибольший интерес представлял тепловой поток из расплава в кристалл для различных режимов конвекции.

Геометрия рабочей зоны была следующей: $R_C = 0,1475$ м — радиус цилиндрического тигля, $R_S = 0,0536$ м — радиус диска, H — изменяемая высота расплава.

Математическая постановка задачи

Математическая модель учитывает все упомянутые выше особенности установки для физического моделирования. Для расчетов использовали формулировку математической модели метода Чохральского в гидродинамическом приближении. В отличие от предыдущих ее версий [1], эта модель учитывает кристаллизацию расплава.

Схема модели (рис. 2) включает цилиндрический тигель ($R_C = 0,1475$ м, $H = 0,1032$ м, $H/R_C = 0,7$), заполненный расплавом, который частично закрыт сверху соосным диском ($R_S = 0,0536$ м, $R_C/R_S = 2,75$). Модель дополнена датчиками температуры ($z \times r$) [м]: 11 — (0,0516, 0,0134), 12 — (0,0516, 0,1425), 13 — (0,005, 0,0134).

В отличие от модели для изучения конвекции в спирте, реализованной ранее в приближении Буссинеска, в рассматриваемом случае с учетом процесса кристаллизации в расчетах задается температурное изменение плотности $\rho(T)$, теплопроводности $\lambda(T)$ и динамической вязкости жидкости $\mu(T)$. Предполагали, что между кристаллом (твердой фракцией) и расплавом (жидкой фракцией) существует промежуточная фракция — 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

$$\beta = \frac{T - T_{sol}}{T_{liq} - T_{sol}}.$$

Для твердой фракции и области кристаллизации при $T < T_{liq}$ уравнение теплопереноса относительно энтальпии $h = C_p T$ имеет следующий вид:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{V_p \partial(\rho h)}{\partial z} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q,$$

где C_p — теплоемкость, задается постоянной величиной; V_p — постоянная скорость вытягивания кристалла вдоль оси z ; $Q = \beta H_L$ — объемный источник, который учитывает выделение скрытой теплоты кристаллизации H_L в области кристаллизации; в кристалле при $T < T_{sol}$ коэффициент $\beta = 0$.

Для жидкой фракции уравнение теплопереноса можно записать в виде

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \nabla(\mathbf{V} \rho h) = \nabla(\lambda \nabla T),$$

а уравнения движения и неразрывности жидкости — в виде

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

$$\text{div}(\rho h \mathbf{V}) = 0,$$

где $\mathbf{V}$ — вектор скорости; p — давление, $\mathbf{g}$ — вектор гравитации.

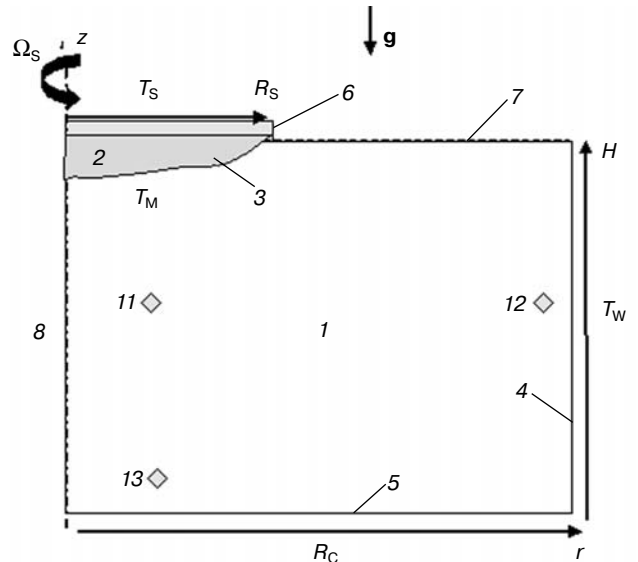


Рис. 2. Схема расчетной модели метода Чохральского: 1 — модельный материал в расплавленном состоянии при комнатной температуре; 2 — закристаллизовавшаяся часть материала, контактирующая с охлаждаемым диском; 3 — ФК при температуре плавления T_M ; 4 — термостатированная до температуры T_W боковая стенка тигля; 5 — теплоизолированное дно тигля; 6 — термостатированный до температуры $T_S < T_W$ соосный с тиглем диск, частично закрывающий поверхность расплава; 7 — свободная теплоизолированная поверхность расплава; 8 — ось симметрии; 11–13 — датчик температуры

Fig. 2. Schematic of the Czochralsky Method Simulation Model: (1) Simulated Molten Material at Room Temperature, (2) Solidified Area in Contact with Cooled Disc, (3) Shape of Solidification Front at Melting Point T_M , (4) Crucible Side Wall Stabilized at T_W , (5) Heat Insulated Crucible Bottom, (6) Disc Coaxial with Crucible and Partially Covering Melt Surface, Stabilized at $T_S < T_W$, (7) Free Heat Insulated Melt Surface, (8) Symmetry Axis, (11–13) Temperature Gage

Согласно данной модели, в тигле находится расплавленная фракция 1 кристаллизующегося при температуре T_M материала. Его расплавленное состояние обеспечивают нагревом боковой стенки тигля 4 до температуры $T_W > T_M$. Предполагают, что дно тигля 5 и свободная поверхность расплава 7 адиабатические. Центральная часть поверхности расплава закрыта жестким диском, соосным с тиглем. На всей поверхности охлаждаемого диска 6 поддерживается температура $T_S < T_M$. Диск 6 может вращаться со скоростью Ω_s , и на расплав действует сила тяжести g . Охлаждение диска приводит к кристаллизации расплавленного материала под поверхностью диска с образованием затвердевшей области 2.

Для регистрации изменений температурного поля в процессе численного эксперимента в расплав помещены три датчика 11–13, с которых записываются временные зависимости температуры и скорости расплава в данных точках. Затем эти записи обрабатываются программами спектрального анализа.

В процессе расчетов изучают форму ФК 3 в зависимости от режимов тепловой конвекции, изменяемых с помощью задания конкретных значений температуры (T_W , T_S) и скорости вращения диска Ω_s . Для конкретного исследуемого материала (гептадекана, галлия) задается температура кристаллизации T_M .

Процессы кристаллизации исследовали для двух материалов, кристаллизующихся при темпе-

ратуре, близкой к комнатной (гептадекана и галлия с T_M , составляющими 295 и 302,8 К соответственно). Эти процессы были рассчитаны в двух режимах конвективного теплопереноса:

- при отдельном действии гравитационно-капиллярной тепловой конвекции;
- при ее совместном действии с вращением кристалла со скоростью Ω_s .

При работе с галлием в условиях комнатного эксперимента (без вакуумной камеры) на свободной поверхности расплава 7 образуется оксидная пленка, которая препятствует возникновению термокапиллярной конвекции. Поэтому в расчетах ее не учитывали.

В таблице приведены теплофизические параметры материалов (в основном, взяты из справочника [4]) и расчетные гидродинамические критерии подобия.

Формы фронта кристаллизации в различных режимах тепловой конвекции

Нагрев боковой стенки тигля вызывает в гравитационном поле g тепловую конвекцию, при которой нагреваемый расплав движется вверх вдоль этой стенки к охлаждаемому диску. Это движение усиливается действием термокапиллярных сил на свободной поверхности расплава. Вблизи диска происходит кристаллизация расплава с образованием твердой фракции 2 (см. рис. 2), объем и форма которой зависит от режима конвекции.

В лабораторном эксперименте [5] был рассмотрен режим тепловой конвекции в гептадекане при следующих задаваемых температурах: $T_S = 292,53$ К, $T_W = 295,9$ К, который был использован в данной работе для верификации результатов математического моделирования. Анализировали формирование формы ФК. В расчетах форма ФК определялась по изотерме солидуса T_{sol} . При разности температур между боковой стенкой и диском $\Delta T = 3,37$ К значения критериев дано в таблице.

В результате расчетов было зафиксировано одновихревое стационарное течение (рис. 3, а). Модуль скорости достигает максимума $V_m = 1,01 \cdot 10^{-2}$ м/с в «опускном» течении вблизи оси. Однако подъемное течение вблизи боковой стенки тигля происходит существенно медленнее ($V_m \approx 5,1 \cdot 10^{-4}$ м/с). Возникает вертикальная стратификация температурного поля, характеризующаяся радиальной температурной однородностью и тем, что верхние приповерхностные слои расплава значительно более прогреты, чем его придонные слои. Основная неоднородность температурного поля возникает в подкристалльной области, где охлаждающийся расплав стекает вниз вдоль ФК. При этом изотерма T_{sol} (см. рис. 3, б) и фото ФК, сделанное на лабораторной установке (см. рис. 3, в), удовлетворительно согласуются по выпуклости в расплав ФК.

Теплофизические параметры и критерии подобия

[Thermophysical Parameters and Identity Criteria]

Параметр	Гептадекан	Галлий
T_M , К	295	302,8
ρ , кг/м ³	787 (273 К) 778 (295 К) 769 (303 К)	5904 (298 К) 6093 (303 К)
β_T , 1/К	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
ν , м ² /с	$5,187 \cdot 10^{-6}$ (295 К)	$3,24 \cdot 10^{-7}$
σ , Н/м	0,0281 (295 К) 0,0214 (373 К)	0,706 (323 К) 0,705 (373 К)
$\partial\sigma/\partial T$, Н/(м · К)	$8,38 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
λ , Дж/(с · м · К)	0,1368 (295 К) 0,1319 (313 К)	28,1 (300 К) 26 (304 К)
C_p , Дж/(кг · К)	2247	373
H_L , Дж/кг	$3,2 \cdot 10^5$	$0,8 \cdot 10^5$
$Pr = \nu C_p / \lambda$	66,37	0,026
$Gr = g \beta_T R_S^3 \Delta T / \nu^2$	$2,21 \cdot 10^5$	$7,60 \cdot 10^7$
$Mn = (\partial\sigma/\partial T) R_S C_p \Delta T / \nu \lambda$	$4,79 \cdot 10^4$	—
$Re = R_S^2 \Omega_s / \nu$	$5,54 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^3$

Обозначения: β_T — объемное тепловое расширение; ν — вязкость кинематическая; σ — поверхностное натяжение; $\partial\sigma/\partial T$ — поверхностное тепловое расширение; λ — теплопроводность; C_p — теплоемкость; H_L — теплота плавления; Mn — число Марангони.

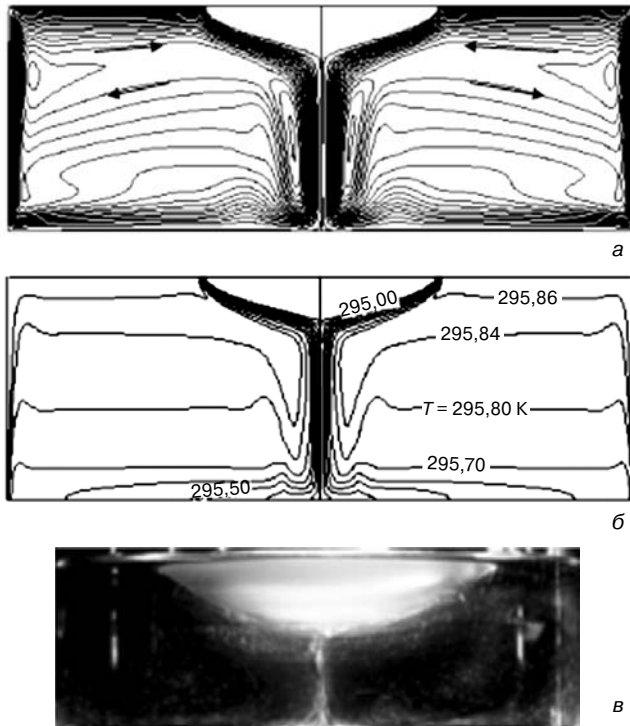


Рис. 3. Кристаллизация гептадекана при тепловой конвекции ($T_S = 292,53$ К, $T_W = 295,9$ К, $Gr = 2,21 \cdot 10^5$): а — линии тока; б — изотермы; в — фото закристаллизовавшейся части (светлая область)

Fig. 3. Heptadecane Solidification for Heat Convection ($T_S = 292,53$ К, $T_W = 295,9$ К, $Gr = 2,21 \cdot 10^5$): (a) flow curves, (b) isothermal curves, (c) solidified portion image (bright area)

Интерес представляет исследование возможности управления формой ФК. С этой целью были рассчитаны формы ФК гептадекана для разных режимов тепловой конвекции:

- в зависимости от числа Gr ;
- при вариации разности температур ΔT .

В первом случае при заданной разности температур $\Delta T = 3,37$ К между боковой стенкой тигля ($T_W = 295,9$ К) и диском ($T_S = 292,53$ К) проведены расчеты для разных значений числа Грасгофа Gr в диапазоне $22,1—2,21 \cdot 10^5$ (рис. 4). Анализ результатов расчета (см. рис. 4) показал, что при самом малом значении числа Грасгофа (кривая 1) скорость движения расплава незначительная, и перенос тепла осуществляется в режиме теплопроводности, а твердая фаза охватывает всю центральную часть материала. Увеличение числа Грасгофа приводит к постепенному уменьшению вертикального и радиального размера кристалла (кривые 2—5), причем кривая 5 соответствует данным рассмотренного выше теста. Эти результаты качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными ранее [6].

Расчет, проведенный при другой разности температур $\Delta T = 1,6$ К и $Gr = 1,1 \cdot 10^5$ (см. рис. 4, кривая 6), соответствовал температуре на боковой стенке тигля $T_W = 295,9$ К и на диске $T_S = 294,3$ К. Можно заметить, что этот режим отличается от предыдущих (кривые 1—5) режимов некоторым повышением темпе-

ратуры охлаждающего диска, однако это значительно влияет на спрямление формы ФК (кривые 5 и 6).

Таким образом, для рассматриваемой постановки задачи можно сделать следующий вывод. На форму ФК влияет не только интенсивность тепловой конвекции, зависящая от числа Gr и определяемая разностью температур между нагреваемой боковой стенкой тигля T_W и температурой кристаллизации T_M , но и температура охлаждаемого диска T_S .

Интерес представляют также закономерности изменения формы ФК для материалов с существенно более высокой теплопроводностью, чем гептадекан. Для такого модельного вещества были проведены расчеты с увеличенным в 10^3 раз по сравнению с гептадеканом коэффициентом теплопроводности в твердой и жидкой фазах. При этом число Прандтля Pr для расплава уменьшилось до 0,066 и стало соответствовать значению, характерному для расплавов металлов и полупроводников. Формы ФК, линии тока и изотермы в расплаве такого модельного вещества показаны на рис. 5. Они были рассчитаны для примерно тех же режимных параметров, что и для гептадекана: при $\Delta T = 3,37$ К, $T_W = 295,9$ К, $T_S = 292,53$ К и примерно в том же диапазоне чисел Gr : $380—3,8 \cdot 10^5$.

Однако можно заметить некоторые отличия в форме ФК для близких режимов тепловой конвекции. Например, в модельном веществе при большем числе Gr (см. рис. 5, а) сохраняется форма твердой фазы, охватывающая всю центральную часть тигля, а при $Gr = 3,8 \cdot 10^5$ (см. рис. 5, в) объем кристалла существенно больше, чем для гептадекана (см. рис. 4, кривая 5). Это позволяет сказать, что зависимость формы ФК от конвекции и теплопереноса в расплаве для веществ с большим коэффициентом теплопроводности (металлов, полупроводников) существенно ниже, чем для органических и оксидных веществ с низкой теплопроводностью.

По результатам расчетов сделаны количественные обобщения. Графики наиболее важных характе-

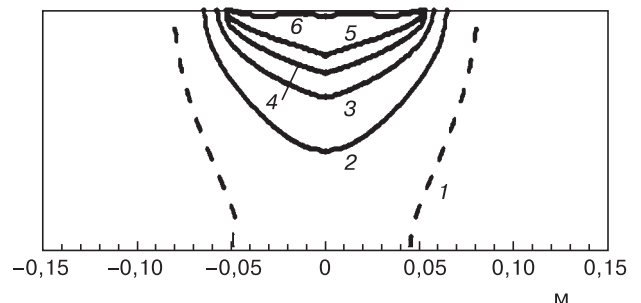


Рис. 4. Формы ФК гептадекана в разных режимах тепловой конвекции при $\Delta T = 3,37$ К ($T_W = 295,9$ К, $T_S = 292,53$ К) (1—5) и $\Delta T = 1,6$ К ($T_W = 295,9$ К, $T_S = 294,3$ К) (6) и разных числах Gr : 1 — 22,1; 2 — 221; 3 — 2210; 4 — $2,21 \cdot 10^4$; 5 — $2,21 \cdot 10^5$; 6 — $1,1 \cdot 10^5$

Fig. 4. Heptadecane Solidification Front Shapes for Different Heat Convection Modes at $\Delta T = 3,37$ К ($T_W = 295,9$ К, $T_S = 292,53$ К) (1—5) and $\Delta T = 1,6$ К ($T_W = 295,9$ К, $T_S = 294,3$ К) (6) and different Gr : 1 — 22,1; 2 — 221; 3 — 2210; 4 — $2,21 \cdot 10^4$; 5 — $2,21 \cdot 10^5$; 6 — $1,1 \cdot 10^5$

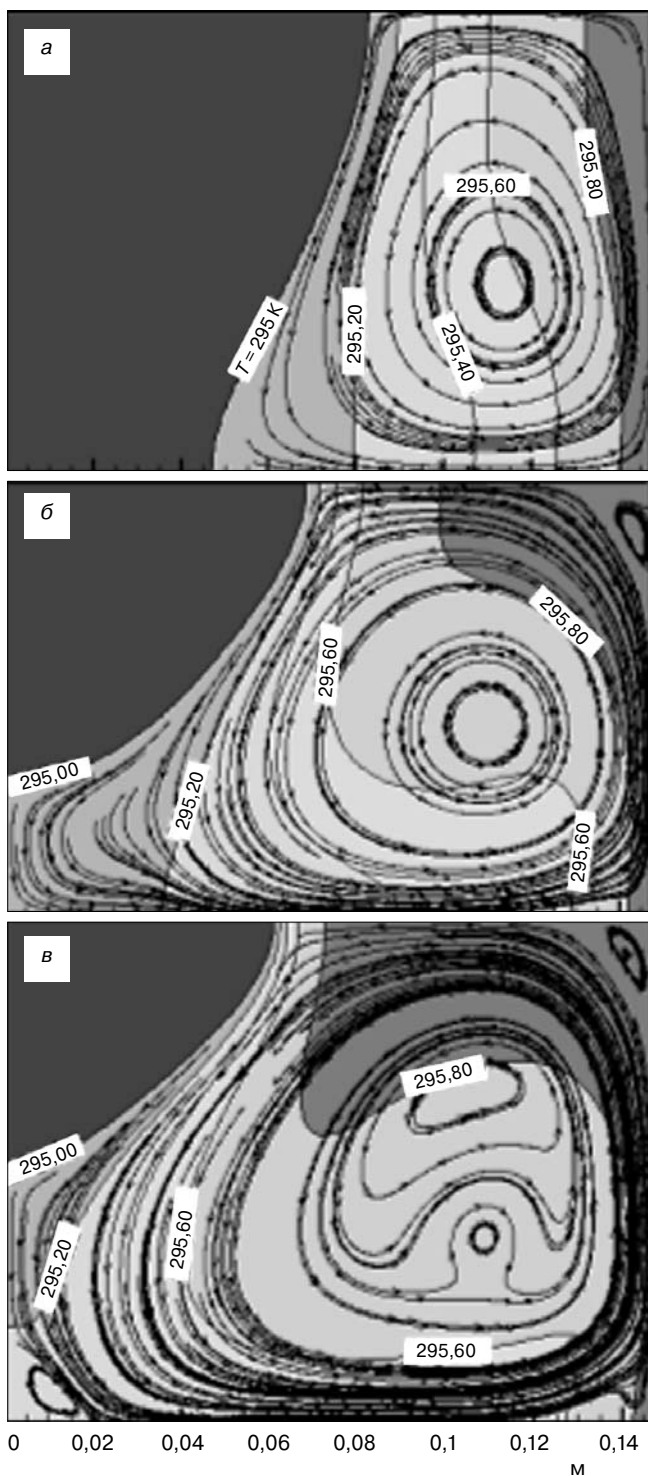


Рис. 5. Форма ФК, линии тока и изотермы в расплаве модельного вещества с малым числом Прандтля ($Pr = 0,066$) при $\Delta T = 3,37$ К ($T_W = 295,9$ К, $T_S = 292,53$ К) и разных числах Gr : а — 380; б — 3800; в — $3,8 \cdot 10^5$

Fig. 5. Solidification Front Shapes, Flow Curves and Isothermal Curves for Model Material Melt with Low Prandtl Number ($Pr = 0.066$) at $\Delta T = 3.37$ K ($T_W = 295.9$ K, $T_S = 292.53$ K) and different Gr : (a) 380; (b) 3800; (c) $3.8 \cdot 10^5$

ристик были построены в зависимости от числа Gr для различных температур охлаждаемого диска T_S , а также для больших и малых чисел Pr . Эти графики приведены на рис. 6 для величины выпуклости ФК в расплав Δ (а) и теплоотдачи на диске, выраженной

через относительную величину интегрального числа Нуссельта Nu (б), которую вычисляли как отношение интегрального потока тепла из кристалла в диск при конкретном числе Gr к его величине в режиме теплопроводности [5].

Можно отметить, что выпуклость ФК уменьшается при увеличении числа Gr (см. рис. 6). Ее большие значения соответствуют меньшему числу Pr (см. кривые 1 и 3). Например, при $Gr = 10^4$ ее значения отличаются в 2,5 раза: $\Delta = 0,035$ м для большого числа $Pr = 66,37$ и $\Delta = 0,087$ м для малого числа $Pr = 0,066$.

Как было отмечено выше (см. рис. 5, кривая б), изменение температуры охлаждаемого диска T_S приводит к существенному уменьшению выпуклости ФК. При $Gr = 10^5$ и большом числе Pr ее значения отличаются в 5 раз: $\Delta = 0,025$ м для $T_S = 292,53$ К и $\Delta = 0,005$ м для $T_S = 294,3$ К (см. для сравнения кривую 1 и точку 2 на рис. 6, а).

В рассматриваемой модели источником притока тепла в расплав является нагреваемая боковая стенка тигля, а сток тепла происходит на охлаждаемом

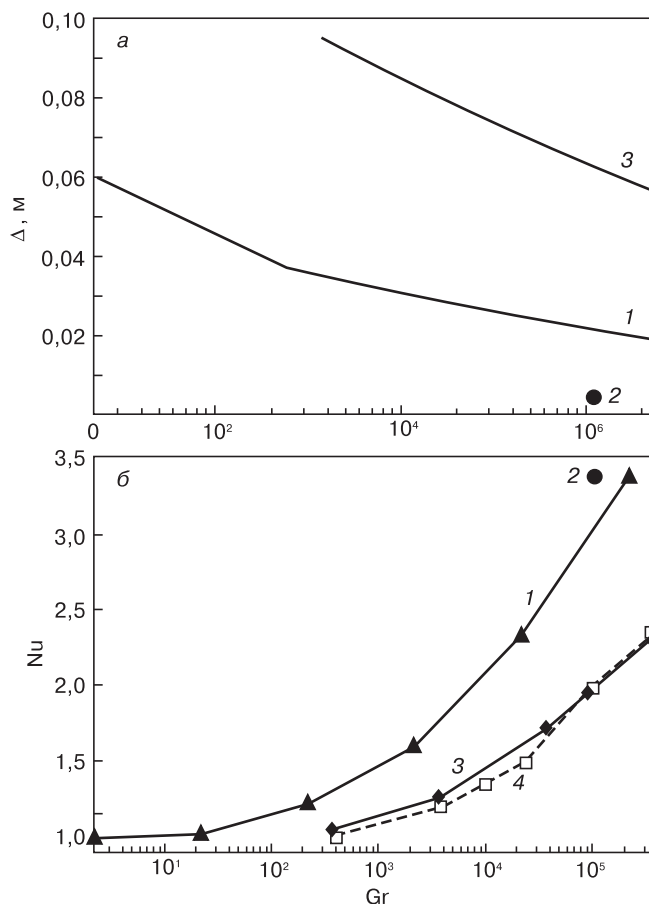


Рис. 6. Зависимости величины выпуклости ФК в расплав Δ (а) и числа Nu (б) от числа Gr при больших и малых значениях числа Pr :

1 — $Pr = 66,37$, $T_W = 292,53$ К; 2 — $Pr = 66,37$, $T_W = 294,23$ К; 3 — $Pr = 0,066$, $T_W = 292,53$ К; 4 — $Pr = 0,050$ [5]

Fig. 6. (a) Solidification Front Convexity Towards Melt Δ and (b) Nu Number as Functions of Gr for High and Low Pr : 1 — $Pr = 66.37$, $T_W = 292.53$ K; 2 — $Pr = 66.37$, $T_W = 294.23$ K; 3 — $Pr = 0.066$, $T_W = 292.53$ K; 4 — $Pr = 0.05$ [5]

диске. Расчеты проводили до момента установления теплового баланса, когда интегральный поток втекающего тепла на боковой стенке незначительно (не более чем на 5 %) отличался от интегрального стока тепла на диске. На рис. 6, б показано изменение относительной величины интегрального стока тепла на диске (числа Nu), полученное в результате нормировки исходной величины теплового потока для конкретного числа Gr на аналогичное его значение для режима теплопроводности.

Можно отметить, что сток тепла растет с увеличением числа Gr . Причем этот рост происходит существенно быстрее для большего числа Pr (см. для сравнения рис. 6, б, кривые 1, 3 и 4). При $Gr = 10^5$ эти значения отличаются примерно в 1,7 раза ($Nu = 3,1$ для $Pr = 66,37$ и $Nu = 1,8$ для $Pr = 0,066$). Согласно работе [5], данные для кривой 4 были получены при малом числе $Pr = 0,05$, они хорошо согласуются с результатами данной работы при малом числе $Pr = 0,066$ (см. рис. 6, б, кривая 3).

Изменение температуры охлаждаемого диска T_S также приводит к некоторым отличиям. Например, при $Gr \approx 10^5$ и большом числе Pr значения Nu отличаются примерно в 1,1 раза: $Nu = 3,1$ для $T_S = 292,53$ К и $Nu = 3,4$ для $T_S = 294,3$ К (см. для сравнения кривую 1 и точку 2 на рис. 6, б). Такое увеличение стока тепла объясняется тем, что влияние небольшого повышения температуры T_S на 1,77 К существенно меньше, чем вызванное им уменьшение выпуклости ФК.

Особенности теплопереноса и форм фронта кристаллизации при вращении кристалла и тепловой конвекции

Вопрос о влиянии вращения кристалла на форму ФК обсуждается уже много лет, начиная с публикации [7]. В его основе лежит представление о наличии в тигле ламинарного течения расплава с двумя вихрями. Один из этих вихрей вызван тепловой конвекцией за счет нагрева тигля, другой (с противоположным направлением движения) — вращением кристалла.

В этом случае форму ФК не рассчитывают, а ее вогнутость или выпуклость в расплав оценивают на качественном уровне путем оценки отношения чисел Грасгофа и Рейнольдса Re в следующем виде: $\gamma = Gr/Re^2$, или в некоторой другой их комбинации. Обычно считают, что при $\gamma > 1$ преобладает тепловая конвекция, и возникает выпуклый ФК, а при $\gamma < 1$ конвекция определяется вращением кристалла, и ФК является вогнутым. Эти представления были полезны и многократно тестировались экспериментально при выращивании оксидных монокристаллов. В частности, оценивали критический радиус, соответствующий инверсии ФК от сильно выпуклой к слегка вогнутой форме при росте конусной части монокристалла [8, 9].

Эти представления послужили основой для большого числа работ по математическому моделированию конвективного теплопереноса в гидродинамической модели метода Чохральского без учета процесса кристаллизации [10, 11].

Работы такого типа имели практическую значимость, если опирались на экспериментальные наблюдения и их данные. Это относится к работе [11], где критерий для формы ФК был основан на экспериментальном наблюдении за свободной поверхностью расплава в процессе выращивания монокристаллов гранатовой структуры. Так, если на поверхности расплава были видны структуры, напоминающие лепестки [12], то это соответствовало плоскому ФК с преобладанием вынужденной конвекции от вращения кристалла. В противном случае преобладала тепловая конвекция, и ФК был выпуклым в расплав. В работе [11] был предложен способ эффективного воздействия на форму ФК с помощью контролируемого изменения скорости вращения кристалла в процессе его выращивания.

В настоящее время в технологическую практику активно внедряются сопряженные математические модели со сложным радиационным теплообменом и учетом процесса кристаллизации. С их помощью создаются расчетные модели и даются практические рекомендации применительно к реальным установкам и режимам выращивания кристаллов методом Чохральского. Однако до сих пор расчетный процесс кристаллизации не был протестирован на данных лабораторного эксперимента.

Расчетный тест по данным лабораторного эксперимента выполняли применительно к кристаллизации гептадекана, характеризующегося, как и оксидные и органические материалы, большим числом Прандтля $Pr = 66,37$. Тепловые условия задавали следующим образом: $T_S = 292,53$ К и $T_W = 295,9$ К (т. е. разность температур $\Delta T = 3,37$). Предполагали наличие термогравитационной и термокапиллярной конвекций, а также вынужденной конвекции от вращения диска с угловой скоростью $\Omega_s = 1$ рад/с. Значения теплофизических параметров и рассчитанные критерии подобия для этого теста приведены в таблице.

В соответствии с картиной течения, показанной на рис. 7, а, основное подъемное движение происходит за счет термогравитационной конвекции вблизи боковой стенки тигля. Скорость подъемного течения достигает $7,7 \cdot 10^{-4}$ м/с. Оно несколько усиливается в радиальном направлении к ФК в приповерхностном слое за счет действия термокапиллярных сил. Охлаждение диска приводит к кристаллизации расплава в подкристалльной области с формированием выпуклой в расплав отвердевшей области.

Однако вращение диска существенно влияет на течение расплава в подкристалльной области. Центробежные силы, возникающие при вращении твердой выпуклой области, создают вихревое движение (вы-

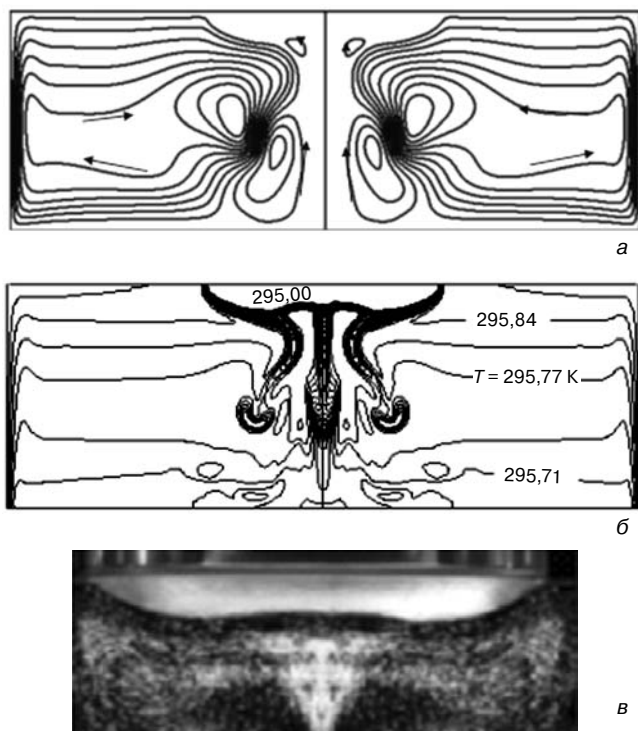


Рис. 7. Кристаллизация гептадекана при тепловой конвекции и вращении диска ($\Omega_s = 1$ рад/с, $Re = 554$): а — линии тока; б — изотермы; в — фото закристаллизовавшейся части (светлая область)

Fig. 7. Heptadecane Solidification for Heat Convection and Disc Rotation ($\Omega_s = 1$ rad/s, $Re = 554$): (a) flow curves, (b) isothermal curves, (c) solidified portion image (bright area)

нужденную конвекцию) противоположно направлению тепловой конвекции (см. рис. 7, а). Линейная скорость вращения кромки закристаллизовавшейся части достигает большой величины $5,56 \cdot 10^{-2}$ м/с, что вовлекает во вращательное движение весь объем расплава. Но течение в меридиональной плоскости (радиальная и осевая компоненты скорости) существенно медленнее. Вблизи оси тигля расплав всплывает вверх (с осевой скоростью $V_z \approx 4,14 \times 10^{-3}$ м/с) и отбрасывается центробежными силами, действующими на твердой выпуклой поверхности. Такое встречное течение приводит к ослаблению воздействия тепловой конвекции на форму ФК. Это проявляется в виде центрального прогиба вверх в профиле ФК, и обычно такой ФК называется W-образным. Расчетная форма ФК, представленная изотермой T_{sol} , и экспериментальное фото закристаллизовавшейся области хорошо между собой согласуются (см. для сравнения рис. 7, б и в).

Интерес представляет также оценка распространенного на практике параметра γ . В данном тесте его значение составляет 0,72, что соответствует условию преобладания тепловой конвекции ($\gamma < 1$) и согласуется с полученными авторами результатами.

Можно отметить, что описанная выше картина течения в целом остается неизменной во времени. Однако интенсивности вихрей как вынужденной, так и тепловой конвекции изменяются колебательно во

времени. Такая колебательная неустойчивость двухвихревого течения вызывает периодическое возникновение, развитие и отрыв «холодных» термических потоков (термиков) вблизи ФК (см. рис. 7, б).

Явление переноса тепла термиками применительно к модели метода Чохральского (без учета процесса кристаллизации) было подробно рассмотрено ранее для тепловой конвекции в этиловом спирте [1]. Настоящее исследование показало особенности этого явления в процессе кристаллизации гептадекана с отличной от плоской формой ФК.

По-видимому, это фундаментальное явление играет важную роль в образовании полосчатой неоднородности кристаллов, которая связана с колебательным вхождением примесей в кристалл в процессе кристаллизации. Отметим, что форма и положение ФК практически не изменяются во времени. Однако тепловой пограничный слой вблизи ФК подвержен значительным изменениям.

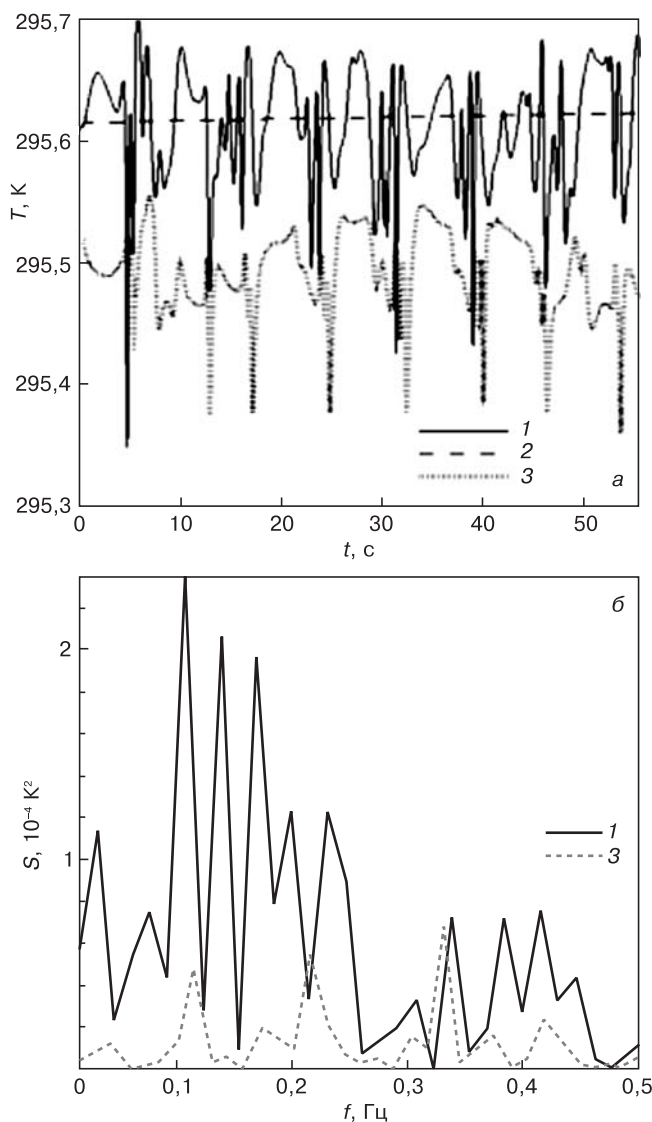


Рис. 8. Графики колебаний температуры (а) и соответствующие им спектральные плотности (б) в точках расплава 11–13 (см. рис. 2)

Fig. 8. (a) Temperature Fluctuation Curves and (b) Respective Spectral Densities for Melt Points 11–13 (see Fig. 2)

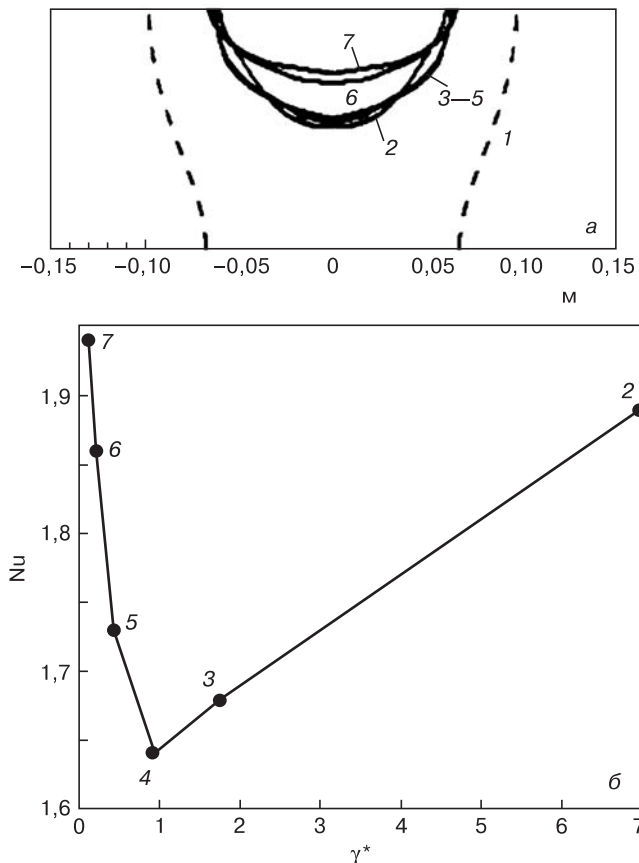


Рис. 9. Формы ФК галлия при вращении диска с различной скоростью (а) и зависимость числа Nu от величины γ^* (б): 1 — $Gr = Re = 0$; 2—7 — $Gr = 7,6 \cdot 10^7$, $Re \cdot 10^{-4} = 0,8$ (2), 1,6 (3), 2,2 (4), 3,2 (5), 4,8 (6), 6,4 (7).
Fig. 9. (a) Gallium Solidification Front Shapes for Disc Rotation at Different Speeds and (b) Nu Number as a Function of γ^* : 1 — $Gr = Re = 0$; 2—7 — $Gr = 7,6 \cdot 10^7$, $Re \cdot 10^{-4} = 0,8$ (2), 1,6 (3), 2,2 (4), 3,2 (5), 4,8 (6), 6,4 (7).

На рис. 8 приведены графики колебаний температуры и соответствующие им спектральные плотности в трех характерных точках расплава. Они показывают значительные осцилляции температуры в точке 11 (см. рис. 2) подкристалльной области, которая находится вблизи ФК, и несколько меньшие в более удаленной от ФК точке 13 (см. рис. 2). При этом колебания вблизи боковой стенки тигля (см. рис. 2, точка 2) практически отсутствуют. Наиболее значимые частоты этих осцилляций соответствуют диапазону 0,1—0,2 Гц для точки 11, что согласуется с задаваемой частотой полного оборота диска ~0,16 Гц. Это свидетельствует о том, что на динамику «холодных» термиков и связанную с ней частоту колебаний температуры вблизи ФК существенное влияние оказывает скорость вращения диска.

Более подробно влияние скорости вращения кристалла было исследовано в серии параметрических расчетов по кристаллизации галлия, который, как металлы и полупроводники, обладает высокой теплопроводностью и, следовательно, малым числом Прандтля $Pr = 0,026$. Температура плавления галлия выше (302,8 К), чем для гептадекана, поэтому тепловые условия несколько отличались от предыдущего

случая и были следующими: $T_S = 299,43$ К, $T_W = 303,8$ К (т. е. $\Delta T = 4,37$). Скорость вращения диска Ω_s изменяли: 0,9, 1,8, 3,6, 5,4 и 7,2 рад/с. Термокапиллярную конвекцию на свободной поверхности расплава не учитывали. Число Грасгофа было постоянным: $Gr = 7,6 \cdot 10^7$, но число Рейнольдса было, соответственно, переменным: $Re \cdot 10^{-4}$: 0,8, 1,6, 2,2, 3,2, 4,8 и 6,4.

Изменения формы ФК при увеличении числа Re можно видеть на рис. 9, а, где для сравнения пунктиром 1 показано также ее положение в режиме теплопроводности — при отсутствии конвекции ($Gr = Re = 0$). Можно заметить, что без конвекции кристаллическая часть занимает большую центральную часть тигля, но действие тепловой конвекции и вращения кристалла при $Re = 8 \cdot 10^3$ приводит к ее ограничению выпуклой формой ФК (кривая 2). При увеличении Re до $3,2 \cdot 10^4$ эта форма ФК несколько радиально сужается (кривые 3—5), а дальнейшее увеличение Re до $6,4 \cdot 10^4$ приводит еще и к ее осевому сжатию (кривые 6, 7).

Возвращаясь к началу обсуждения влияния критерия γ на форму ФК, можно проанализировать рассчитанную для кристаллизации галлия зависимость числа Nu от разных чисел Re. Она приведена на рис. 9, б в виде графика интегрального числа Нуссельта на охлаждаемом диске: $Nu(\gamma^*)$. Параметр γ^* является произведением γ и $(H/R_C) \cdot (R_C/R_S)^2$. Это более логично и означает, что в масштабе длины для тепловой конвекции учтена глубина расплава H и радиус тигля R_C , а не только радиус кристалла R_S . Значения числа Nu были вычислены по результатам расчетных вариантов (1—7), соответствующих данным рис. 8, а. Приводимые на рис. 8, б значения числа Нуссельта были нормированы на его величину в режиме теплопроводности (без конвекции).

Зависимость $Nu(\gamma^*)$ является немонотонной с минимумом при $\gamma^* \approx 1$, что может быть подтверждением правильности выбора такого критерия. При $\gamma^* \gg 1$ вихрь от действия тепловой конвекции обтекает ФК (рис. 9, а, кривая 2), при $\gamma^* \ll 1$ (см. рис. 9, а, кривые 6 и 7), вихрь от вращения кристалла противоположного направления преобладает в тигле и обтекает ФК. В рамках рассматриваемой модели кристаллизации галлия на охлаждаемый диск (см. рис. 1 и 2) это проявляется в осевом сжатии выпуклой в расплав кристаллической области, хотя при направленной кристаллизации в реальном процессе Чохральского это может соответствовать существенному спрямлению ФК.

Заключение

Работа является продолжением цикла исследований конвективного теплопереноса при выращивании кристаллов методом Чохральского на основе единой расчетно-экспериментальной модели. Ранее моделирование проводили на модельной жидкости

(этиловом спирте) без учета процесса кристаллизации. На данном этапе конвективный теплоперенос исследовали с использованием веществ, кристаллизующихся при температурах, близких к комнатным (гептадекана и галлия).

В отличие от современных сопряженных математических моделей, которые перегружены большим числом недостаточно точно известных физических коэффициентов, имеющих весьма косвенное подтверждение результатами натурных измерений, предложена упрощенная модель, рассчитывающая форму ФК, которая опирается на достаточно проверенные табличные теплофизические данные и надежные данные лабораторного моделирования, выполненные в четком соответствии с параметрами расчетной модели.

Расчетная модель разработана с помощью программного комплекса *AnsysFluent* и написанных авторами пользовательских подпрограмм, позволивших кардинально расширить базовые возможности этого пакета, в частности, для правильного учета вращения кристаллизующейся фракции.

Показано, что важным преимуществом проведенного лабораторного эксперимента было использование прозрачного расплава гептадекана. Это дало возможность визуализировать как структуры течения расплава, так и закристаллизовавшуюся часть. Получены данные, необходимые для тестирования расчетной модели, с помощью которых были верифицированы расчетные структуры течения, параметры теплоотдачи в охлаждаемый диск и степени выпуклости формы ФК. Это было сделано для двух режимов теплопереноса: только при тепловой (термогравитационной и термокапиллярной) конвекции и при смешанной (термогравитационной и вынужденной от вращения кристалла) конвекции.

Для режима тепловой конвекции установлено, что на форму ФК влияет не только ее интенсивность, зависящая от числа Gr и определяемая разностью температур между нагреваемой боковой стенкой тигля и температурой кристаллизации, но и температура охлаждаемого диска. По результатам расчетов сделаны количественные обобщения. Графики наиболее важных характеристик (выпуклости ФК и числа Nu на диске) построены в зависимости от числа Gr для различных температур охлаждаемого диска, а также для больших и малых чисел Pr .

Показано хорошее соответствие результатов расчетов данным лабораторного эксперимента для кристаллизации гептадекана (при большом числе Прандтля $Pr = 66,37$). Установлено, что в этом случае интенсивности вихрей от действия вынужденной и тепловой конвекции изменяются колебательно во времени. Причем колебательная неустойчивость такого двувихревого течения визуально проявляется в периодическом возникновении, развитии и отрыве «холодных» термиков вблизи ФК. Выявлено, что на динамику «холодных» термиков и связанную с ней

частоту колебаний температуры вблизи ФК существенное влияние оказывает скорость вращения диска.

Расширено понимание вопроса о влиянии вращения кристалла на форму ФК, который обсуждается уже много лет. Проанализировано влияние критерия $\gamma = Gr/Re^2$ на форму ФК галлия. Для обработки был взят модифицированный параметр γ^* . Зависимость интегрального числа Нуссельта от этого параметра на охлаждаемом диске немонотонна с минимумом при $\gamma^* \approx 1$. Это согласуется с общими выводами других работ, что при $\gamma^* \gg 1$ вихрь от действия тепловой конвекции обтекает ФК, а при $\gamma^* \ll 1$ вихрь от вращения кристалла противоположного направления преобладает в тигле и обтекает ФК. В рамках рассматриваемой модели кристаллизации галлия это проявляется в виде осевого сжатия выпуклой в расплав кристаллической области, хотя при направленной кристаллизации в реальном процессе Чохральского это может отвечать существенному спрямлению ФК.

Библиографический список

1. **Berdnikov, V. S.** The phenomenon of «cold plume» instability in Czochralski hydrodynamic model: Physical and numerical simulation / V. S. Berdnikov, A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub // *J. Cryst. Growth*. – 2014. – V. 401. – P. 106–110.
2. *Ansys CFD* // Liscence of IPMech RAS, No 659778–23–Aug–2011.
3. **Berdnikov, V. S.** Complex simulation of crystal pulling from the melt / V. S. Berdnikov, V. V. Vinokourov, V. A. Gaponov, V. A. Markov // *Proc. Fourth Internat. Conf. «Single crystal growth and heat and mass transfer»*. – Obninsk: SSC RF IPPE, 2001. – V. 1. – P. 80–106.
4. **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. Имамов, 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. Шапиров, 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. Хлюстиков, В. М. Черепанов, А. Г. Чертов, В. Г. Шапиров, В. М. Шустряков, С. С. Якимов, В. П. Яновский. / под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергатоиздат, 1991. – 1232 с.
5. **Бердников, В. С.** Общие закономерности конвективно-го теплообмена в системе тигель–расплава–кристалл в методе Чохральского и их влияние на формы фронта кристаллизации / В. С. Бердников, В. А. Винокуров, В. В. Винокуров, В. А. Гапонов, В. А. Марков // *Вестник НГУ им. Лобачевского, МЖГ*. – 2011. – № 4(3). – С. 641–643.
6. **Бердников, В. С.** Гидродинамика и теплообмен при вытягивании кристаллов из расплава. Ч. 1. Экспериментальные исследования режима свободной конвекции / В. С. Бердников // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники*. – 2007. – № 4. – С. 19–27.
7. **Carruthers, J. R.** Flow transitions and interface shapes in Czochralski growth of oxide crystals / J. R. Carruthers // *J. Cryst. Growth*. – 1976. – V. 36, N 2. – P. 212–214.
8. **Brandle, C. D.** Flow transitions in Czochralski oxide melts / C. D. Brandle // *J. Cryst. Growth*. – 1982. – V. 57. – P. 65–70.
9. **Nikolov, V.** Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals: II. Determination of the critical rotation rate from physical simulation data on growth in the presence of simultaneous free and forced convections; comparison with ex-

perimental data on crystal growth / V. Nikolov, K. Iliev, P. Peshev // *J. Cryst. Growth.* – 1988. – V. 89, N 2–3. – P. 324–330.

10. Basu, B. Effect of crystal rotation on the three-dimensional mixed convection in the oxide melt for Czochralski growth / B. Basu, S. Enger, M. Breuer, F. Durst // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 230. – P. 148–154.

11. Вереzub, Н. А. Конвективный теплообмен в расплаве при выращивании монокристаллов гранатовой структуры методом Чохральского / Н. А. Вереzub, М. Н. Нуцубидзе, А. И. Простомолотов // *Изв. РАН. МЖТ.* – 1995. – № 4. – С. 29–38.

12. Miller, D. C. Fluid flow patterns in a simulated garnet melt / D. C. Miller, T. L. Pernell // *J. Cryst. Growth.* – 1982. – V. 58. – P. 253–260.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: 12-08-00487, 14-08-00454) и СО РАН (проект III.18.2.5 № Гос. регистр. 01201350443).

Статья поступила в редакцию 27 января 2015 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 257–267.

Numerical and Experimental Study of the Influence of Thermal Processes on the Shape of Solidification Front in Czochralski Model for Heptadecane and Gallium

Nataliya Anatol'evna Verezub¹ — Senior Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.) (verezub@ipmnet.ru); **Anatoly Ivanovich Prostomolotov¹** — Leading Researcher, Dr. Sci. (Eng.) (prostomolotov@ipmnet.ru); **Vladimir Stepanovich Berdnikov²** — Header of Laboratory, Dr. Sci. (Phys.–Math.) (berdnikov@itp.nsc.ru); **Viktor Aleksandrovich Vinokurov²** — Researcher, Cand. Sci. (Phys.–Math.).

¹*Institute for Problems in Mechanics (IPMech) of Russian Academy of Sciences*
101 Bldg. 1, prospekt Vernadskogo, 119526 Moscow, Russia

²*Institute of Thermophysics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences*
1 Akademika Lavrent'eva Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract. Convective heat transfer and solidification have been studied using a simplified but unified simulation/experimental model of the Czochralski method for two materials with melting points close to room temperature: heptadecane (low heat conductivity) and gallium (high heat conductivity). Due to the transparency of the heptadecane melt we have been able to visualize the melt flow patterns and the solidified structures in a laboratory experiment to provide the simulation model with source data. Based on calculations we have studied the parameters of melt flow patterns, heat flows on the cooled disc and the dependence of solidification front shape for both materials on convective heat transfer modes: thermogravimetry and mixed (i.e. with additional crystal rotation) convection.

Keywords: simulation, crystallization, hydrodynamics, heat transfer, Czochralski model.

References

1. Berdnikov V. S., Prostomolotov A. I., Verezub N. A. The phenomenon of «cold plume» instability in Czochralski hydrodynamic model: Physical and numerical simulation. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 401, pp. 106–110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.055>
2. Ansys CFD. *Lisence of IPMech RAS*, no. 659778–23–Aug–2011.
3. Berdnikov V. S., Vinokourov V. V., Gaponov V. A., Markov V. A. Complex simulation of crystal pulling from the melt. *Proc. Fourth Internat. Conf. «Single crystal growth and heat and mass transfer»*. Obninsk: SSC RF IPPE, 2001, vol. 1. Pp. 80–106.
4. 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., Eletsii 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.)

5. Berdnikov V. S., Vinokourov V. A., Vinokourov V. V., Gaponov V. A., Markov V. A. General regularities of convective heat transfer in the crucible melt–crystal system of Czochralski method and their influence on the solidification front shape. *Vestnik of the Lobachevsky NSU*. 2011, no. 4(3), pp. 641–643. (In Russ.). <http://www.vestnik.unn.ru/nomera?anum=7076>

6. Berdnikov V. S. Hydrodynamics and heat transfer in crystal pulling from the melt. Part 1. Experimental studies of the regime of free convection. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2007, no. 4. pp. 19–27. (In Russ.).

7. Carruthers J. R. Flow transitions and interface shapes in Czochralski growth of oxide crystals. *J. Cryst. Growth.* 1976, vol. 36, no. 2, pp. 212–214. DOI: 10.1016/0022-0248(76)90280-3

8. Brandle C. D. Flow transitions in Czochralski oxide melts. *J. Cryst. Growth.* 1982, vol. 57, pp. 65–70. DOI:10.1016/0022-0248(82)90249-4

9. Nikolov V., Iliev K., Peshev P. Relationship between the hydrodynamics in the melt and the shape of the crystal/melt interface during Czochralski growth of oxide single crystals: II. Determination of the critical rotation rate from physical simulation data on growth in the presence of simultaneous free and forced convections; comparison with experimental data on crystal growth. *J. Cryst. Growth.* 1988, vol. 89, no. 2–3, pp. 324–330. DOI: 10.1016/0022-0248(88)90417-4

10. Basu B., Enger S., Breuer M., Durst F. Effect of crystal rotation on the three-dimensional mixed convection in the oxide melt for Czochralski growth. *J. Cryst. Growth.* 2001, vol. 230, pp. 148–154. DOI:10.1016/S0022-0248(01)01351-3

11. Verezub N. A., Nutsibidze M. N., Prostomolotov A. I. Convective heat transfer in the melt during the growth of single crystals of garnet structure by the Czochralski method. *Fluid Dynamics*. 1995, no. 4, pp. 29–38. (In Russ.)

12. Miller D. C., Pernell T. L. Fluid flow patterns in a simulated garnet melt. *J. Cryst. Growth.* 1982, vol. 58, pp. 253–260. DOI: 10.1016/0022-0248(82)90233-0

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Fundamental Research Fund (Grants 12-08-00487 and 14-08-00454) and by the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Project III.18.2.5, State Reg. No. 01201350443).

Received January 27, 2015

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 268–277.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-268-277

УДК 621.315.592

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2014 г. К. Б. Тыныштыкбаев, В. Б. Глазман, Д. А. Муратов,
Б. А. Рахметов, Н. С. Токмолдин, С. Ж. Токмолдин
Физико-технический институт,
ул. Ибрагимова, д. 11, Алматы, 050032, Республика Казахстан

Использование por-Si способствует разделению молекул воды внутри нанопор por-Si и эффективному выделению водорода при электролизе воды. Гетероструктура por-Si/c-Si (пористый кремний/кристаллический кремний) позволяет решить основную проблему фотоэлектролиза воды на кремниевых электродах — их энергетическую недостаточность. Комбинированное нанесение Ni электрохимическим и физическим способом на поверхность por-Si , формирование силицидовых покрытий (NiSi) поверхности пор и создание фотоэлектродов на основе por-Si в виде гетероструктуры $\text{NiSi/por-Si/c-Si/Al}$ позволяет улучшить их коррозионную стойкость к окислению и анодному растворению, увеличить эффективность выделения водорода, повысить срок работы фотоэлектродов.

Ключевые слова: пористый кремний, гетероструктура, фотоэлектрод, электролиз воды, водород.

Введение

Основной проблемой, сдерживающей развитие водородной энергетики, является снижение себестоимости получения водорода существующими в настоящее время методами электролиза воды, паровой конверсии природного газа и метана, газификации угля. Современный традиционный электролизный метод не является эффективным, поскольку для получения 1 м^3 водорода из воды требуется $4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии при выработке из этого же количества водорода не более $3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ полезной электроэнергии. Повышение эффективности этого метода получения водорода связывают с фотоэлектрокаталитическими процессами разложения воды.

В этом плане перспективно использование гетероструктуры por-Si/c-Si (пористый кремний/кристаллический кремний). Использование гетероструктуры por-Si/c-Si для фотоэлектролиза

воды в качестве фотоэлектродов позволяет решить следующие задачи.

1. Основную проблему — энергетическую недостаточность кремниевых электродов для фотоэлектролиза воды:

$$E_g(\text{c-Si}) = 1,1 \text{ эВ} < E_{\text{c.b}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ эВ},$$

где E_g — ширина запрещенной зоны; $E_{\text{c.b}}$ — энергия связи молекул воды.

2. Повышение эффективности фотоэлектролиза воды за счет развитой поверхности пор и каталитической активности силицидовых покрытий пор и расширения используемого спектрального диапазона солнечного света.

3. Повышение срока длительности работы электродов за счет силицидосодержащих покрытий пор.

Основная проблема использования кремния в качестве электродов для фотоэлектролиза воды —

Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: kt011@sci.kz; **Глазман Владимир Борисович** — научный сотрудник; **Муратов Даурен** — инженер; **Рахметов Багдат** — инженер; **Токмолдин Нурлан Серекболович** — доктор PhD, заведующий лабораторией ЭПР-спектроскопии имени Ю. В. Горелкинского; **Токмолдин Серекбол Жарылгапович** — доктор физ.-мат. наук, директор.

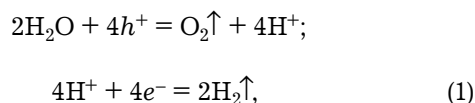
это энергетическая недостаточность его оптической зоны, узкая ширина запрещенной зоны ($E_g = 1,1$ эВ) по сравнению с $E_{c,b} = 1,23$ эВ. Эта проблема решается за счет использования пористого кремния, у которого в зависимости от пористости ширина запрещенной зоны меняется от 1,84 до 3,04 эВ. При образовании пор на поверхности монокристаллического кремния формируется гетероструктура $\text{por-Si}/\text{c-Si}$, у которой энергетические уровни потенциала плоских зон $F_{f,b}$ por-Si расположены выше энергетических уровней выделения водорода ($F(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}) = -0,42$ эВ) и кислорода ($F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = +0,81$ эВ) относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) при электролизе воды (рис. 1). Таким образом, должны выполняться условия для чистого электролиза воды $F_k < F(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$, $F_a > F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$. Диаграмма энергетических уровней гетероструктуры $\text{por-Si}/\text{p-Si}$ относительно потенциалов выделения водо-

рода и кислорода при электролизе воды составлена для pH7. Наиболее подходящими электродами для электролиза воды являются:

- для катода ($F_k < 4,03$ эВ) — Ti (3,98 эВ);
- для анода ($F_a > 5,31$ эВ) — Pt (5,5 эВ).

Варьируя pH раствора, можно подобрать электроды с оптимальными окислительно-восстановительными потенциалами для разложения воды. Так, при pH = 4 в качестве катода можно использовать Fe (4,3 эВ), Ni (4,5 эВ), Pt (5,5 эВ). Однако для проведения эффективного процесса фотоэлектролиза воды необходимо, чтобы избыточное повышение потенциала (перенапряжение) на катоде составляло порядка 100 мВ, а на аноде — порядка 200 мВ. Таким образом, для осуществления в рассматриваемой системе реакции фотокаталитического расщепления воды энергия света, поглощаемого на фотокатоде, а следовательно, и ширина запрещенной зоны фотокатода должны превышать 1,53 эВ. При таких условиях монокристаллический кремний $n\text{-Si}$ ($F_{f,b} < 4,0$ эВ) может быть использован только в качестве катодного материала, $F_{f,b}(n\text{-Si}) < F_k(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})$, а $p\text{-Si}$ ($F_{f,b} < 5,1$ эВ) будет анодно растворяться.

Энергетика фотоэлектролиза воды для анодного выделения кислорода является более сложной, чем для катодного выделения водорода:



так как на одну молекулу O_2 требуется 4 дырки (h^+) против двух электронов (e^-) для выделения одной

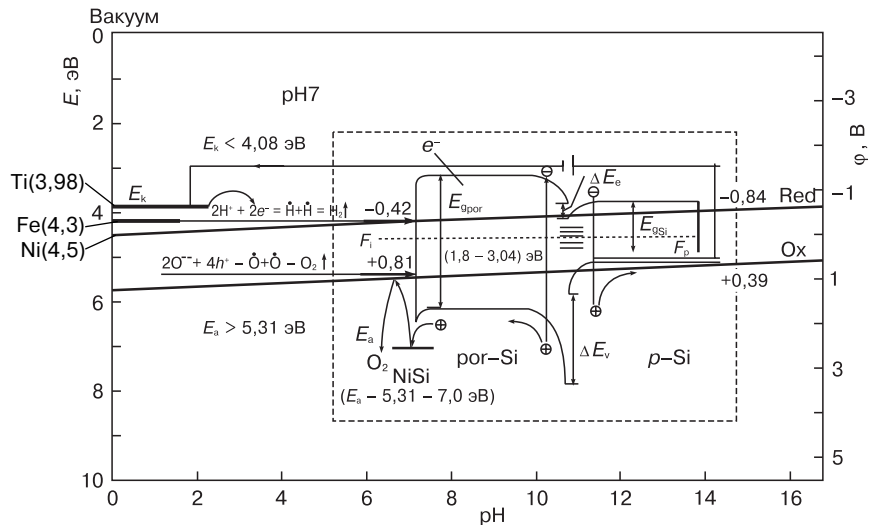


Рис. 1. Энергетическая диаграмма окислительно-восстановительных (Red-Ox) уровней выделения водорода и кислорода при электролизе воды для различных металлов в зависимости от pH водного раствора электролита. Пунктир — энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры $\text{por-Si}/\text{p-Si}$ относительно нормального водородного электрода (pH7)
Fig. 1. Energy Diagram of Reduction-Oxidation (Red-Ox) Hydrogen and Oxygen Emission Levels during Water Electrolysis for Different Metals as a Function of Electrolyte Water Solution pH. Dashed line: energy diagram of $\text{por-Si}/\text{p-Si}$ heterostructure relative to normal hydrogen electrode (pH7)

молекулы H_2 , что и определяет большую скорость выделения водорода на катоде. Следовательно, эффективность электролиза воды определяется анодной реакцией выделения кислорода, сопряженной с катодной реакцией выделения водорода. Поэтому основной задачей для фотоэлектролиза воды является подбор анодного материала. Обычно используют широкозонные ($E_g > 3,0$ эВ) оксидные полупроводники TiO_2 (3,0 эВ), SrTiO_3 (3,2 эВ), BaTiO_3 (3,3 эВ), KTaO_5 (3,5 эВ), но они fotocувствительны только к ультрафиолетовому спектру солнечного излучения (менее 3 %) и поэтому эффективность их мала ($< 0,1$ %) [1]. Более чувствительные к спектру видимого света узкозонные оксидные WO_3 (2,7 эВ), Fe_2O_3 (2,2 эВ), FeTiO_3 (2,2 эВ) [2] и нитридные Ta_3N_5 (2,1 эВ) [3] полупроводники подвержены анодному растворению и химически нестабильны.

Для предотвращения анодного фоторазложения материала электрода и проведения стабильного фотоэлектролиза воды требуется или приложение большего внешнего напряжения ($> 0,5$ В), или необходимо перенести fotocувствительный электрод с анода на катод. Однако для этих оксидных фотоэлектродов это не дало положительных результатов, поскольку протекающие фотоэлектрохимические реакции сопровождаются значительными перенапряжениями на электродах.

Вторая проблема, связанная с протеканием реакции фотоэлектролиза воды только на пористой поверхности окисленных пор и невозможностью использования всей высокоразвитой пористой поверхности, решена авторами путем предотвращения процессов окисления пор и продвижения реакции

фотоэлектролиза в глубь пор. Это достигается путем непрерывного электрохимического процесса осаждения силицидообразующих металлов после завершения анодного процесса порообразования в кремнии p -Si.

И третья проблема — повышение срока длительности работы фотоэлектродов — решается за счет нанесения на них каталитически активных металлов для выделения водорода и кислорода и формирования на поверхности пор силицидовых связей при сохранении оптической активности поглощения и прозрачности пористого слоя для проникновения света в кристаллическую кремниевую матрицу.

Все эти три проблемы решены на примере использования гетероструктуры por -Si/ p -Si, пористая поверхность которой покрыта тонким слоем силицида никеля.

Ранее авторами были предложены фотокатоды из кремния p -типа проводимости [4], поверхности которых были модифицированы облучением низкоэнергетическими протонами для создания n -типа проводимости слоя за счет дефектов, содержащих гидридные связи кремния [5], с чередующимися силицидосодержащими и оксидными покрытиями-островками [6], способными эффективно выделять водород из водных растворов электролитов.

Однако недостаток таких фотокатодов на основе кремния — это низкая эффективность фотоэлектролиза воды из-за использования низкоэнергетичной части спектра солнечного излучения и нестабильности электродов.

Ниже рассмотрены результаты исследования электрохимических характеристик кремниевого фотоэлектрода, выполненного из пористого кремния p -типа проводимости с силицидосодержащими покрытиями поверхностей пор. Повышенный интерес

к использованию пористого кремния (ПК) в качестве электродного материала связан с высокоразвитой поверхностью и контролируемо получаемых размеров пор (от нанопор до микропор [7]), а также с высокой каталитической активностью кремниевых нанопор (<10 нм) при реакции выделения водорода из воды [8]. Для применения ПК в качестве электродов выделения водорода необходимы электроды с высокой проводимостью. Нанопористые слои формируются на кремнии с наименьшим удельным сопротивлением и используются в виде тонких слоев (с толщинами до нескольких десятков микрометров [9].

Образцы и методы исследования

В качестве образцов в эксперименте использовали низкоомные ($0,01$ и 10 Ом·см) образцы p -Si (100). Поры формировали путем анодного травления в электролитах $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{HF} : (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$ с использованием никеля в качестве противоиэлектрода. Омический Al-контакт к p -Si получали путем термического напыления алюминия на тыльную сторону образцов и отжига при 300°C в течение 30 мин в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр (1 торр = $133,322$ Па). Плотность тока травления варьировали в пределах $1,7$ — $10,0$ мА/см² в зависимости от плотности получаемых пор и электрического сопротивления образца. Травление пор в p -Si в электролите $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$ происходило без внешнего источника тока, за счет установления внутренней разности потенциалов ЭДС в процессе травления [10]. Время травления меняли в пределах 60—240 мин в зависимости от глубины травления пор. Образцы после травления промывали в этаноле и в дистиллированной воде. Диаметр пористой поверхности во всех случаях составлял 20 мм, площадь рабочего окна электродов — $S = 2,2$ см².

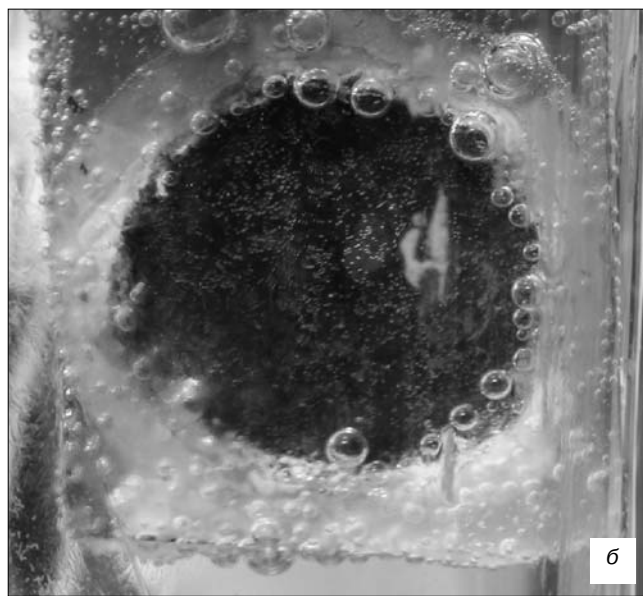
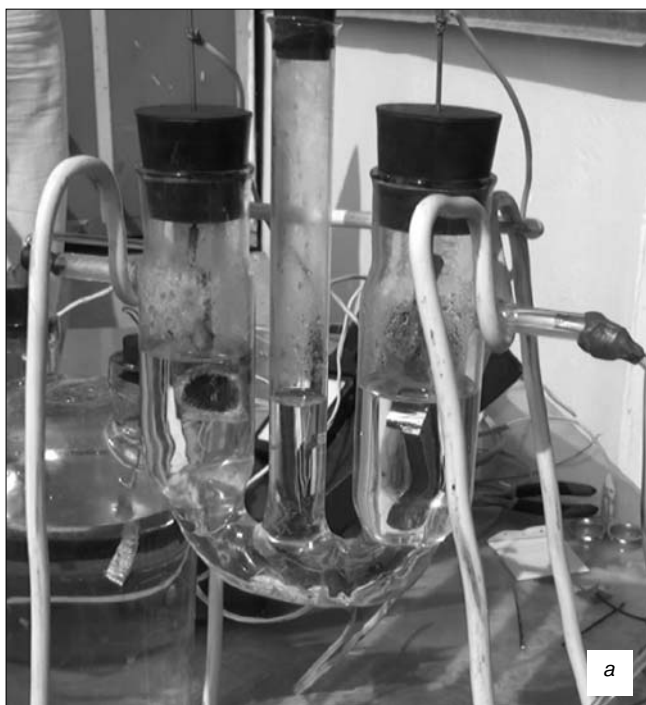


Рис. 2. Изображение двухкамерной фотоэлектрохимической ячейки (а) и момента выделения водорода на катоде (б)
Fig. 2. (a) Two-Chamber Photoelectrochemical Cell and (b) Hydrogen Emission on Cathode

Осаждение пленок Ni и Fe на поверхность por-Si осуществляли двумя методами: электрохимическим из водных растворов электролитов $0,1\text{M NiCl}_2(6\text{H}_2\text{O}) : \text{H}_2\text{O}$ и $0,1\text{M Fe}_2\text{Cl}_3(6\text{H}_2\text{O}) : \text{H}_2\text{O}$ соответственно, и физическим, путем ионного распыления никелевой или железной мишени ионами Ar^+ с энергией $E = 2,5$ кэВ при давлении $4 \cdot 10^{-4}$ торр, плотности тока $j(\text{Ni, Fe-мишени}) = 0,2$ мА/см². Толщину осаждаемой пленки варьировали временем осаждения t_{etch} . Так, при $t_{\text{etch}} = 60$ мин толщина осаждаемой пленки $d_{\text{Ni}} = 600$ нм.

После осаждения Ni- и Fe-пленок образцы ПК отжигали в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр, при $T = 300$ и 400 °C в течение 30 мин с целью формирования силицидных связей NiSi и FeSi.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов электродов со структурами NiSi/por-Si/c-Si/Al и FeSi/por-Si/c-Si/Al снимали в рабочих электролитах водного раствора $0,1\text{M HCl}$ (pH6) в двухкамерной стеклянной электрохимической ячейке (рис. 2) без освещения (темновая ВАХ) и при освещении естественным солнечным светом (световая ВАХ). Уровень освещенности измеряли с помощью люксметра Ю16 Lx (фотоэлемент Ф106). В качестве внешнего источника питания использовали солнечные элементы марки БС-Лель $2 \times 1,5 \times 50$.

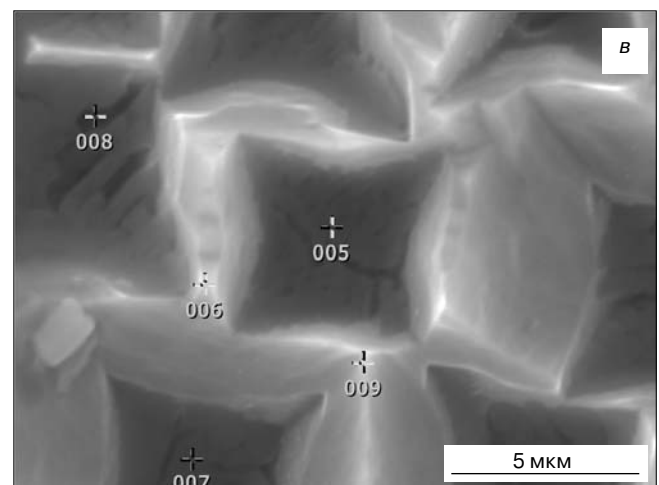
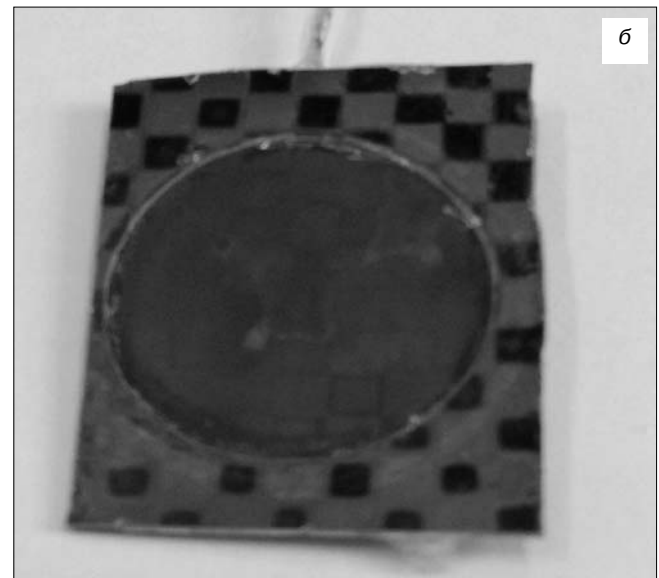
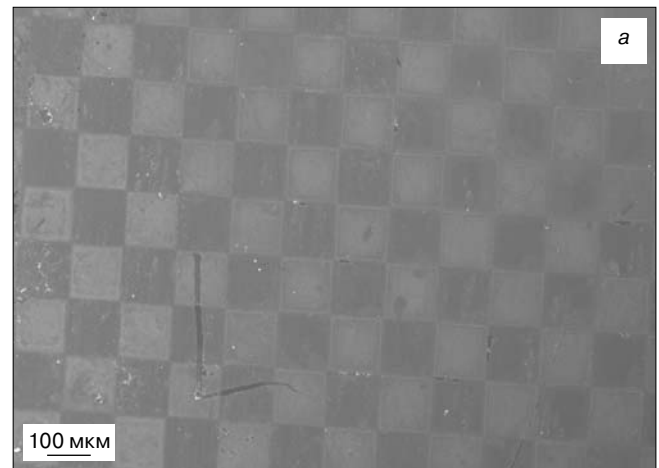
В отдельных случаях для модификации поверхности кремния перед травлением на рабочую поверхность образцов наносили или сплошной слой никеля, или несплошной слой никеля в виде шахматного чередования слоя Ni/SiO₂ путем термического напыления Ni на модифицированной установке ВУП-5 (рис. 3). В последнем случае на предварительно термически (1000 °C) окисленной поверхности кремния методом маскирования вскрывали окна, свободные от оксида SiO₂, размером 100×100 мкм² (оптическая литография) (см. рис. 3, а) и 2×2 мм² (липкая лента) (см. рис. 3, б). На вскрытые окна Si или внедряли ионы Ni⁺ с энергией 100 кэВ и дозой 10^{16} ионов/см² на ионном ускорителе «Везувий-32», или термически напыляли пленки Ni с последующим отжигом в течение 30 мин при 300 — 400 °C в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ торр. для формирования силицидов NiSi. В итоге получили три разновидности электродов:

Рис. 3. Изображения поверхности кремния (а, б) и por-Si (в), полученные с помощью растрового электронного микроскопа:

а, б — с предварительно нанесенным на исходную поверхность пластин кремния слоем никеля с помощью ионной имплантации и ионного распыления никеля соответственно;

в — с предварительно (до травления пор) напыленным слоем никеля и последующим анодным вытравливанием пор; г — результаты элементного анализа поверхности (см. рис. 3, в) на энергодисперсионном анализаторе

Fig. 3. (a, b) Silicon Surface and (c) por-Si SEM Images: (a, b) with preliminary nickel layer deposition on the source silicon wafer surface by ion implantation and ion beam sputtering, respectively; (c) with preliminary (before pore etching) nickel layer deposition followed by anodic pore etching, (d) energy dispersion element surface analysis data (see Fig. 3, c)



№ метки	C	F	Si	Ni
005	—	2,33	89,72	7,96
006	—	—	100	—
007	—	—	88,11	11,89
008	—	—	100	—
009	25,76	1,46	72,78	—

- I — por-Si/p-Si/Al ;
- II — модифицированная por-Si/p-Si/Al ;
- III — $\text{NiSi/por-Si/p-Si/Al}$ с силицидовыми покрытиями пор.

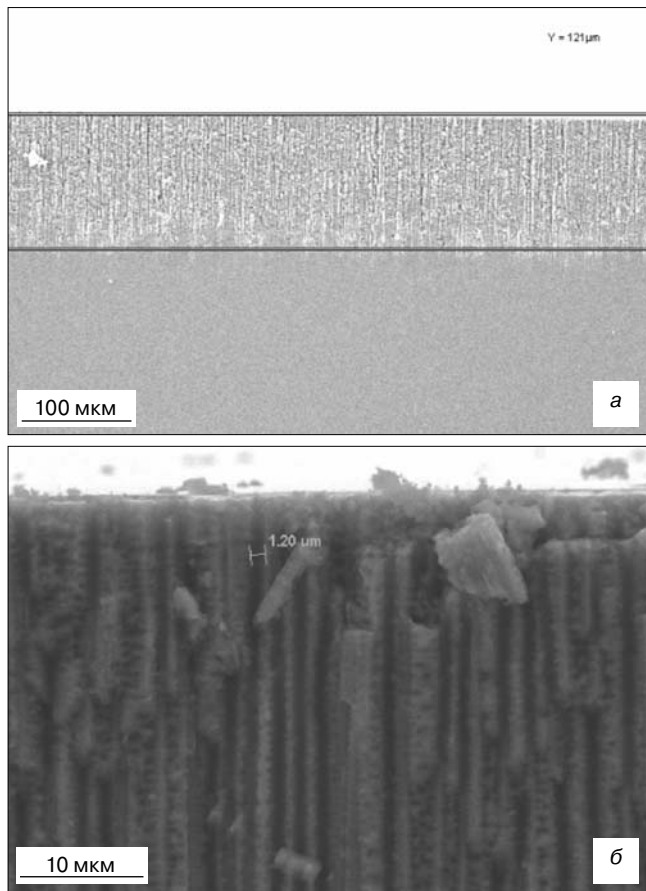


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного сечения образца por-Si , полученного при травлении $p\text{-Si}$ (100) с удельным электрическим сопротивлением $0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ в электролите $\text{HF} : (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ при $t_{\text{etch}} = 60 \text{ мин}$: а — $\times 200$; б — $\times 2500$

Fig. 4. Cross Cut SEM Images of por-Si Specimen Obtained by Etching of $p\text{-Si}$ (100) with an Electrical Resistivity of $0.01 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ in $\text{HF} : (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ Electrolyte for $t_{\text{etch}} = 60 \text{ min}$: (a) $\times 200$; (b) $\times 2500$

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы por-Si/p-Si , полученные при анодном травлении, в зависимости от условий и режима травления имели различную пористость и разную глубину нитевидных пор (рис. 4). Предварительная модификация поверхности образцов por-Si с помощью нанесения никеля видоизменяла процесс травления. В случае сплошного слоя пленки Ni поры получались прямоугольные (см. рис. 3, в). Отметим, что с помощью элементного анализа на дне пор обнаружено наличие никеля. В случаях несплошного слоя Ni с чередующимися слоями SiO_2 поры получались круглыми, но с сохранением морфологии исходной чередующейся Ni/SiO_2 поверхности (см. рис. 3, б).

Наличие силицидовых связей на поверхности por-Si после соответствующего нанесения слоя Ni и отжига установлено с помощью рентгенофазового

анализа. На рентгеновских дифрактограммах образцов NiSi/por-Si/p-Si (рис. 5) выявлено наличие силицидовых фаз Ni_3Si и Ni_5Si_2 , обогащенных атомами никеля.

ВАХ образцов por-Si/p-Si , измеренные в водном растворе $0,1\text{M HCl}$ относительно платинового противоэлектрода, показывают, что гетероструктура por-Si/p-Si ведет себя как фотокатод (рис. 6). Катодный процесс выделения водорода начинает протекать при положительных напряжениях $V < +0,46 \text{ В}$ (см. рис. 6, а). При достижении напряжения $V = -2,2 \text{ В}$ начинается видимое выделение газа, при $V = -3,06 \text{ В}$ наблюдается устойчивое выделение водорода на катоде и кислорода на аноде.

ВАХ образцов por-Si/p-Si с предварительно модифицированными поверхностями исходного кремния в виде SiO_2/Ni показывают усиление эффективности протекания реакции электролиза воды как в катодной области выделения водорода, так и в анодной области выделения кислорода. Наблюдается сдвиг начала порога катодного выделения водорода в сторону более положительного напряжения: $V = +0,55 \text{ В}$ для SiO_2/Ni размером $2 \times 2 \text{ мм}^2$ и $V = +1,0 \text{ В}$ для SiO_2/Ni размером $\sim 100 \times 100 \text{ мкм}^2$. Резкое усиление ВАХ наблюдается у por-Si/p-Si -электродов с модифицированными при ионной имплантации поверхностями Ni/SiO_2 (см. рис. 6, б). Ниже приведены значения катодного тока выделения водорода $I_k(\text{H}_2)$ при напряжении $V = -1,0 \text{ В}$ для исследованных образцов:

- por-Si/p-Si $I_k(\text{H}_2) \sim 0,75 \text{ мА/С}$;
- por-Si/p-Si с Ni/SiO_2 ($2 \times 2 \text{ мм}^2$) $I_k(\text{H}_2) = 3,8 \text{ мА/С}$;
- por-Si/p-Si с Ni/SiO_2 ($100 \times 100 \text{ мкм}^2$) $I_k(\text{H}_2) = 37 \text{ мА/С}$.

ВАХ $\text{NiSi}_{\text{экс.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов (рис. 7) с NiSi -покрытием, полученным электрохимическим (ЭХ) осаждением Ni из раствора $0,1\text{M NiCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$ на не модифицированную поверхность por-Si , ведут

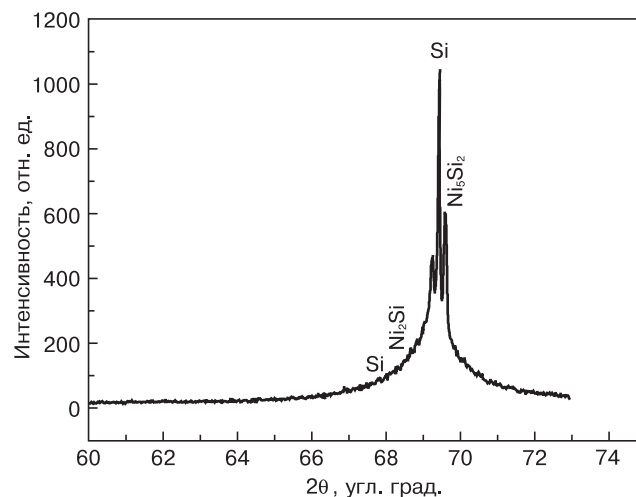


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образца пористого кремния с NiSi покрытием

Fig. 5. X-Ray Diffraction Pattern of Porosus Silicon with NiSi Silicide Coating

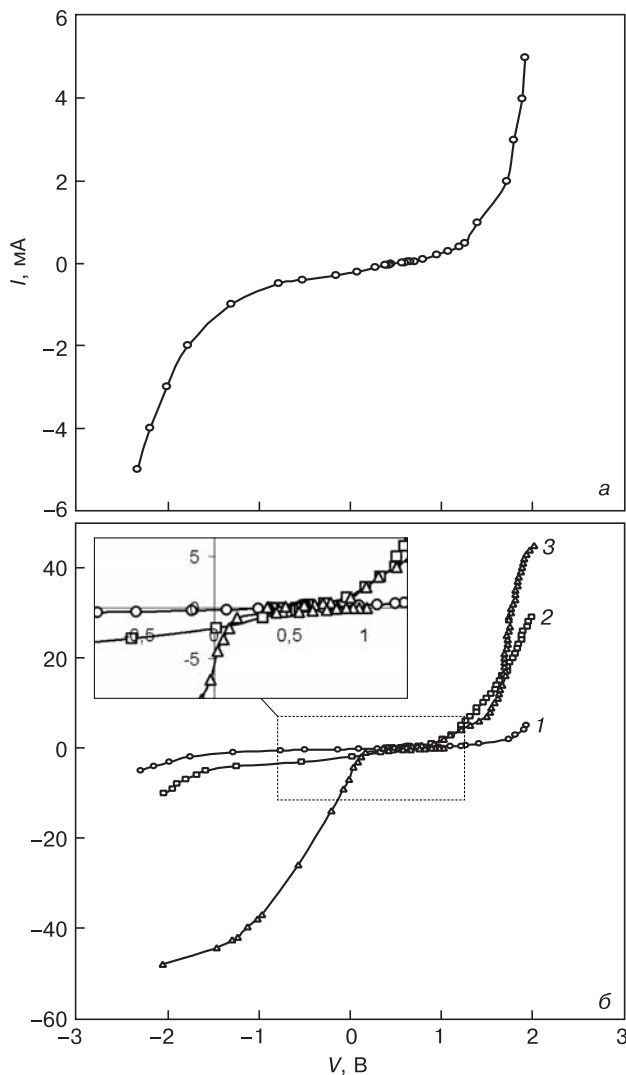


Рис. 6. BAX образцов por-Si , измеренные в водном растворе 0,1M HCl относительно платинового противозэлектрода:

а — por-Si ;
 б: 1 — por-Si ; 2 — por-Si (SiO_2/Ni , $2 \times 2 \text{ мм}^2$);
 3 — por-Si (SiO_2/Ni , $100 \times 100 \text{ мкм}^2$)

Fig. 6. CV Curves of por-Si Specimens Measured in 0.1M HCl Water Solution Relative Platinum Counter-Electrode:

(a) por-Si ;
 (b): (1) por-Si ; (2) por-Si (SiO_2/Ni , $2 \times 2 \text{ мм}^2$);
 (3) por-Si (SiO_2/Ni , $100 \times 100 \text{ мкм}^2$)

себя по-разному относительно исходного $\text{por-Si}/\text{p-Si}$, непокрытого силицидовыми связями (см. рис. 6). С увеличением пористости и толщины осажденного слоя никеля (время травление пор равно времени осаждения Ni , $t_{\text{эж.}} = t_{\text{осажд.}}$) значение $I_k(\text{H}_2)$ увеличивается при снижении порогового катодного напряжения V_k . Так, при $V_k = -1,0 \text{ В}$ для различных образцов получены следующие значения I_k :

- $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов ($t_{\text{осажд.}} = 1 \text{ ч}$) $I_k(\text{H}_2) \sim 0,75 \text{ мА/С}$;
- $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов ($t_{\text{осажд.}} = 2 \text{ ч}$) $I_k(\text{H}_2) = 4,5 \text{ мА/С}$;
- $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов ($t_{\text{эж.}} = 1 \text{ ч}$) $I_k(\text{H}_2) = 18 \text{ мА/С}$.

BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов с NiSi -покрытием, полученным ионным распылением Ni и отжигом при $300\text{—}400^\circ\text{C}$ в вакууме (физический

метод) также на не модифицированную поверхность por-Si , показали значительно худшие параметры (рис. 8). Наблюдается сдвиг порога начала катодного выделения водорода в сторону более отрицательного напряжения в зависимости от времени травления пор (время ионного распыления Ni -мишени во всех случаях было постоянным, $t_{\text{распыл.}} = 45 \text{ мин}$): $V = +0,1 \text{ В}$ для $t_{\text{травл.}} = 1 \text{ ч}$; $V = +0,2 \text{ В}$ для $t_{\text{травл.}} = 2 \text{ ч}$; $V = +0,55 \text{ В}$ для $t_{\text{травл.}} = 4 \text{ ч}$. При напряжении $V = -1,0 \text{ В}$ наблюдаются следующие значения катодного тока $I_k(\text{H}_2)$: $I_k(t_{\text{травл.}} = 1 \text{ ч}) = 0,28 \text{ мА/С}$; $I_k(t_{\text{травл.}} = 2 \text{ ч}) = 0,52 \text{ мА/С}$; $I_k(t_{\text{травл.}} = 4 \text{ ч}) = 1,02 \text{ мА/С}$. Катодная часть BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов не зависит от пористости (времени травления пор, $t_{\text{травл.}}$) и имеет одинаковое значение $I_k(\text{H}_2)$ для всех случаев травления пор: $I_k = 10 \text{ мА/С}$ при $V_k = -2,0 \text{ В}$. Для анодной части BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ наблюдается небольшое различие от времени травления и существенное снижение выпрямляющих свойств электрода при контакте с электролитом по сравнению с анодной частью BAX $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов (см. рис. 7).

Тот факт, что BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов не зависит от пористости исходного образца por-Si , свидетельствует о том, что силицидовые слои при физическом методе формируются только на поверхности por-Si и не распространяются в глубь пор. При электрохимическом осаждении никель проникает в поры на большую глубину, чем при ионном распылении и осаждении никеля, и этот процесс зависит от пористости. Причем возможно образование более стехиометрического слоя никелевого покрытия на поверхности por-Si , чем в случае физического осаждения Ni ионным распылением.

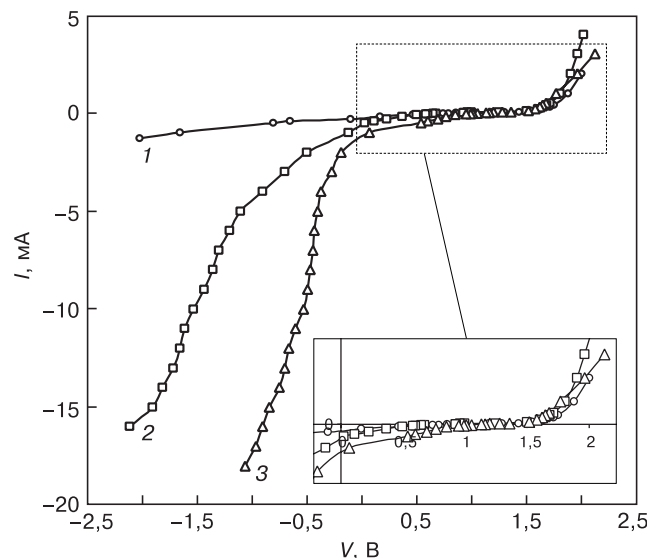


Рис. 7. BAX образцов $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов с NiSi -покрытиями, полученными электрохимическим методом, при различном времени осаждения слоя никеля, соответствующем времени травления пор, ч: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4

Fig. 7. CV Curves of $\text{NiSi}_{\text{эж.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ Electrodes with NiSi Coatings Obtained by Electrochemical Method for Different Nickel Layer Deposition Time and Respective Pore Etching Time, h: (1) 1, (2) 2, (3) 4

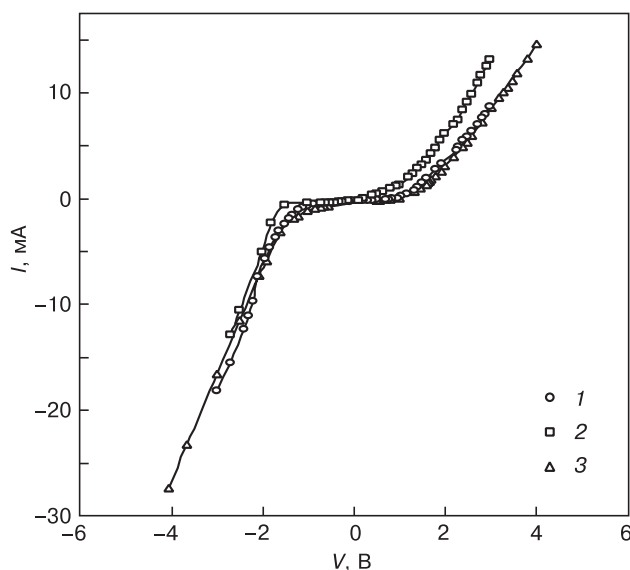


Рис. 8. BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов с NiSi покрытиями, полученными физическим методом, в зависимости от пористости исходных образцов por-Si :

1 — $t_{\text{равл.}} = 1$ ч; 2 — 2; 3 — 4

Fig. 8. CV Curves of $\text{NiSi}_{\text{phys.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ Electrodes with NiSi Coatings Obtained by Electrochemical Method Depending on Initial por-Si Specimen Porosity:

(1) $t_{\text{etch}} = 1$ h, (2) 2 h, (3) 4 h

Таким образом, электрохимическое формирование $\text{NiSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов лучше $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов и BAX $\text{NiSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов лучше BAX $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов при электролизе водного раствора.

Также были исследованы BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов на поверхности por-Si у образцов por-Si с FeSi -покрытиями, полученными различными методами (рис. 9). Так же, как и в случае $\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов с NiSi -покрытиями, наблюдается зависимость BAX $\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов с FeSi -покрытиями от методов нанесения слоя Fe на поверхность por-Si . В случае электрохимического осаждения Fe на поверхность por-Si из раствора $0,1\text{M FeCl}_3 : 6\text{H}_2\text{O}$ наблюдается зависимость BAX $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов от пористости исходного образца por-Si и времени осаждения железа на поверхность por-Si . Катодная реакция выделения водорода на $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродах и $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродах происходит при меньших напряжениях, чем в случае $\text{NiSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов. При этом катодная часть BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов в отличие от анодной части BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов зависит от метода осаждения. BAX $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов более предпочтительна для выделения водорода, чем BAX $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов — выделение водорода происходит более эффективно при меньших напряжениях (см. рис. 9). Как и в случае NiSi -покрытий, полученных физическим методом, в случае физического осаждения Fe -пленок и последующего формирования FeSi -силицидов при отжиге, BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов не зависит от пористости исходного образца por-Si . BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}$ на образцах с малой пористостью совпадает с BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}$ на образцах с большей пористостью исходного por-Si . То есть, как было отмечено выше, при физическом методе формирования силицидового слоя происходит на поверхности пористого слоя и не распространяется в глубь пор, и поэтому не зависит от пористости и глубины пор.

Результаты исследования темновой и световой BAX $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов (см. рис. 9) у образцов por-Si с FeSi -покрытиями, полученными различными методами, показывают различное смещение энергетических уровней гетероструктуры $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ относительно Red-Ox уровней электролита в зависимости от метода получения. В случае освещения образцов $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов наблюдается смещение BAX в сторону больших напряжений, BAX $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов. То есть при освещении происходит обратное смещение энергетических уровней границы раздела (ГР) $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов относительно Red-Ox уровней электролита, что свидетельствует об увеличении энергетического барьера при обратном смещении на ГР $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электрод/электролит. Возможной причиной такого смещения BAX $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов при освещении может быть образование дополнительного непроводящего диэлектрического слоя на ГР $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электрод/электролит, каким может быть слой оксида на поверхности por-Si , образованного за время хранения на воздухе между процессами травления пор и нанесения слоя никеля методом ионного распыления.

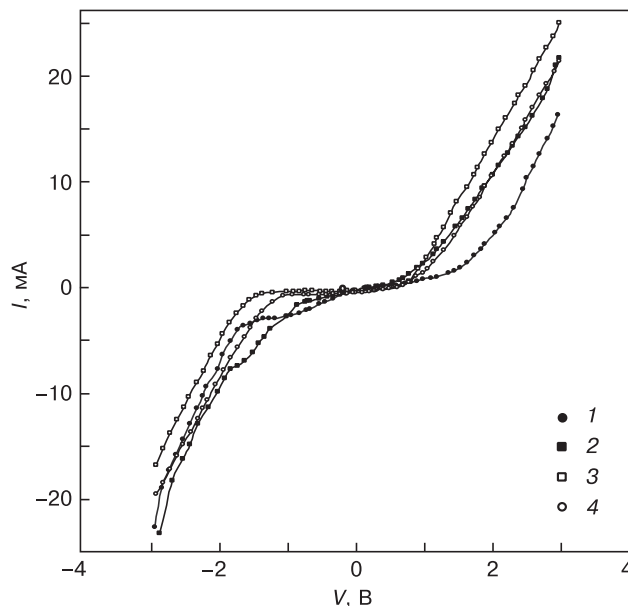


Рис. 9. Световые (1, 3) и темновые (2, 4) BAX образцов $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов (1, 2) и $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов (3, 4) с FeSi -покрытиями, полученными электрохимическим методом

Fig. 9. (1, 3) Light and (2, 4) Dark CV Curves of (1, 2) $\text{NiSi}_{\text{phys.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ Electrodes and (3, 4) $\text{NiSi}_{\text{ech.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ Electrodes with Electrochemically Deposited FeSi Coatings

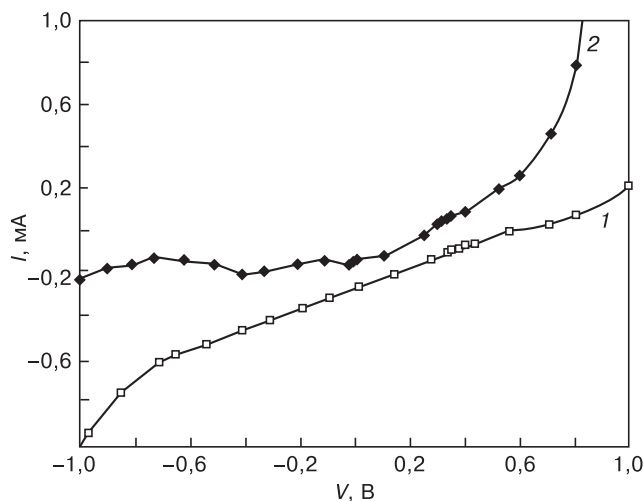


Рис. 10. Сравнительные ВАХ образцов $\text{NiSi}_{\text{эп.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ и $\text{FeSi}_{\text{эп.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ электродов с NiSi — (1) и FeSi — (2) покрытиями

Fig. 10. Comparison between CV Curves of $\text{NiSi}_{\text{эп.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ and $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ Electrodes with (1) NiSi and (2) FeSi Coatings

Сравнение ВАХ у образцов por-Si , покрытых силицидами NiSi и FeSi , показало, что наилучшие параметры выделения водорода наблюдаются у $\text{NiSi}_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов с NiSi -покрытиями, полученными электрохимическим методом (рис. 10). Это находится в соответствии с энергетической диаграммой Red–Ox уровней электролиза воды (см. рис. 1), когда при $\text{pH}6$ наблюдается наименьшее перенапряжение у Ni -электрода, затем у Fe - и Ti -электродов. Таким образом, полученные результаты показывают, что $\text{NiSi}_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электроды лучше, чем $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электроды.

Из этих результатов видно, что $\text{NiSi}_{\text{эп.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электроды с NiSi силицидовыми покрытиями пор не уступают по эффективности выделения водорода образцам пористого кремния с предвари-

тельной модификацией поверхности исходного кремния слоями никеля, за исключением случая ионной модификации поверхности с-Si.

Для всех электродов, полученных при указанных выше условиях формирования пор и силицидовых покрытий, в процессе электролиза водного раствора электролита $0,1\text{M HCl}$ наблюдается растворение никелевых покрытий поверхности por-Si , несмотря на формирование силицидов при $T = 300$ и 400°C в течение 60 и 120 мин отжига в вакууме.

Данная проблема была решена авторами при использовании непрерывного процесса электрохимического осаждения никеля на свежетравленный пористый слой, сразу после слива раствора HF -электролита и замены на раствор осаждения никеля $0,1\text{M NiCl}_2(6\text{H}_2\text{O}) : \text{H}_2\text{O}$. И только при таком способе нанесения никеля из раствора в течение длительного времени от 60 до 240 мин наблюдается устойчивое к химическому растворению образование поверхностного покрытия из никеля. После такого непрерывного осаждения никеля осуществляли последующее осаждение никеля и формирование силицидовых связей при отжиге в вакууме, в итоге получали гетероструктуру $\text{NiSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электрод (непрерывный).

ВАХ образцов por-Si с NiSi -покрытиями, полученными при непрерывном нанесении никеля, $\text{NiSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электрод (непрерывный), значительно лучше ВАХ образцов por-Si с NiSi -покрытиями, полученными обычным методом, когда осуществляется последовательно сначала вытравливание пор, затем нанесение никелевого слоя после выдержки на воздухе. То есть в этом непрерывном процессе нанесения никеля исключается процесс окисления поверхностей нанокристаллитов por-Si .

На рис. 11 показаны ВАХ $\text{NiSi}_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов с непрерывным и комбинированным нанесением никелевого покрытия. Самые лучшие параметры выделения водорода при электролизе водного раствора электролита $0,1\text{M HCl}$ с помощью внешнего напряжения от солнечного элемента были получены у электродной пары « $\text{NiSi}_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ (непрерывный)— Pt » по сравнению с платиновыми электродами Pt-Pt . Также для сравнения приведены катодные токи выделения водорода в том же электролите с использованием металлических электродов Ni-Pt , Fe-Pt , Ti-Pt . Значение катодного тока выделения водорода у электродной пары « $\text{NiSi}_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электрод— Pt » практически в два раза выше, чем у Pt-Pt при одинаковых условиях электролиза водного раствора электролита $0,1\text{M HCl}$. Несмотря на то, что процесс электролиза воды лимитируется в основном окислением кислорода, и для устранения этого ограничения должен использоваться платиновый анод, у которого электрохимический потенциал $F(\text{Pt}) = 5,32\text{ В}$ выше $F(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$, в качестве фотокатода использовали образцы por-Si с NiSi -покрытиями на Si p-типа проводимости, а в качестве анода — Pt . Катодный ток выделения водо-

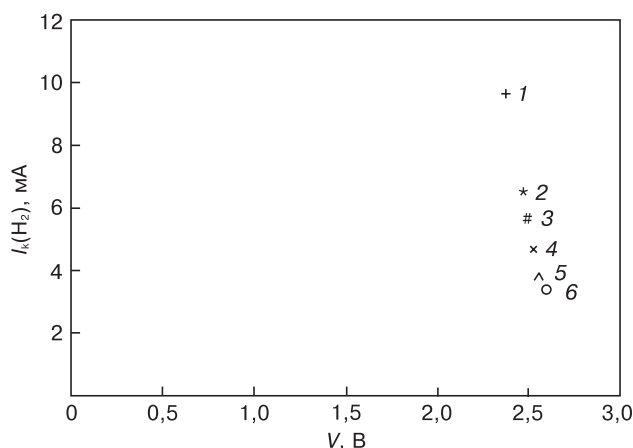


Рис. 11. Катодный ток выделения водорода для различных электродных пар:

1 — $\text{NiSi}/\text{por-Si-Pt}$; 2 — Pt-Pt ; 3 — Ni-Pt ;

4 — $\text{por-Si}/\text{p-Si-Pt}$; 5 — Ti-Pt

Fig. 11. Cathodic Hydrogen Emission Current for Different Electrode Pairs:

(1) $\text{NiSi}/\text{por-Si-Pt}$; (2) Pt-Pt ; (3) Ni-Pt ;

(4) $\text{por-Si}/\text{p-Si-Pt}$; (5) Ti-Pt

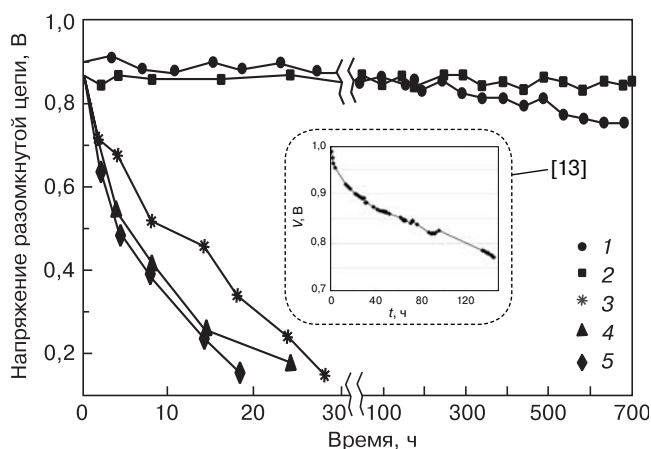


Рис. 12. Зависимость напряжения холостого хода микротопливного элемента с различными электродами на основе композитной протонпроводящей мембраны от времени работы:

1 — Pt/NiSi_{3x}/por-Si/p-Si [11]; 2 — Pt/Au/por-Si/Si [12]; 3 — Pt/por-Si/Si [12]; 4 — Pt/InO₂/Si [12]; 5 — Pt/SnO₂/Si [12]

Fig. 12. Idle Voltage of Micro Fuel Cell with Different Electrodes Based on Proton Transparent Membrane as a Function of Operation Time:

(1) Pt/NiSi_{ech}/por-Si/p-Si [11]; (2) Pt/Au/por-Si/Si [12]; (3) Pt/por-Si/Si [12]; (4) Pt/InO₂/Si [12]; (5) Pt/SnO₂/Si [12]

рода ($I_k(\text{H}_2)$) у электродной пары «NiSi/por-Si/p-Si (комбинированный)—Pt» выше, чем у стандартных металлических электродов Ti—Pt, Fe—Pt, но ниже чем у «Ni (катод)—Pt (анод)» (см. рис. 11). Но при замене NiSi/por-Si/p-Si (комбинированный) на NiSi_{3x}/por-Si/p-Si/Al-электрод (непрерывный) катодный ток $I_k(\text{H}_2)$ становится практически в два раза выше, чем при использовании платиновой электродной пары, являющейся катализатором выделения водорода. Анодное растворение никеля отсутствует, так как прикладывается дополнительное внешнее напряжение от солнечного элемента в режиме двухступенчатого электролиза воды.

Этот эффект нельзя объяснить дополнительным воздействием света на процесс выделения водорода на гетероструктуре из широкозонного пористого кремния и относительно узкозонной кремниевой подложки, монокристаллического p-Si. Стекло, из которого выполнена электрохимическая ячейка, непрозрачно для коротковолновой части солнечного спектра, необходимой для генерации носителей заряда в широкозонных кристаллитах por-Si. Поэтому наблюдаемый фотоотклик выделения водорода при освещении (см. рис. 8) связан с видимой частью солнечного спектра, оптимальной для c-Si.

Основной рост скорости выделения водорода на гетероструктуре NiSi/por-Si/p-Si, по-видимому, связан с воздействием нанопор Si на процесс разложения молекул воды. В работе [8] показано, что наноразмерные ограничения молекул воды в углеродных нанотрубках (УНТ) приводят к снижению энергии их межмолекулярного взаимодействия. При этом молекулы воды внутри УНТ выстраиваются в цепочку, и это приводит к уникальному явлению — ультраэффективной транспортировке молекул воды через

нанотрубки. Возможно, подобное имеет место и в случае разложения молекул воды в нанопорах por-Si. В нанопорах происходит снижение химического потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул воды, снижение свободной энергии. И это способствует эффективному выделению водорода на нанопорах por-Si. На поверхности макро- или микропористого Si, как правило, помимо основных пор, имеются нанопоры [7]. Концентрация нанопор в por-Si регулируется условиями травления. Для выделения электролиза воды необходимо наличие макро- и микропор, обеспечивающих проникновение молекул через них на нанопоры, как это наблюдается в нашем случае.

Кроме того, макро- и микропоры por-Si дают возможность оседать на их поверхностях тонкому слою металла и тем самым экранировать поверхность кристаллитов от окисления.

О высокой химической стабильности полученных NiSi_{3x}/por-Si/p-Si-электродов свидетельствуют результаты испытания опытного образца микротопливного элемента на основе предложенной композитной протонпроводящей мембраны Pt/NiSi/por-Si/p-Si с Pt-покрытием в качестве мембран-электродов [11]. Результаты показали высокие параметры энергоэффективности и стабильности рабочих характеристик в процессе длительного испытания (рис. 12). Длительные испытания Pt/NiSi/por-Si/p-Si-электродов в ячейке микротопливного элемента в течение 700 ч показали их высокую энергоэффективность, сравнимую с Pt/Au/por-Si/p-Si/Al-электродами [12] и намного превышающую традиционные мембраны-электроды, используемые в современных микротопливных элементах [13].

В заключение хотелось бы отметить низкую энергоэффективность получения водорода из воды с использованием пористых кремниевых фотоэлектродов в виде гетероструктуры NiSi/por-Si/p-Si, так как получение кремния является энергозатратным процессом (более 12–36 кВт·ч на 1 кг Si). Показана принципиальная возможность создания высокоэффективного пористого кремниевых фотоэлектрода на основе гетероструктур NiSi/por-Si/p-Si по сравнению с традиционными электродными материалами для электролиза воды.

Заключение

Показано, что использование гетероструктуры por-Si/c-Si позволяет решить основную проблему фотоэлектролиза воды на кремниевых электродах — их энергетическую недостаточность.

Установлено, что применение por-Si способствует разделению молекул воды внутри нанопор por-Si и эффективному выделению водорода при электролизе воды.

Предварительная модификация поверхности исходного кремния ионами никеля улучшает эф-

фективность протекания реакции электролиза воды как в катодной области выделения водорода, так и в анодной области выделения кислорода.

Библиографический список

1. Гуревич, Ю. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
2. Кулак, А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур / А. И. Кулак. – Минск: БГУ, 1986. – 191 с.
3. Su Su Khine Ma. Enhanced water oxidation on Ta_3N_5 photocatalysts by modification with alkaline metal salts / Su Su Khine Ma, Takashi Hisatomi, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Kazunari Domen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 19993–19996.
4. Тыныштыкбаев, К. Б. Способ модифицирования поверхности кремниевого фотокатода для получения водорода из воды и водных растворов электролитов / К. Б. Тыныштыкбаев. А. С. РК, № 21396 от 03.02.97. Бюлл. Изобр. № 4, 15.04.1999.
5. Герасименко, Н. Н. Дефектные центры в кремнии, облученном протонами / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев // *ФТП.* – 1981. – Т. 15, вып. 10. – С. 1934–1937.
6. Тыныштыкбаев, К. Б. Кремниевый фотоелектрод / К. Б. Тыныштыкбаев. А. С. РК, № 20299 от 14.02.97. Бюлл. Изобр. № 4, 15.04.1999.
7. Старков, В. В. Получение, свойства и применение пористого кремния / В. В. Старков // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2009. – № 4. – С. 13–22.

8. Erogbogbo, F. On-demand hydrogen generation using nanosilicon: splitting water without light, heat, or electricity / F. Erogbogbo, Tao Lin, P. M. Tucciarone, K. M. Lajoie, L. Lai, G. D. Patki // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – P. 451–456.

9. Герасименко, Н. Н. О природе трещин на примере монокристаллического кремния, подвергнутого анодному травлению / Н. Н. Герасименко, К. Б. Тыныштыкбаев, В. В. Старков, Н. А. Медетов, С. Ж. Токмолдин, Е. А. Гостева // *ФТП.* – 2014. – Т. 48, вып. 8. – С. 1117–1122.

10. Горячев, Д. Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // *ФТП.* – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494–498.

11. Tynyshtybaev, K. B. Proton-conducting membranes and electrodes for the μ -fuel cell portable current sources based on porous silicon. Proc. of III International Symposium of Kazakhstan, Russia, USA «Nanotechnology, Energy, and Space» / Starkov V. V., Tynyshtybaev K. B. – Almaty, 2013. – P. 99.

12. Старков, В. В. Электродокатализатор для кремниевых электродов микротопливных элементов / В. В. Старков, А. В. Терский, О. В. Трофимов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2011. – № 3. – С. 71–77.

13. Taehee Kim. Degradation of proton exchange membrane by Pt dissolved/deposited in fuel cells / Taehee Kim, Ho Lee, Woojong Sim, Jonghyun Lee, Saehoon Kim, Taewon Lim, and Kwopil Park // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – V. 26, N 5. – P. 1265–1271.

Статья поступила в редакцию 26 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 268–277.

Porous Silicon Based High Efficiency Photoelectrodes

Kurbangali Baynazarovich Tynyshtykbayev — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher, (kt011@sci.kz); **Glazman Vladimir Borisovich** — Researcher; **Dauren Muratov** — Engineer; **Bagdat Rakhmetov** — Engineer; **Nurlan Serekbolovich Tokmoldin** — PhD, Head of the Laboratory; **Serekbol Zharylkapovich Tokmoldin** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Director.

*Institute of Physics and Technology,
050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimov Str. 11*

Abstract. The use of por–Si electrodes promotes the separation of water molecules inside por–Si nanopores and efficient evolution of hydrogen during water electrolysis. The por–Si/c–Si heterostructure allows solving one of the problems of water photoelectrolysis on silicon electrodes, i.e. their energetic insufficiency. Combined electrochemical and physical deposition of Ni on the surface of por–Si, formation of NiSi–silicide coatings on the surface of the pores and subsequent production of por–Si photoelectrodes based on the NiSi/por–Si/c–Si/Al heterostructure results in an improvement of their corrosion resistance to oxidation and anodic dissolution, an increase in efficiency of hydrogen generation and enhancement of the photoelectrodes' lifetime..

Keywords: porous silicon, heterostructure, photoelectrodes, water photoelectrolysis, hydrogen.

References

1. Gurevich Yu.Ya., Pleskov Yu. V. *Fotoelektrokhimiya poluprovodnikov* [Photoelectrochemistry semiconductors]. Moscow: Nauka, 1983. 312 p. (In Russ.)
2. Kulak A. I. *Elektrokhimiya poluprovodnikovykh geterostuktur* [Electrochemistry semiconductor heterostructures]. Minsk: BGU, 1986. 191 p. (In Russ.)
3. Su Su Khine Ma, Takashi Hisatomi, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Kazunari Domen. Enhanced water oxidation on Ta_3N_5 photocatalysts by modification with alkaline metal salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012, vol. 134, pp. 19993–19996.
4. Tynyshtybaev K. B. *Sposob modifitsirovaniya poverkhnosti kremnievogo fotokatoda dlya polucheniya vodoroda iz vody i vodnykh rastvorov elektrolitov* [Method of modifying the surface of a silicon photocathode to produce hydrogen from water and aqueous

electrolyte solutions]. A.S. RK, N 21396 ot 03.02.97. Byull. Izobr. N 4, 15.04.1999. (In Russ.)

5. Gerasimenko N. N., Smirnov L. S., Stas' V. F., Tynyshtybaev K. B. Defect centers in silicon irradiated by protons. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 1981, vol. 15, iss. 10, pp. 1934–1937. (In Russ.)

6. Tynyshtybaev K. B. *Kremnievyi fotoelektrod* [Silicon photoelectrode]. A. S. RK, N 20299 ot 14.02.97. Byull. Izobr. N 4, 15.04.1999. (In Russ.)

7. Starkov V. V. Poluchenie, svoistva i primeneniye poristogo kremniya [Preparation, properties and applications of porous silicon]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik*. 2009, no. 4, pp. 13–22. (In Russ.)

8. Erogbogbo F., Tao Lin, Tucciarone P. M., Lajoie K. M., Lai L., Patki G. D. On-demand hydrogen generation using nanosilicon: splitting water without light, heat, or electricity. *Nano Lett.* 2013, vol. 13, pp. 451–456.

9. Gerasimenko N. N., Tynyshtybaev K. B., Starkov V. V., Medetov N. A., Tokmoldin S. Zh., Gosteva E. A. On the common nature of cracks on the example of monocrystalline silicon subjected to anodic etching. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2014, vol. 48, iss. 8, pp. 1117–1122. (In Russ.)

10. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. Electrolytic method of porous silicon fabrication using internal current source. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2003. vol. 37, iss. 4, pp. 494–498. (In Russ.)

11. Starkov V. V., Tynyshtybaev K. B. Proton-conducting membranes and electrodes for the μ -fuel cell portable current sources based on porous silicon. Proc. III International Symposium of Kazakhstan, Russia, USA «Nanotechnology, Energy, and Space». Almaty, 2013. P. 99.

12. Starkov V. V., Teterskiy A. V., Trofimov O. V. Electrolytic method of porous silicon electrodes of microfuel cells. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*. 2011, no. 3, pp. 71–78. (In Russ.)

13. Taehee Kim, Ho Lee, Woojong Sim, Jonghyun Lee, Saehoon Kim, Taewon Lim, Kwopil Park. Degradation of proton exchange membrane by Pt dissolved/deposited in fuel cells. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, vol. 26, no. 5, pp. 1265–1271.

Received August 26, 2014

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

УДК 621.315.592

ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-278-283

СИНТЕЗ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА МЕТОДОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

© 2014 г. Р. И. Баталов¹, В. Ф. Валеев¹, В. И. Нуждин¹, В. В. Воробьев²,
Ю. Н. Осин², Д. В. Лебедев¹, А. А. Бухараев¹, А. Л. Степанов^{1,2}

¹Казанский физико–технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,
ул. Сибирский тракт, д. 10/7, Казань, 420029, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008, Россия

Предложена новая методика синтеза слоев пористого кремния с наночастицами серебра, основанная на методе низкоэнергетической высокодозовой имплантации кремния ионами металла. Для демонстрации методики проведена имплантация полированной пластины монокристаллического кремния однозарядными ионами Ag^+ при комнатной температуре с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мА/см². Методами высокоразрешающей сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также рентгеноспектрального микрозондового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света показано, что в результате проведенной ионной имплантации на поверхности облучаемого кремния формируется тонкий аморфный слой пористого кремния со средним диаметром пор порядка 150–180 нм, глубиной пор ~100 нм и толщиной стенок между отверстиями 30–60 нм. В структуре пористого кремния расположены наночастицы серебра диаметром 5–15 нм. Кроме того, установлено, что в процессе проведения имплантации происходит ранее не наблюдаемое на практике распыление поверхности кремния ионами серебра. Сделано заключение о том, что предлагаемый физический метод получения пористого кремния, в отличие от химических подходов, обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в промышленный современный процесс технологии изготовления и совершенствования электронных микросхем, основанный на промышленной ионной имплантации.

Ключевые слова: пористый кремний, наночастицы серебра, ионная имплантация, аморфизация, распыление поверхности.

Введение

Пористый кремний (PSi) является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники, а также он важен для технологических приложений в сенсорики, биосенсорики и солнечных батареях [1]. Впервые о PSi стало известно в 1956 г. как о побочном продукте химического травления отверстий в пластинах кристаллического Si. Открытие фотолюминесценции PSi в видимом диапазоне при комнатной температуре, объясняемой квантовым размерным эффектом для носителей заряда, резко стимулировало интерес к PSi во всем мире. Поэтому поиск новых способов получения PSi, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляется актуальной задачей сегодняшнего дня.

Основной способ получения PSi, используемый на практике, заключается в анодной электрохимической обработке монокристаллического кремния в растворах на основе плавиковой кислоты [1]. В то же время достаточно давно используют технологию получения наноразмерных пор, пустот и слоев пористого материала в твердых телах в результате его высокодозовой ионной имплантации [2]. Особенно интенсивно эффекты появления нанопор изучены для металлов, применяемых в качестве материалов первой стенки термоядерных реакторов. В полупроводниковых материалах, в частности кремнии, эффекты формирования пор при ионной имплантации исследованы существенно меньше.

В основном PSi на поверхности монокристаллического кремния ранее удавалось сформировать

Баталов Рафаэль Ильясевич¹ — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: batalov@kfti.knc.ru; **Валеев Валерий Фердинандович**¹ — научный сотрудник; **Нуждин Владимир Иванович**¹ — старший научный сотрудник; **Воробьев Вячеслав Валерьевич**² — аспирант; **Осин Юрий Николаевич**² — директор МДЦ АМ; **Лебедев Денис Владимирович**¹ — кандидат физ.-мат. наук, научный сотрудник; **Бухараев Анастас Ахметович**¹ — доктор физ.-мат. наук, заведующий лабораторией; **Степанов Андрей Львович**^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник.

в результате высокодозовой имплантации ионами инертных газов. Растворимость инертных газов в твердых телах очень мала и не превышает уровня 10^{16} ион/см³. Поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема материала молекулами из ионов имплантируемого газа. Стимулирование образования пор на практике обеспечивается постимплантационным термическим или лазерным отжигом [2]. Иными словами, образование газовых пузырьков из внедренных ионов в объеме материала ведет к формированию нанопор, локализованных в глубине и на поверхности материала. Такой способ создания пор в приповерхностной области был продемонстрирован имплантацией ионами Kr^+ , He^+ и H^+ [2—4]. Идентификацию структур PSi на поверхности кремния проводили или на электронном, или на атомно-силовом микроскопе. Ниже предложен новый технологический подход получения PSi на поверхности кремния с использованием имплантации ионами металла.

В настоящее время активно развивается новое направление в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающееся в том, что для повышения эффективности проявления таких оптических свойств PSi, как, например, фотолюминесценция, отражательная способность, комбинационное рассеяние света (**КРС**) и др., в структуру или на поверхность PSi различными способами наносят наночастицы благородных металлов [5—7]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах (поверхностный плазмонный резонанс) под действием электромагнитной волны света и, тем самым, вызванное резонансное усиление локального поля стимулируют проявление и усиление оптических эффектов композиционной среды [8].

С целью формирования слоев PSi одновременно с синтезом в них наночастиц серебра ниже рассмотрена возможность использования низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ монокристаллического Si аналогично тому, как ранее успешно был осуществлен синтез наночастиц различных металлов в диэлектрических матрицах (неорганическом стекле, сапфире или полимере) при их облучении ионами металлов [9, 10].

Образцы и методы исследования

Для получения структурированного композиционного PSi-материала использовали подложку монокристаллического Si *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100). Имплантацию проводили ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. Для оценки распыления или вспучивания поверхности в дополнительном эксперименте на

подложку Si во время имплантации накладывали сетчатую никелевую маску с квадратными ячейками размером 20 мкм² с целью формирования ступеньки между облучаемой и необлучаемой частями поверхности Si.

Наблюдение морфологии поверхности и элементный микрозондовый анализ имплантированного Si проводили на высокоразрешающем сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) Merlin (Carl Zeiss). Для проведения элементного анализа на СЭМ использовали энергодисперсионный спектрометр Aztec X-MAX (Oxford Instruments). Измерения профиля и глубины пор (*cross-section*) на PSi осуществляли на атомно-силовом микроскопе (**АСМ**) Solver P47 (NT MDT) и FastScan (Bruker). Кристалличность структуры имплантированного Si оценивали по спектрам КРС, регистрируемым в режиме счета фотонов на спектрометре ДФС-52 при комнатной температуре и возбуждаемым непрерывным аргоновым лазером ЛГН-502 на длине волны 448 нм при мощности излучения 50 мВт.

Результаты и их обсуждение

Ионную имплантацию активно применяют на практике для контролируемого легирования различных металлов, диэлектриков и полупроводников при внедрении в них энергетически ускоренных ионов различных химических элементов [1]. В силу специфических особенностей методики в процессе облучения распределение имплантированных ионов в облучаемом материале неоднородно по глубине образца, что обуславливает залегание ионно-синтезированных наночастиц [10]. Поэтому в работе было проведено моделирование профилей распределения имплантированного серебра в Si для энергии ускорения 30 кэВ с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 [11]. Установлено, что в начальный период облучения происходит накопление атомов серебра с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глубине $R_p \sim 26,3$ нм, а разброс пробега ионов от R_p составляет $\Delta R_p \sim 8$ нм. Однако, как это будет показано далее, продолжительное облучение одновременно с образованием PSi и сегрегацией серебра у поверхности приводит к распылению кремния.

На рис. 1 приведены СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами серебра, полученные с разным увеличением. Как следует из рис. 1, морфология облученного Si, в отличие от исходной полированной подложки, характеризуется наличием ярко выраженной PSi-структуры. Сформированный имплантацией слой PSi выглядит однородным на большой площади образца в десятки микрометров (см. рис. 1, а), что является важной характеристикой (масштабируемость) для ряда технологических приложений [1]. Увеличенное изображение фрагмента поверхности (см. рис. 1, б) позволяет оценить

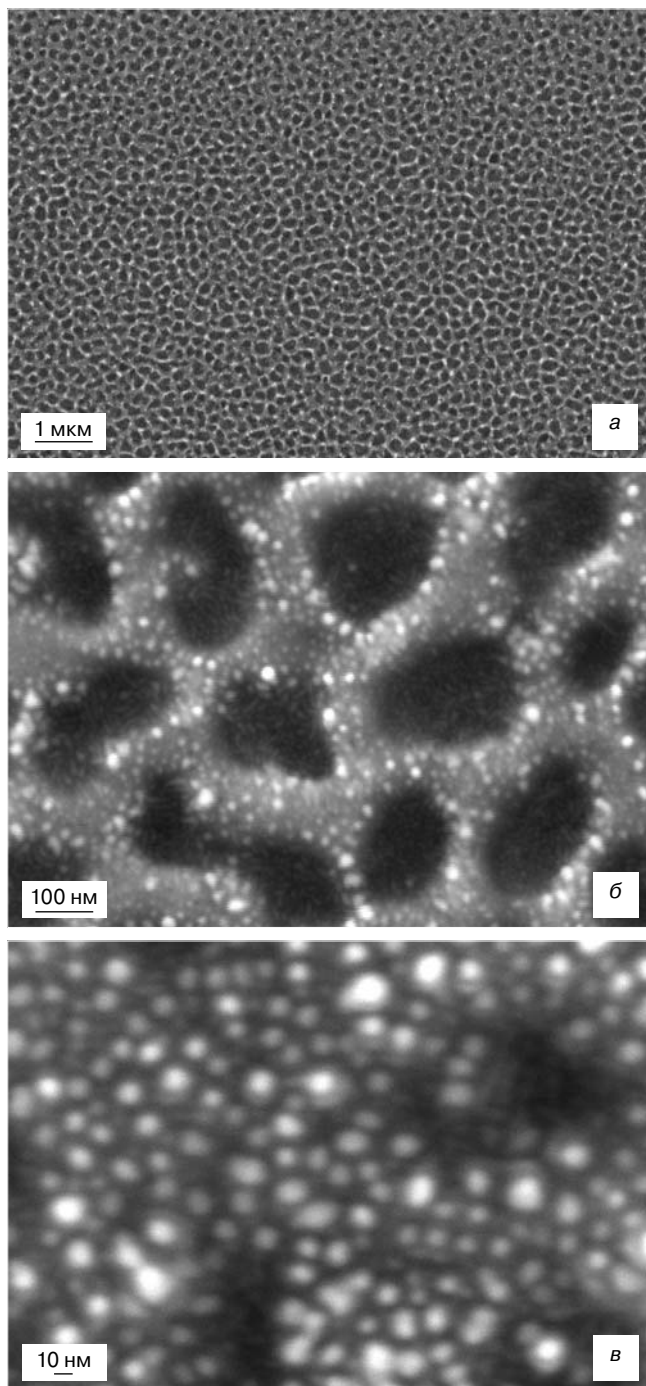


Рис. 1. СЭМ-изображения, приведенные в различных масштабах, поверхности слоя PSi с наночастицами серебра, полученного имплантацией монокристаллического Si ионами Ag^+

Fig. 1. Different Magnification SEM Images of PSi Surface Layer with Silver Nanoparticles Obtained by Ag^+ Ion Implantation of Single Crystal Si

средний диаметр отверстий пор (черные области) ~150—180 нм (как это следует из гистограммы распределения пор по размерам (рис. 2) и толщину стенок пор (серые области) ~30—60 нм. Дальнейшее увеличение изображения (см. рис. 1, в) позволяет наблюдать образование синтезированных имплантацией нановключений в структуре стенок PSi со средним размером ~5—10 нм (яркие светлые пятна на сером фоне матрицы PSi). Поскольку более тяжелые по мас-

се химические элементы, регистрируемые детектором обратных рассеянных электронов, проявляются на СЭМ-микрофотографиях в более светлом тоне, то для исследуемого композиционного материала, состоящего только из атомов Si и имплантированного серебра, можно заключить, что наблюдаемые на темном фоне (сигнал от кремния) светлые (яркие белые) области обусловлены образовавшимся металлическим серебром в виде наночастиц. При этом следует отметить, что каких-либо химических соединений, например подобных силицидам металлов (кобальта, железа и др.), атомы серебра с Si не образуют.

Из измерений оптических КРС-спектров облученного и необлученного Si (рис. 3, см. четвертую стр. обложки) следует, что регистрируемый на частоте ~520 cm^{-1} пик, связанный, как это хорошо известно [12], с рассеянием на оптических фонах кристаллической Si-матрицы, после ионной имплантации полностью пропадает, характеризуя сформированный слой PSi как аморфный.

Энергодисперсионный элементный микрозондовый анализ поверхности PSi с двумя различными фазами (см. светлые и темные области на рис. 1, в) выявил наличие характеристических спектров с пиками серебра в интервале энергий 2,5—3,5 кэВ, которых не наблюдали в спектре необлученного Si. Это согласуется со сделанным выводом об образовании двухфазной системы, состоящей из кремниевой матрицы и наночастиц серебра.

Дополнительная информация, подтверждающая формирование PSi при имплантации Si ионами Ag^+ , получена из результатов АСМ-измерений. На рис. 4 приведены АСМ-изображения фрагмента поверхности PSi, полученные в режиме топографии и фазового контраста, которые выглядят типичными для пористых Si-структур [1]. На рис. 4, г представлен профиль сечения отдельных пор, измеренный по

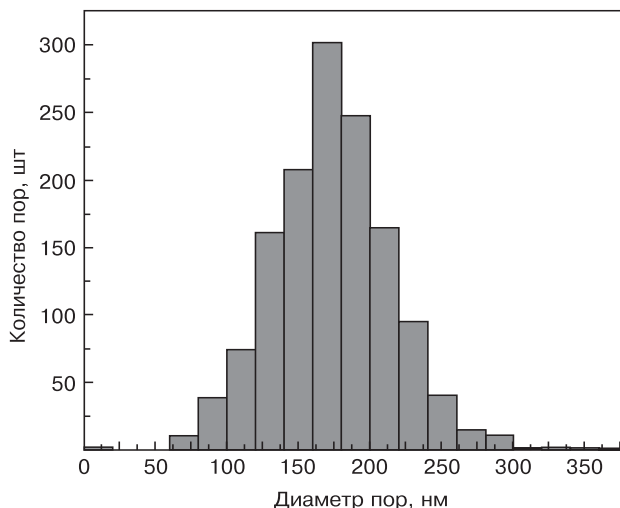


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам пор в структуре PSi (см. рис. 1, б), сформированной имплантацией кремния ионами серебра

Fig. 2. A Histogram of Pore Size Distribution of in the Structure of PSi (see. Fig. 1 b) Formed by Implantation of Silicon with Silver Ions

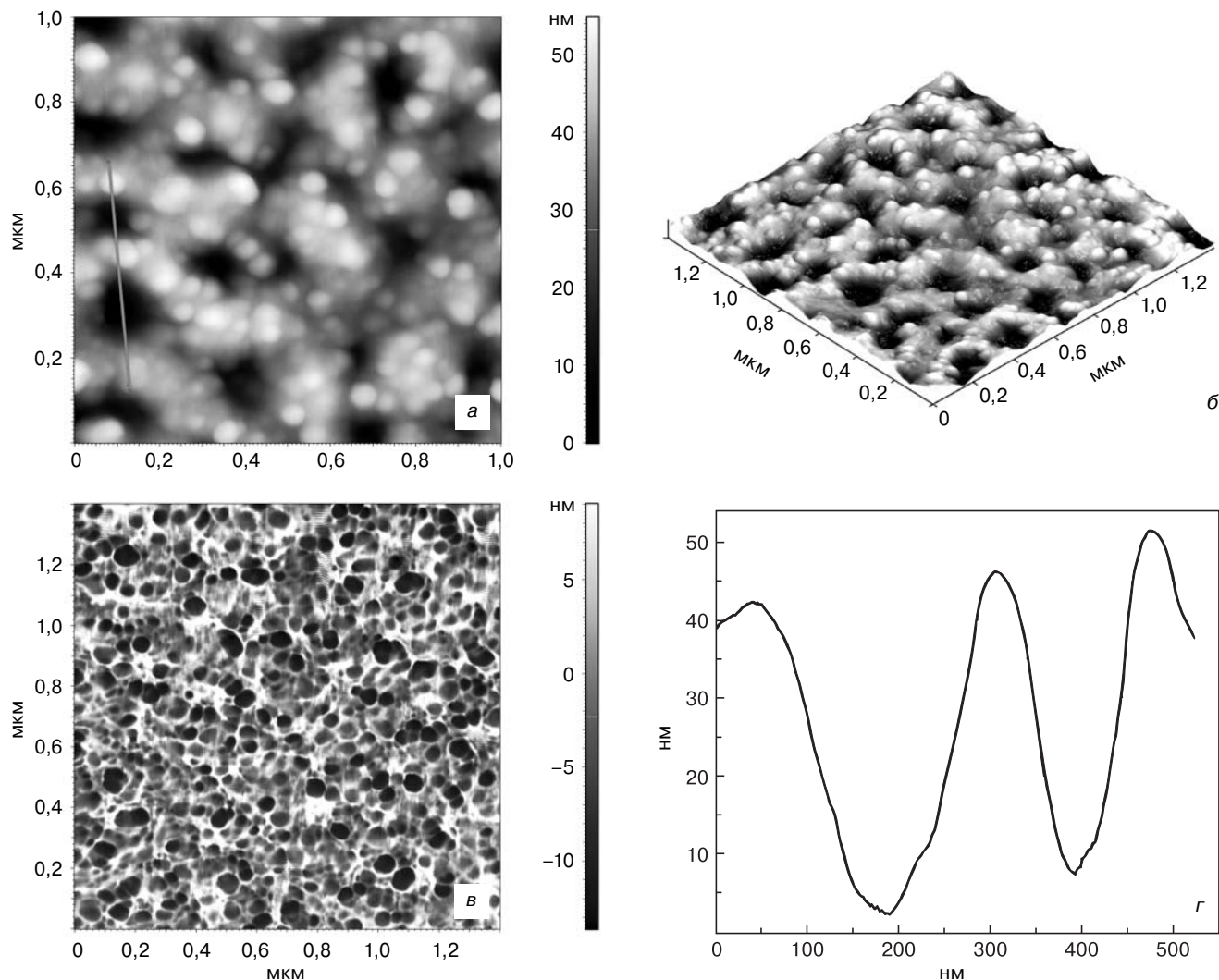


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности PSi, полученного низкоэнергетической высокодозовой имплантацией монокристаллического Si ионами Ag^+ , сформированные в режиме томографии (а, б) и фазового контраста (в), а также профиль сечения (cross-section) отдельных пор (г), измеренный по направлению, обозначенному на фрагменте (а)
 Fig. 4. AFM Images in Mode Imaging of the PSi Surface Prepared by Low Energy High-Dose Implantation of Single Crystal Si with Ag^+ Ions (a, b), Phase Contrast (c), the Cross-Section Profile of the Individual Pores (d) Measured in the Direction Marked on the Inset in (a)

направлению, указанному на рис. 4, а. Это позволило оценить глубину пор в ~40—50 нм. Таким образом, можно заключить, что в результате имплантации Si ионами серебра формируются характерные поры, сопоставимые с относительно неглубокими порами в PSi, полученными электрохимическим способом в сильно разбавленных растворах плавиковой кислоты [1]. АСМ-изображение, построенное при боковой подсветке (см. рис. 4, б), позволяет качественно наблюдать сформированные имплантацией наночастицы серебра в структуре PSi. Однако следует заметить, что из-за эффекта конволюции [13] размеры наночастиц на АСМ-изображениях выглядят несколько завышенными по сравнению с их реальными размерами, наблюдаемыми на СЭМ-изображениях (см. рис. 1).

Для оценки формирующейся ступеньки на границе между облученной и необлученной областями вследствие вспучивания или распыления поверхности во время ионной имплантации, в частности при

создании пор в полупроводниках, например в Ge при облучении ионами Ge^+ , традиционно используют

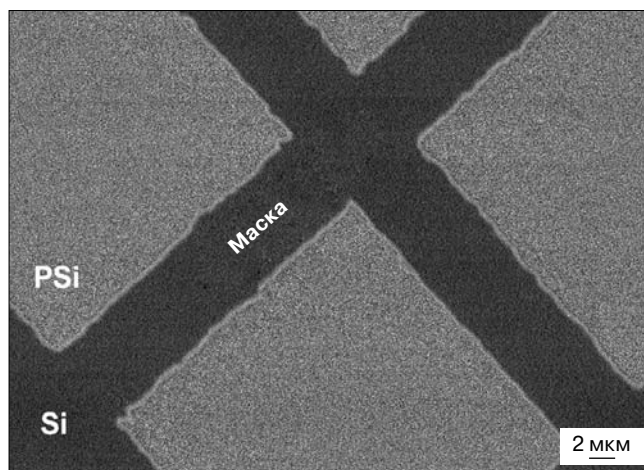


Рис. 5. СЭМ-изображение поверхности Si с PSi, полученной при имплантации Si ионами серебра через маску
 Fig. 5. SEM Image of the Si Surface with PSi Formed by Ag^+ Ion Implantation of Si Through a Mask

имплантацию через маску [14]. СЭМ–изображение поверхности Si, содержащей фрагменты микро-структуры PSi, полученной имплантацией ионами серебра через маску, приведено на рис. 5. Как видно из рис. 5, в результате имплантации на поверхности Si были сформированы прямоугольные участки PSi (светлые области), ограниченные дорожками (темные области) необлученного монокристаллического Si.

На рис. 6 представлено увеличенное изображение фрагмента образца в области угла квадратной ячейки маски на границе между PSi и Si. Очевидно, что во время имплантации Si ионами серебра и формирования пористой структуры происходит эффективное распыление поверхности подложки Si. В результате на облученной части Si образуется впадина, являющаяся ступенькой на границе между Si и PSi.

Ранее распыление и эрозию поверхности кремния наблюдали при облучении его ускоренными ионами аргона в диапазоне энергий 50–140 кэВ, но об образовании пор не сообщалось [15]. Однако, как показано в настоящей работе, в результате имплантации ионами Ag^+ на облученной части кремния образуется выемка и ступенька вследствие распыления на границе между кремнием и PSi. Этот результат представляется важным с точки зрения определения механизма образования PSi. В то же время он несколько неожидан, поскольку известно, что при формировании пор в имплантируемых полупроводниках (германии) наблюдали противоположное явление: набухание поверхности [9]. Поэтому ранее рассматриваемый механизм образования пор в имплантируемом германии, основанный на генерации вакансий в облучаемом полупроводнике, которые объединяются в поры, не может быть просто перенесен на матрицу Si, имплантированную ионами серебра.

Заключение

Продемонстрирована новая методика создания слоев PSi с наночастицами серебра на поверхности монокристаллического Si при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации. Ионная имплантация в настоящее время является одной из основных технологий, используемых в промышленной полупроводниковой микроэлектронике для формирования различных типов микроустройств и процессоров на базе Si. Поэтому предлагаемый новый физический метод получения PSi, в отличие от химических подходов, обладает тем преимуществом, что может быть достаточно легко интегрирован в индустриальный современный процесс совершенствования технологии изготовления микросхем.

Впервые получены PSi–структуры с наночастицами серебра нехимическим методом. Очевидно, что последующие шаги по совершенствованию таких типов композиционных материалов должны заключаться в оптимизации процессов их изготовления и,

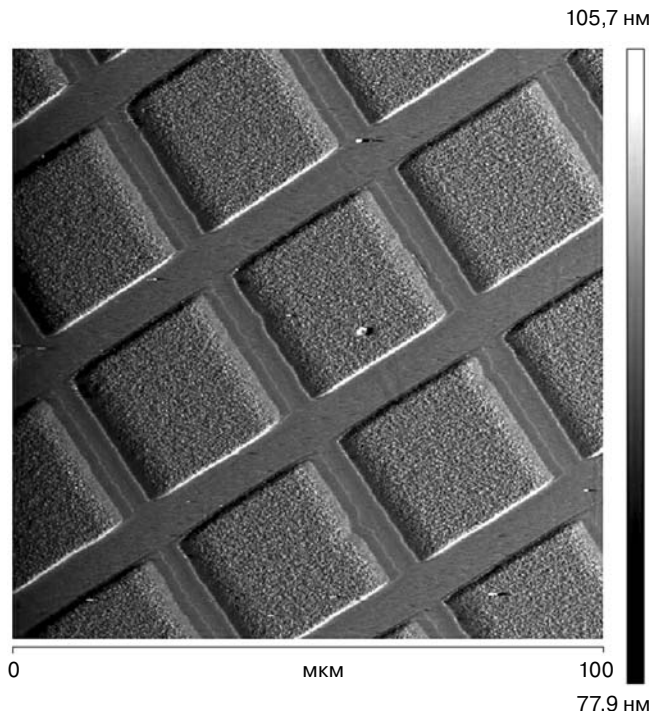


Рис. 6. 3D–фрагмент АСМ–изображения поверхности в области маски, демонстрирующий распыление Si в результате имплантации ионами серебра

Fig. 6. 3D Fragment of AFM Image of the Surface Area in the Mask Showing Si Sputtering as a Result of Ag^+ Ion Implantation

в частности, в поиске корреляции между структурными параметрами и оптическими, плазмонными, фотолюминесцентными и сенсорными характеристиками новых пористых структур.

Библиографический список

1. Ищенко, А. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов. – М.: Физматлит, 2011. – 573 с.
2. Козловский, В. В. Модифицирование полупроводников пучками протонов / В. В. Козловский, В. А. Козлов, В. Н. Ломасов // ФТП. – 2000. – Т. 34. – С. 129–147.
3. Lehmann, V. Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – P. 856–868.
4. Stein, H. J. Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon / H. J. Stein, S. M. Myers, D. M. Follstaedt // J. Appl. Phys. – 1993. – V. 73. – P. 2755–2764.
5. Amran, T. S. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon / T. S. Amran, M. R. Hashim, N. K. Al-Obaidi, H. Yazid, R. Adnan // Nanoscale Res. Lett. – 2013. – V. 8. – P. 35–41.
6. Wang, Y. Broadening antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle–patterned silicon / Y. Wang, Y. P. Liu, H. L. Liang, Z. X. Mei, X. L. Du // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – V. 12. – P. 2345–2350.
7. Panarin, A. Y. Formation of SERS–active silver structures on the surface of mesoporous silicon / A. Y. Panarin, V. S. Chirvony, K. I. Kholostov, P.–Y. Turpin, S. N. Terekhov // J. Appl. Spectr. – 2009. – V. 76. – P. 280–287.
8. Kreibig, U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin: Springer, 1995. – 468 p.
9. Stepanov, A. L. Ion–synthesis of metal nanoparticles and their optical properties / A. L. Stepanov. – N. Y.: Nova Sci. Publ., 2010. – 81 p.
10. Степанов, А. Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией / А. Л. Степанов. – Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. – 353 с.

11. Ziegler, J. F. The stopping and range of ions in solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. – N. Y. : Pergamon Press, 1985. – 465 p.
12. Тыщенко, И. Е. Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов H^+ в слои кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом / И. Е. Тыщенко, В. П. Попов, А. Б. Талочкин, А. К. Гутаковский, К. С. Журавлев // ФТП. – 2004. – Т. 38. – С. 111–116.
13. Бухараев, А. А. Мониторинг жидкостного травления имплантированного диоксида кремния с помощью атомно-силового

микроскопа / А. А. Бухараев, Н. И. Нургазизов, А. В. Сугоняко // Микроэлектроника. – 2002. – Т. 31. – С. 121–128.

14. Romano, L. Nanostructuring in Ge by self-ion implantation / L. Romano, G. Impellizzeri, M. V. Tomasello, G. Giannazzo, C. Spinella, M. G. Grimaldi // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – P. 084314–1–084314–5.
15. Герасименко, Н. Н. Кремний — материал наноэлектроники / Н. Н. Герасименко, Ю. Н. Пархоменко. – М. : Техносфера, 2007. – 270 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-12012_офи).
А. Л. Степанов благодарит за поддержку фонд РНФ № 14-13-00758.

Авторы выражают благодарность Н. В. Курбатовой за помощь в проведении КРС-измерений.

Статья поступила в редакцию 11 ноября 2014 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 278–283.

Synthesis of Porous Silicon with Silver Nanoparticles by Low-Energy Ion Implantation

Rafael Il'yasovich Batalov¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (batalov@kfti.knc.ru); Valery Ferdinandovich Valeev¹ — Researcher; Vladimir Ivanovich Nuzhdin¹ — Senior Researcher; Viacheslav Valerievich Vorobev² — Postgraduate Student; Yuri Nikolaevich Osin² — Director of ICAM (Kazan); Denis Vladimirovich Lebedev¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; Anastas Akhmedovich Bukharaev¹ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory; Andrey L'vovich Stepanov^{1,2} — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher.

¹E. K. Zavoisky Kazan Physical–Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
10/7 Sibirsky trakt, Kazan, 420029 Russia

²Kazan Federal University,
18 Kremlevskaya, Kazan, 420008 Russia

Abstract. In this paper a new technique for synthesis of porous silicon layers with silver nanoparticles based on the method of low-energy and high-dose metal ion implantation into Si is proposed. For demonstration of this technique, room temperature Ag^+ ion implantation of polished Si wafer with ion energy of 30 keV, ion dose of $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² and ion current density of 8 $\mu A/cm^2$ was carried out. By high resolution scanning electron and atomic-force microscopy, electron probe microanalysis and Raman scattering we have shown that as a result of ion implantation a thin amorphous layer of porous Si is formed on the surface of irradiated Si with average pore sizes of 150–180 nm, pore depth of about 100 nm and wall thickness between pores of about 30–60 nm. Moreover, porous Si contains Ag nanoparticles with sizes of 5–15 nm. We established that during ion implantation the sputtering of Si surface by Ag^+ ions occurs which was not observed before. On the basis of these data we concluded that the proposed physical technique for porous Si formation compared to chemical techniques could be integrated into an advanced process of fabrication and improvement of electronic circuits based on industrial ion implantation.

Keywords: porous silicon, silver nanoparticles, ion implantation, amorphization, surface sputtering.

References

1. Izhenko A. A., Fetisov G. V., Aslanov L. A. *Nanokremnii: svoystva, poluchenie, primeneniye, metody issledovaniya i kontrolya* [Nanosilicon: properties, formation, application, investigation and control methods]. Moscow: Fizmatlit, 2011. 573 p. (In Russ.)
2. Kozlovskiy V. V., Kozlov V. A., Lomasov V. N. Modification of semiconductors by proton beams. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2000, vol. 34, pp. 129–147. (In Russ.)

3. Lehmann V., Gosele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Appl. Phys. Lett.* 1991, vol. 58, pp. 856–868. DOI: 10.1063/1.104512
4. Stein H. J., Myers S. M., Follstaedt D. M. Infrared spectroscopy of chemically bonded hydrogen at voids and defects in silicon. *J. Appl. Phys.* 1993, vol. 73, pp. 2755–2764. DOI: 10.1063/1.353050
5. Amran T. S., Hashim M. R., Al-Obaidi N. K., Yazid H., Adnan R. Optical absorption and photoluminescence studies of gold nanoparticles deposited on porous silicon. *Nanoscale Res. Lett.* 2013, vol. 8, pp. 35–41. DOI:10.1186/1556-276X-8-35
6. Wang Y., Liu Y. P., Liang H. L., Mei Z. X., Du X. L. Broadening antireflection on the silicon surface realized by Ag nanoparticle-patterned silicon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, vol. 12, pp. 2345–2350. DOI: 10.1039/C2CP44406B
7. Panarin A. Y., Chirvony V. S., Kholostov K. I., Turpin P.-Y., Terekhov S. N. Formation of SERS-active silver structures on the surface of mesoporous silicon. *J. Appl. Spectr.* 2009, vol. 76, pp. 280–287.
8. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer, 1995. 468 p.
9. Stepanov A. L. *Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties*. New York: Nova Sci. Publ., 2010. 81 p.
10. Stepanov A. L. *Fotonnie sredy s nanochastitsami sintezirovannymi ionnoi implantatsiey* [Photonic media with nanoparticles synthesized by ion implantation]. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 p. (In Russ.)
11. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The stopping and range of ions in solids*. New York: Pergamon Press, 1985. 465 p.
12. Tyschenko I. E., Popov V. P., Talochkin A. B., Gutakovskiy A. K., Zhuravlev K. S. Formation of nanocrystalline silicon layers by high dose H^+ implantation into silicon layers on isolator and subsequent rapid thermal annealing. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors*. 2004, vol. 38, pp. 111–116. (In Russ.)
13. Bukharaev A. A., Nurgazizov N. I., Sugonyako A. V. Monitoring of liquid etching of the implanted silicon dioxide by atomic-force microscopy. *Microelektronika*. 2002, vol. 31, pp. 121–128. (In Russ.)
14. Romano L., Impellizzeri G., Tomasello M. V., Giannazzo G., Spinella C., Grimaldi M. G. Nanostructuring in Ge by self-ion implantation. *J. Appl. Phys.* 2010, vol. 107, pp. 084314–1–084314–5. DOI: 10.1063/1.3372757
15. Gerasimenko N. N., Parkhomenko Yu. N. *Kremnii — material nаноэлектроники* [Silicon as nanoelectronics material]. Moscow: Tekhnosfera, 2007. 270 p. (In Russ.)

Acknowledgements. This work was funded by RFBR Project No 13-02-12012_ofi. A. L. Stepanov thanks for the support fund RNF No 14-13-00758. The authors thank N. V. Kurbatova for assistance in Raman measurements.

Received November 11, 2014

УДК 621.315.592

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2014 г. Н. В. Латухина, А. С. Рогожин,
С. Сайед, В. И. Чепурнов

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»,
ул. Акад. Павлова, д. 1, Самара, 443011, Россия

Введение

Применение многослойных гетероструктур в фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) на базе кремния позволяет значительно увеличить их эффективность [1, 2]. Перспективным в этом направлении является использование в качестве рабочего чувствительного слоя с нанокристаллами кремния, а также слоев широкозонных материалов. При этом спектр поглощения ФЭП расширяется в коротковолновую область за счет квантово-размерного увеличения ширины запрещенной зоны кремния в нанокристаллах и поглощения в широкозонном материале высокоэнергичных фотонов. Эффективной системой нанокристаллов кремния может быть слой пористого кремния, так как стенки пор представляют неупорядоченную систему квантовых ям, нитей и квантовых точек [3–5]. Кроме того, благодаря развитой системе пор площадь поглощающей поверхности фотоприемника значительно увеличивается. Однако использованию пористого кремния в ФЭП препятствует ряд существующих проблем:

– низкая воспроизводимость результатов из-за неконтролируе-

мых факторов технологического процесса;

– нестабильность параметров пористого кремния, обусловленная остывающим в его порах реактивом;

– высокое электрическое сопротивление пористого кремния.

Решением этих проблем может быть создание пористого слоя локально на поверхности с затравками порообразования, а также использование стабилизирующего покрытия, в качестве которого может выступать широкозонный полупроводник карбид кремния. Цель работы — исследование фотоэлектрических свойств образцов многослойных фоточувствительных структур с локально созданным на рабочей поверхности пористым слоем и стабилизирующим покрытием из карбида кремния. Пористый слой изготавливали электрохимическим травлением на кремниевых подложках с различным типом поверхности: шлифованной, полированной, текстурированной (заполненной правильными четырехгранными пирамидами). Затравками порообразования на шлифованной и текстурированной поверхности служат углубления микрорельефа, где напряжен-

Рассмотрены особенности технологии изготовления, а также результаты исследования морфологии, электрофизических и фотоэлектрических свойств фоточувствительных структур на основе кремния, содержащих слой карбида кремния и пористого кремния. Пористый слой создан на поверхности монокристаллического подложки кремния методом электролитического травления во фторсодержащих растворах. Использованы пластины с разным микрорельефом поверхности — полированной, шлифованной, текстурированной. Карбидизация образцов, приводящая к образованию гетероструктур SiC/Si, проведена методом газотранспортной эндотаксии в потоке водорода в вертикальном реакторе с холодными стенками с использованием графитового контейнера. Исследованы структура и состав изготовленных гетероструктур SiC/Si на разных типах структурированной поверхности поликристаллического и монокристаллического кремния, включая поверхность пористого слоя кремния. Показано, что в процессе эндотаксии на всех типах поверхности образуется фаза монокристаллического карбида кремния кубической модификации. Проведено исследование морфологии изготовленных структур методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Зафиксировано наличие нитевидных образований различной структуры на поверхностях без пор, которые идентифицированы как карбидокремниевые, а также цилиндрических или конических образований на пористой поверхности, природа которых неясна. Построены графики вольт–амперных и ампер–ваттных характеристик для всех типов изготовленных структур, общий вид которых свидетельствует о наличии в них нескольких потенциальных барьеров. Проанализированы фотоэлектрические свойства структур и перспективность их использования в фотоэлектрических преобразователях солнечных элементов.

Ключевые слова: пористый кремний, нанокристалл, карбид кремния, гетероструктуры, эндотаксия, вольт–амперные характеристики, фотоэлектрические свойства.

Латухина Наталья Виленовна — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: natalat@yandex.ru; Рогожин Антон Сергеевич — аспирант, e-mail: iiiNamko@yandex.ru; Сайед Ахмад Сайед — магистрант, e-mail: s.saeed34@yahoo.com; Чепурнов Виктор Иванович — кандидат техн. наук, доцент, e-mail: chvi44@yandex.ru.

ность электрического поля максимальна, поэтому пористый слой на таких поверхностях образуется локально в местах соприкосновения пирамид [5—7]. Образцы с полированной поверхностью выполняли роль контрольных. На поверхности пористого слоя создавали эпитаксиальный слой карбида кремния, и в результате образцы представляли гетероструктуры Si/SiC с большой площадью поглощающей поверхности.

Образцы и методы исследования

Эксперимент проводили на моно- и поликристаллических (с-Si) пластинах кремния с текстурированной, шлифованной и полированной поверхностью p -типа проводимости с удельным сопротивлением от 5 до 10 Ом · см. Исходная толщина образцов составляла от 270 до 450 мкм в зависимости от типа пластины. Слой пористого кремния получали при анодной электрохимической обработке пластин монокристаллического и поликристаллического кремния в травильных смесях на основе плавиковой кислоты с этанолом или фтористого аммония с изопропиловым спиртом. Плотность анодного тока в электролитической ячейке составляла от 5 до 20 мА/см², время травления — от 30 до 45 мин. Для измерения фотоэлектрических характеристик пористый слой формировали на структурах с заранее созданным на глубине 0,5 мкм диффузионным p — n -переходом со стороны n -слоя.

Гетероструктуру Si/SiC изготавливали методом химического транспорта в открытой системе твердофазных кремния и углерода газом—носителем водородом в зону эпитаксии с последующим осаждением на подложках кремния с пористым слоем. Карбидизацию подложек кремния в потоке водорода осуществляли в вертикальном реакторе с холодными стенками. Графитовый контейнер с тепловыми экранами и горизонтально установленными подложками имеет по высоте градиент температуры, обеспечивающий однородное пересыщение по парам углеводородов от секции к секции. Пары углеводородов образуются по обратимой реакции углерода с водородом. Источник углерода — это свободный углерод и карбидизированное покрытие контейнера. Диапазон температур 1360—1380 °C и поток водорода диффузионной очистки 0,5 л/мин обеспечивают условия формирования эпитаксиального карбида кремния со скоростью 1,5 мкм/мин. Варьируя давление водорода на входе в систему, скорость потока водорода в системе, температуру в зоне исходных подложек и реагентов можно управлять процессом гетероэпитаксии карбида кремния на подложках кремния [8].

Морфологию изготовленных структур исследовали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии с использованием отражательного растрового электронного микроскопа

SUPRA 25–30–85 и просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 120.

Фазовый состав поверхностного слоя определяли методом рентгеновской дифрактометрии на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV по методике исследования монокристаллических и тонкопленочных образцов.

Для изучения электрофизических свойств на образцы методом термического испарения в вакууме наносили алюминиевые контакты: со стороны рабочей поверхности в виде дискретных кругов диаметром 1 мм, с тыльной стороны — сплошным слоем. Процесс проводили в вакуумной камере испарителя установки ВУП–4 при остаточном давлении газов не выше 10^{–5} мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133,322 Па) После напыления образцы нагревали в вакууме до температуры 500—600 °C в течение 20 мин для уменьшения контактного сопротивления.

Фотоэлектрические исследования включали в себя измерение вольт–амперных, вольт–ваттных и ватт–амперных характеристик при освещении естественным светом и лампой накаливания со спектром излучения, близким к естественному солнечному спектру АМ 1,5. Все измерения проводили в стационарном режиме при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

При электролитическом травлении текстурированной поверхности поры формируются лишь на стыках отдельных пирамид, в местах наибольшей напряженности электрического поля. При этом травление по глубине идет достаточно равномерно, образуя систему вертикальных щелевидных пор. Диаметр пор варьируется от единиц до сотен нанометров, глубина пор зависит от времени травления и плотности анодного тока и может достигать сотни микрометров. Исследование пористого слоя методом растровой электронной микроскопии показало, что на стенках пор в этих условиях травления образуется нанокристаллический кремний в виде квантовых нитей и квантовых точек различного размера. Структура с локальными включениями пористого слоя, полученная методом селективного электрохимического травления текстурированной поверхности, обладает двумя важными достоинствами: во-первых, она более устойчива к процессам деградации и, во-вторых, имеет по всей площади области с малым удельным сопротивлением — это оставшиеся не травленными крупные пирамиды. Наличие таких областей значительно облегчает задачу создания электрических контактов к рабочей стороне фоточувствительной структуры [9—12].

Данные рентгеновского фазового анализа образцов после процесса эпитаксии свидетельствуют о том, что в результате карбидизации на поверхности кремния образуется слой карбида кремния кубической модификации толщиной несколько ми-

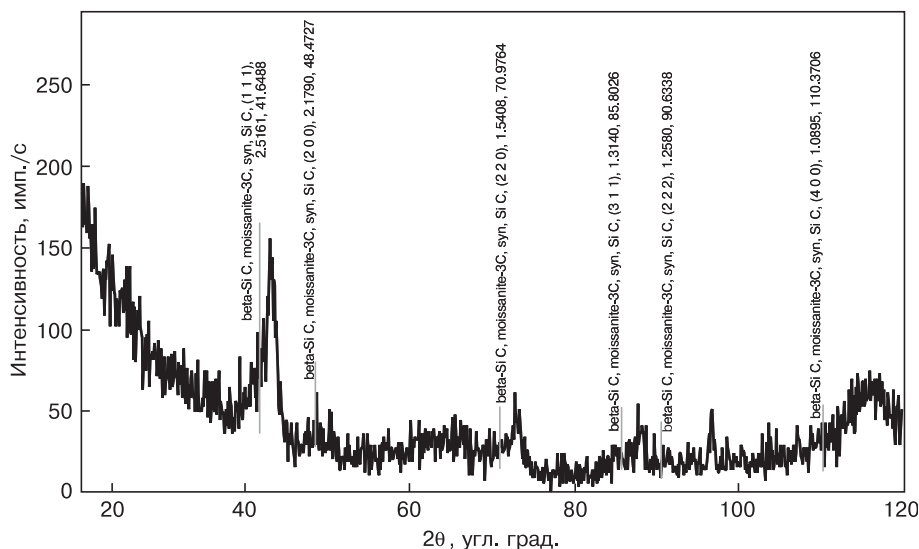


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма поверхностного слоя образцов.

Выделены линии карбида кремния

Fig. 1. X-ray Diffraction pattern of Specimen Surface Layer. Silicon Carbide Lines are Highlighted

крометров. Все присутствующие на рентгеновской дифрактограмме линии карбида кремния смещены относительно своих равновесных значений. Это говорит о деформации его кристаллической решетки, вызванной несовпадением периодов кристаллических решеток кубического карбида кремния и кремния, которое составляет ~ 20 % (рис. 1).

Исследования изображений гетероструктур карбида кремния на кремнии, полученных с помощью растрового электронного микроскопа на образцах с различным типом поверхности, показали, что на поверхности пористого слоя при ее карбидизации, помимо слоя карбида кремния, формируются наноструктуры двух видов: длинные нитевидные образования типа нановолокон или нанотрубок, свободно лежащие на поверхности, и более короткие образования цилиндрической или конической формы, расположенные перпендикулярно к поверхности (рис. 2). Исследования отделенных от подложки нитевидных образований, проведенные на просвечивающем электронном микроскопе, показали, что нановолокна толщиной 40—50 нм имеют явно выраженную внутреннюю волокнистую структуру с сильно различающимися по контрасту областями толщиной в несколько десятых нанометра, на более тонких образованиях такая структура не выявлена (рис. 3). Известно, что при эпитаксии в условиях пересыщения газовой фазы углеродом в присутствии атомов кремния, наряду с углеродными нанотрубками, формируются нановолокна и нанотрубки карбида кремния [13—15]. Это, по-видимому, имеет место и в нашем случае: более тонкие нитевидные однородные образования являются углеродными трубками, в то время как более толстые представляют собой нановолокна карбида кремния. Природа коротких образований цилиндрической или конической формы, расположенных перпендикулярно к поверхности,

неясна. Можно предположить, что это нанотрубки карбида кремния. Начало их формирования происходит внутри цилиндрических пор. Атомы углерода, образующие слой карбида кремния на поверхности поры, продолжают рост этого слоя за ее пределами, сохраняя цилиндрическую форму и диаметр поры. Данную гипотезу подтверждает тот факт, что на поверхности без пор таких образований не наблюдается, так как условия для формирования нанотрубок отсутствуют.

Анализ измеренных вольт-амперных характеристик изготовленных структур показал, что для всех образцов в области прямого смещения наблюдаются участки с изломом в диапазоне

напряжений от 1 до 2 В (рис. 4, см. также 4 стр. обложки). Это свидетельствует о смене механизма

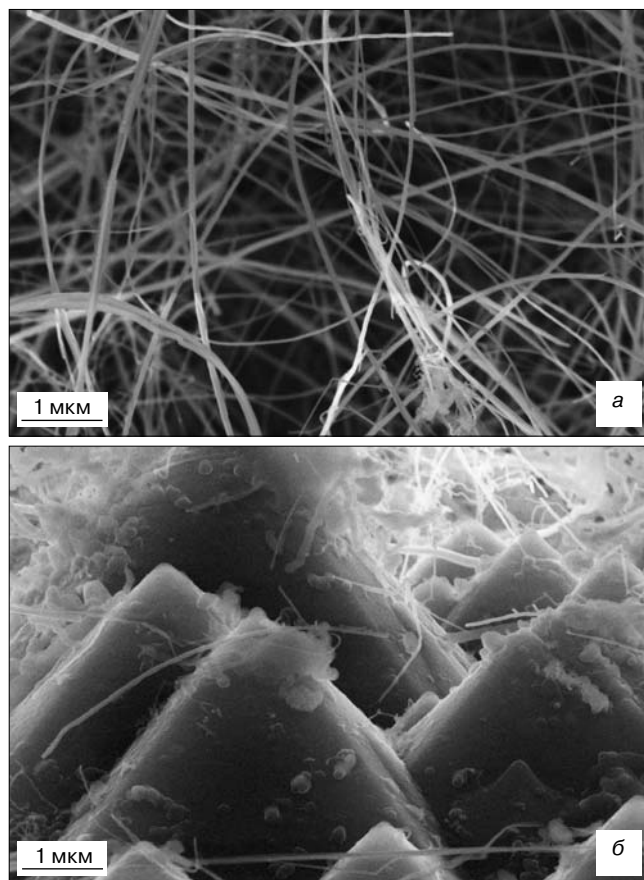


Рис. 2. Изображения исследованных образцов Si и Si/SiC, полученные методом растровой электронной микроскопии: а — нановолокна, образовавшиеся на полированной поверхности кремния (вид сверху); б — поверхность гетероструктуры SiC/Si, образованной на текстурированной поверхности кремния с порами (вид сбоку)

Fig. 2. SEM Images of Si and Si/SiC Specimens: (a) Nanofibers forming on polished silicon surface (top view), (b) surface of SiC/Si heterostructure forming on textured porous silicon surface (side view)

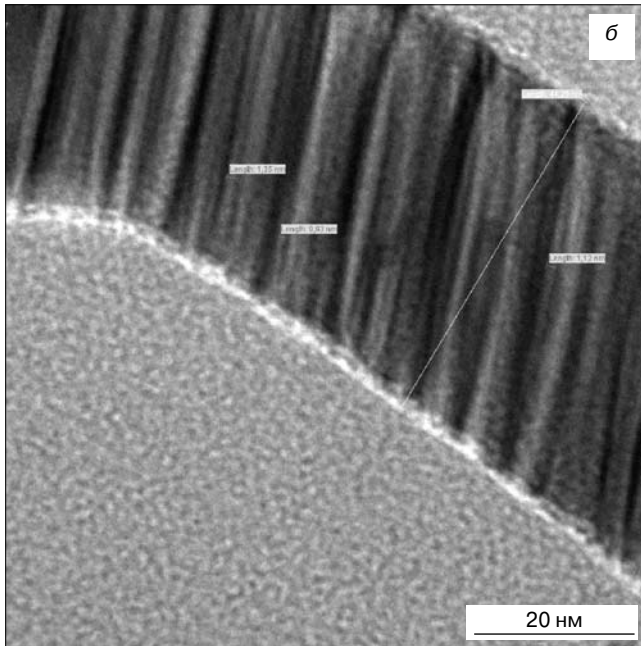
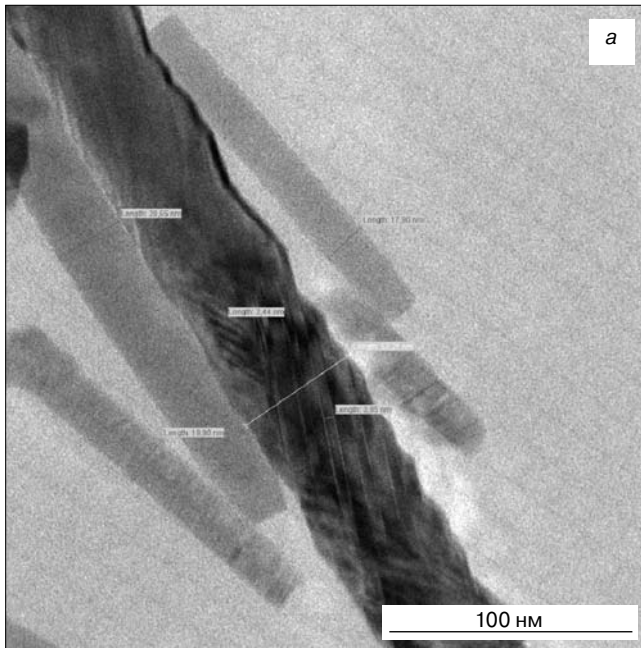


Рис. 3. Изображения нитевидных образований, формирующихся при карбидизации на поверхности кремниевых подложек, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Fig. 3. TEM Images of Carbide Filiforms on Silicon Substrates

токопереноса в области более высоких напряжений. Аппроксимация линейных участков кривых вольт-амперных характеристик дает отсечку по оси напряжений, значение которой примерно определяет значение контактного напряжения. Для исходных некарбидизированных образцов отсечка составила от 1,2 до 1,5 В, а для структур с карбидом кремния, сформированным на поверхности пористого слоя, она заметно выше (от 2,2 до 2,5 В). Эти данные говорят о существовании более высокого потенциального барьера на границе пористого кремния с карбидом кремния.

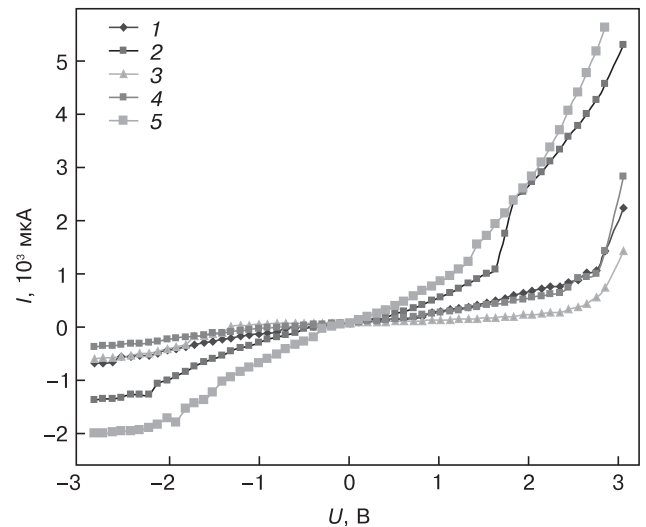


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики гетероструктур карбида кремния на кремнии:

1 — подложка — пористый слой полированного образца; 2 — текстурированная поверхность кремния; 3, 4 — пористый слой образца с текстурированной поверхностью и $p-n$ -переходом; 5 — поликристаллический кремний

Fig. 4. CV Curves of Silicon Carbide on Silicon Heterostructures: (1) Substrate (Porous Polished Specimen Layer), (2) Textured Silicon Surface, (3, 4) Porous Specimen Layer with Textured Surface $p-n$ Junction, (5) Polycrystalline Silicon

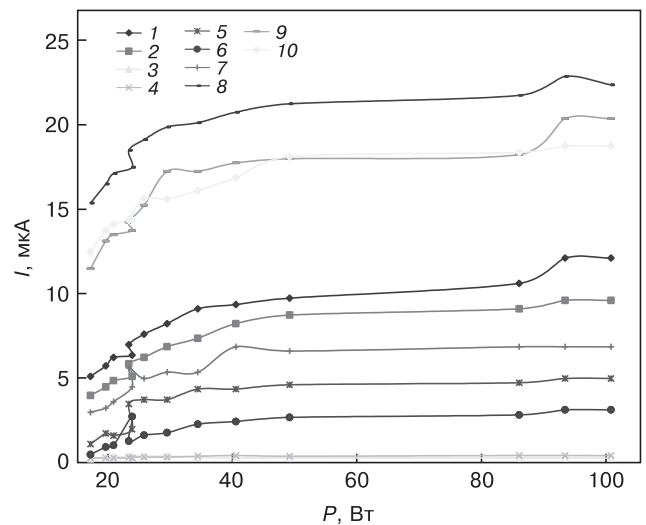


Рис. 5. Ватт-амперные характеристики образцов гетероструктур SiC/Si и различного типа:

1 — SiC на поликристаллическом кремнии с полированной поверхностью; 2 — на краю SiC и c-Si с полированной поверхностью; 3 — поликристаллический кремний с полированной поверхностью; 4 — c-Si с полированной поверхностью; 5 — SiC на поликристаллическом кремнии; 6 — c-Si с текстурированной поверхностью; 7 — поликристаллический кремний с текстурированной поверхностью; 8 — c-Si с текстурированной поверхностью и $p-n$ -переходом; 9, 10 — поликристаллический кремний с текстурированной поверхностью и $p-n$ -переходом

Fig. 5. Power-Voltage Curves of SiC/Si Heterostructure Specimens: (1) SiC on Polycrystalline Silicon with Polished Surface, (2) Edge of SiC and c-Si with Polished Surface, (3) Polycrystalline Silicon with Polished Surface, (4) c-Si with Polished Surface, (5) SiC on Polycrystalline Silicon, (6) c-Si with Textured Surface, (7) Polycrystalline Silicon with Textured Surface, (8) c-Si with Textured Surface and $p-n$ Junction, (9, 10) Polycrystalline Silicon with Textured Surface $p-n$ Junction

Для всех типов структур были проведены измерения ватт–амперных характеристик (рис. 5, см. также 4 стр. обложки). Из рис. 5 видно, что почти на всех кривых ватт–амперных зависимостей имеются несколько точек перегиба и выхода на насыщение, расположенных примерно в одних и тех же областях значений падающей мощности. Перегибы в области малых уровней входной мощности (20–30 Вт) связаны с поглощением излучения в приповерхностной области полупроводника и разделением носителей полем барьера, образованного на границе алюминиевого контакта с кремнием или карбидом кремния. Излучение более высокой мощности (40–50 Вт) поглощается в более глубоких слоях полупроводника. Для образцов со слоем карбида кремния как на пористом слое, так и на поверхности без пор резкий скачок фототока наблюдается при уровне освещенности 80–90 Вт. Отсюда можно сделать вывод, что генерированные излучением такой мощности носители заряда разделяются полем гетероперехода «карбид кремния — кремний». Аналогичный скачок фототока примерно в той же области значений входной мощности (80–90 Вт) наблюдается для образца с текстурированной поверхностью без пор, что обусловлено разделением носителей полем $p-n$ -перехода, существующего в структуре изначально.

Заключение

Разработана технология электролитического травления в растворах на основе плавиковой кислоты или фтористого аммония, которая позволяет получить слои пористого кремния толщиной от 3 до 20 мкм на шлифованной, полированной и текстурированной поверхностях монокристаллических пластин кремния, а также на поверхности поликристаллического кремния. Установлено, что возможно получение пористого слоя с сохранением существующего вблизи поверхности $p-n$ -перехода. Технология газофазной эндотаксии позволяет создать гетероструктуры SiC/Si на всех типах исследуемых образцов, в том числе на пористом слое без его разрушения. В процессе газофазной эпитаксии на поверхности монокристаллического кремния возможно образование наноструктур двух типов: нитевидных и наноструктур трубчатого типа. Вид сформированных структур зависит от типа поверхности: на полированной преимущественен рост нитевидных структур, а на текстурированной — трубчатых. Выявлено, что все полученные по рассмотренной технологии образцы обладают заметной фоточувствительностью. Лучшие фотоэлектрические характеристики прояв-

ляют образцы с пористым слоем на текстурированной поверхности с диффузионным $p-n$ -переходом и гетероструктуры SiC/Si, созданные на такой же поверхности.

Библиографический список

1. Garcia-Linares, P. Advances on multijunction solar cell characterization aimed at the optimization of real concentrator performance / P. Garcia-Linares, C. Dominguez, P. Voarino, P. Besson, M. Baudrit // AIP Conf. Proc. – 2014. – V. 1616. – P. 110.
2. Conebeer, G. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells / G. Conebeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-L. Lin // Thin Solid Films. – 2006. – V. 511/512. – P. 654–662.
3. Bisi, O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surf. Sci. Rep. – 2000. – V. 38. – P. 1–126.
4. Bilyk, T. Yu. Improvement of silicon solar cells performance by using of nanostructured silicon layer / T. Yu. Bilyk, M. M. Melnichenko, O. M. Shmyryeva, K. V. Svezhentsova // Электроника и связь (Электроника та зв'язок, Electronics and Communications). – 2010. – V. 6(59). – P. 101–106.
5. Латухина, Н. Новые перспективы старых материалов: кремний и карбид кремния / Н. Латухина, В. Чепурнов, Г. Писаренко // Электроника НТБ. – 2013. – № 4(00126). – С. 104–110.
6. Латухина, Н. В. Кремний и карбид кремния: новые перспективы развития / Н. В. Латухина, В. И. Чепурнов, Г. А. Писаренко, А. С. Рогожин // Сб. трудов 12 Междунар. науч. конф.-шк. «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». – Саранск, 2013. – С. 35.
7. Латухина, Н. В. Структуры с макропористым кремнием для фотопреобразователей на кремниевой подложке / Н. В. Латухина, Н. А. Нечаева, В. А. Храмов, А. В. Волков, А. Н. Агафонов // Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике. Сб. докл. 18 Междунар. симп. – Харьков, 2006. – Т. 2. – С. 207–211.
8. Латухина, Н. В. Фотоэлектрические свойства структур с микро- и нанопористым кремнием / Н. В. Латухина, Т. С. Дереза, С. В. Ивков, А. В. Волков, В. А. Деева // Изв. Самарского научного центра РАН. – 2009. – Т. 11, № 3(29). – С. 66–71.
9. Латухина, Н. В. Фоточувствительная матрица на основе пористого микрокристаллического кремния / Н. В. Латухина, Г. А. Писаренко, А. В. Волков, В. А. Китаева // Вестн. Самарского гос. ун-та. Естественно-науч. сер. – 2011. – № 5 (86). – С. 115–121.
10. Чепурнов, В. И. Пат. № 2370851. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3C-SiC на Si подложке / В. И. Чепурнов / Заявл. 01.2006.
11. Латухина, Н. В. Фоточувствительные гетероструктуры на основе пористого нанокристаллического кремния для ФЭП / Н. В. Латухина, А. С. Рогожин // Кн. тез. IX Междунар. конф. и VIII Школы молодых ученых «Кремний-2012». – СПб., 2012. – С. 257–258.
12. Яровой, Г. П. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи для космической и авиационной отрасли / Г. П. Яровой, Н. В. Латухина, А. С. Рогожин, А. С. Гуртов, С. В. Ивков, С. И. Миненко // Изв. ШЦ РАН. – 2012. – Т. 14, № 1(2). – С. 521–524.
13. Кузнецов, В. Л. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов / В. Л. Кузнецов, А. Н. Усольцева, И. Н. Мазов // Российский хим. журнал. – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 37–45.
14. Харламов, А. И. Полые наноструктуры карбида кремния / А. И. Харламов, Н. В. Кириллова, С. Н. Каверина // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 232–237.
15. Wei, B. Q. Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition / B. Q. Wei, J. W. Ward, R. Vajtai, P. M. Ajayan, R. Ma, G. Ramanath // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 354, iss. 3–4. – P. 264–268.

Авторы выражают благодарность аспиранту СГАУ В. А. Подлипнову за исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе, и студентке МГУ А. Федоренко за исследования, выполненные на просвечивающем электронном микроскопе.

Статья поступила в редакцию 27 ноября 2012 г.

Photosensitive Heterostructures on the Basis of Nanocrystal Porous Silicon

Natalya Vilenovna Latukhina — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of radio physics and semiconductors micro- and nanoelectronic department (natalat@yandex.ru); **Anton Sergeevich Rogozhin** — Postgraduate Student, (iiiNamko@yandex.ru); **Saed Akhmad Saed** — Postgraduate Student (s.saeed34@yahoo.com); **Victor Ivanovich Chepurnov** — Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of radio physics and semiconductors micro- and nanoelectronic department (chvi44@yandex.ru).

Samara State University,

1 Akademik Pavlov Str., Samara 443011, Russia

Abstract. In this work the investigations of technology, morphology, electric and photoelectric properties of the silicon photosensitive structures have been represented. The structures included layers of the silicon carbide and the porous silicon. The porous layer was formed on the surface of the single crystal silicon substrates by the method of electrolytic etching in fluoride containing solutions. Plates with different microrelief surface (polished, honed, textured) were used. Carbidity of the samples leading to the formation of heterostructures on SiC/Si was conducted by the method of gas endotaxin in a hydrogen stream in a vertical reactor with cold walls and a graphite container. The structure and composition of the SiC/Si heterostructures on the different surface structures of poly- and single crystal silicon, including surface of porous silicon layer have been investigated. We show that in the process of endotaxy of all types of surfaces forms a single crystal silicon carbide phase of cubic modification. The morphology of the resultant structures has been investigated by scanning and transmission electron microscopes. Different filiform formations were found on the pore-free surface, which are identified as silicon carbide, and the cylindrical or conical structures of the unclear nature were observed on the porous surface. The current-voltage and current-power curves have been plotted for all types of the structures, the general appearance of which indicates the presence of several potential barriers. The photoelectric properties of the structures have been analyzed along with the prospect of their use in solar cells.

Keywords: porous silicon nanocrystal, silicon carbide, heterostructures, endotoxemia, volt-ampere characteristics, photoelectric properties

References

1. Garcia-Linares P., Dominguez C., Voarino P., Besson P., Baudrit M. Advances on multijunction solar cell characterization aimed at the optimization of real concentrator performance. *AIP Conf. Proc.* 2014, vol. 1616, p. 110. DOI: 10.1063/1.4897040
2. Conebeer G., Green M., Corkish R., Cho Y., Cho E.-C., Jiang C.-W., Fangsuwannarak T., Pink E., Huang Y., Puzzer T., Trupke T., Richards B., Shalav A., Lin K.-L. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 511–512, pp. 654–662.
3. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Report*. 2000, vol. 38, pp. 1–126.
4. Bilyk T. Yu., Melnichenko M. M., Shmyryeva O. M., Svezhentsova K. V. Improvement of silicon solar cells performance by using of nanostructured silicon layer. *Electronics and Communications*. 2010, vol. 6(59), pp. 101–106 (In Ukr.)
5. Latukhina N., Chepurnov V., Pisarenko G. New perspectives of the old materials: silicon and silicon carbide. *Electronic NTB*. 2013, no. 4 (00126), pp. 104–110 (In Russ.)
6. Latukhina N., Chepurnov V., Pisarenko G., Rogozin A. Kremnii i karbid kremniya: novye perspektivy razvitiya [Silicon and silicon carbide: new perspectives of the development]. *The compilation proceedings of the 12th international scientific conference-school «Materials nano-, micro-, optoelectronics and fiber optics: physical properties and application»*. Saransk, 2013. p. 35. (In Russ.)
7. Latukhina N., Nechaeva N., Hramkov V., Volkov A., Agafonov A. Struktury s makroporistym kremniem dlya fotopreobrazovatelei na kremnievoi podlozhke [Structure of macroporous silicon for solar cells on silicon substrate]. *Thin films in optics and nanoelectronics. Proceedings of the 18th international Symposium*. Khar'kov. 2006, vol. 2, pp. 207–211 (In Russ.)
8. Latukhina N., Dereglazova T., Ivkov S., Volkov A., Deeva V. Photovoltaic properties of structures with micro- and nano-porous silicon. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN = News of Samara Science Center of Russian Academy of Science*. 2009, vol. 11, no. 3(29), pp. 66–71 (In Russ.)
9. Latukhina N., Pisarenko G., Volkov A., Kitaeva V. Photosensitive matrix based on porous microcrystalline silicon. *Vestnik of Samara State University*. 2011, no. 5(86), pp. 115–121. (In Russ.)
10. Chepurnov V. Patent No 2370851. A way of self-organizing endotaxy mono 3C–SiC on Si substrate. 2006. (In Russ.)
11. Latukhina N., Rogozin A. Fotochuvstvitel'nye geterostrukturny na osnove poristogo nanokristallicheskogo kremniya dlya FEP [Photosensitive heterostructure based on porous nanocrystalline silicon for solar cells]. *Book of abstracts of the IX international conference and VIII of the school of young scientists «Silicon-2012»*, SPb, 2012. Pp. 257–258 (In Russ.)
12. Yarovoy G., Latukhina N., Rogozhin A., Gurtov A., Ivkov S., Minenko S. Silicon photoelectric transducers for space and airspace branches. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN = News of Samara Science Center of Russian Academy of Science*. 2012, vol. 14, no. 1(2), pp. 521–524. (In Russ.)
13. Kuznecov V., Usolceva A., Mazov I. General regularities of formation of carbon nanostructures and whiskers of silicon carbide on the surface of metal catalysts. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Journal of General Chemistry*. 2004, vol. XLVIII, no. 5, pp. 37–45. (In Russ.)
14. Harlamov A., Kirillova N., Kaverina S. Hollow nanostructures of silicon carbide. *Teoreticheskaya i eksperimental'naya khimiya = Theoretical and Experimental Chemistry*. 2002, vol. 38, no. 4, pp. P. 232–237. (In Russ.)
15. Wei B. Q., Ward J. W., Vajtai R., Ajayan P. M., Ma R., Ramaniath G. Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* 2002, vol. 354, iss. 3–4, pp. 264–268. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)00108-2.)

Acknowledgements. The Authors wish to thank Samara State University Postgraduate Student V.A. Podlipnov for SEM Data and Moscow State University Student A. Fedorenko for TEM Data.

Received November 27, 2012

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 290–296.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-290-296

УДК 539.3:537.633.9

ПИРОЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ КОМПОЗИТА ФЕРРИТ/ТИТАНАТ БАРИЯ

© 2014 г. А. А. Паньков

Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Комсомольский просп., д. 29, Пермь, 614600, Россия

Получены новые решения для тензоров эффективных пирозлектромагнитных свойств пьезоактивных композитов на основе решения связанной краевой задачи электромагнитоупругости. При решении краевой задачи использованы новые решения для сингулярных составляющих вторых производных функций Грина для перемещений электрических и магнитных потенциалов в однородной трансверсально-изотропной пьезоэлектромагнитной среде с эллипсоидальным зерном неоднородности. Представлены результаты расчета концентрационных зависимостей эффективных коэффициентов пиро- и электромагнитной связанности композита феррит/титанат бария с эллипсоидальными сферическими волокнистыми включениями для различных полидисперсных структур и композита со слоистой структурой. Выявлено значительное влияние формы включений, особенностей взаимного расположения и инверсии свойств фаз на эффективные коэффициенты пиромангнитной и электромагнитной связанности композита. Сделан вывод о предпочтительном использовании пирозлектрика в качестве сферических включений в феррит-матрице композита. Что позволяет более чем в пять раз увеличить эффективную константу пиромангнитной связанности композита в сравнении с ее значением для той же структуры, но с инверсией свойств фаз при фиксированных значениях объемного содержания ферритовой и пирозлектрической фаз.

Ключевые слова: пьезокомпозит, краевая задача электромагнитоупругости, эффективные пирозлектрические свойства.

Введение

Датчики для преобразования неэлектрических величин в электрические позволяют использовать электроизмерительные приборы для измерения самых разных физических величин. Для связи магнитного и электрического полей применяют магнитоэлектрики, при помещении которых в магнитное поле в них возникает электрическое поле. Величина индукции электрического поля пропорциональна значению напряженности магнитного поля. Магнитоэлектрический эффект можно наблюдать у ряда веществ в антиферромагнитном состоянии. Он обусловлен специфической симметрией расположения магнитных моментов в кристаллической решетке вещества. Для связи интенсивности теплового инфракрасного излучения с электрическим полем используют материалы с пирозлектрическим эффектом — появлением электрических зарядов на поверхности некоторых кристаллов при их нагревании или охлаждении. Появление зарядов на поверхности пирозлектрика связано с измене-

нием существующей в нем поляризации при изменении температуры кристалла.

Магнитоэлектрический и пиромангнитный эффекты возникают у пьезокомпозитов, содержащих пирозлектрические и пьезомагнитные фазы. Если такой композит поместить в магнитное поле, то будет деформироваться пьезомагнитная фаза, а вместе с ней и пьезоэлектрическая фаза и весь композит в целом. В силу деформации пьезоэлектрической фазы в композите возникнет электрическое поле. И на макроуровне композита вектор индукции электрического поля будет связан с вектором напряженности магнитного поля тензором эффективных магнитоэлектрических констант. В случае нагрева композита будут совместно деформироваться все его фазы. При этом в пирозлектрической фазе возникает электрическое поле, обусловленное пьезо- и пирозэффектом фазы, а в пьезомагнитной фазе — магнитное поле. В результате у композита при нагреве возникнет как электрическое, так и магнитное поле, величина и ориентация которых

Паньков Андрей Анатольевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: mkmk_pr@pstu.ru.

будут определяться тензорами эффективных пироманнитоэлектрических констант.

Разработка новых пирозлектромагнитных пьезоматериалов и создание устройств на их основе — активно развивающееся направление сегнетоэлектрического материаловедения [1—3]. В композиционных материалах такие эффекты, как пиро- и электромагнитная связности, могут по отдельности отсутствовать в каждой из фаз. Их возникновение на макроуровне композита связано с взаимодействием элементов структуры на микроуровне [4, 5].

Ниже рассмотрено решение для эффективных пирозлектромагнитных свойств композита с пьезоактивными фазами, полученное в рамках известного и хорошо апробированного подхода статистической механики композитов [6—8]. В этом подходе с использованы новые решения [9] для сингулярных составляющих вторых производных функций Грина однородной трансверсально-изотропной пьезоэлектромагнитной среды с эллипсоидальным зерном неоднородности.

Микро- и макроуровни

Рассмотрим двухфазные пьезоактивные среды в представительной области $\mathbf{V}$, определяющие соотношения для фаз $f = 1, 2$ [5, 7, 8]:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijmn}^{(f)} \varepsilon_{mn} - e_{nij}^{(f)} \hat{E}_n - h_{nij}^{(f)} \hat{H}_n - \beta_{ij}^{(f)} \Theta; \\ \hat{\mathbf{D}}_i &= e_{imn}^{(f)} \varepsilon_{mn} + \lambda_{in}^{(f)} \hat{E}_n + \pi_i^{(f)} \Theta; \\ \hat{\mathbf{B}}_i &= h_{imn}^{(f)} \varepsilon_{mn} + \mu_{in}^{(f)} \hat{H}_n + \vartheta_i^{(f)} \Theta,\end{aligned}\quad (1)$$

где σ — напряжение; $\hat{\mathbf{D}}$, $\hat{\mathbf{B}}$ — индукции электрического и магнитного полей соответственно; ε — деформация; $\hat{\mathbf{E}}$, $\hat{\mathbf{H}}$ — напряженность электрического и магнитного полей соответственно; Θ — температура однородного внешнего нагрева; C_f , e_f , h_f — считающиеся известными для каждой фазы f тензоры упругих, пьезоэлектрических и пьезомагнитных свойств соответственно; λ_f , μ_f — диэлектрическая и магнитная проницаемости; β_f — температурный коэффициент; π_f , ϑ_f — пирозлектроэлектрические постоянные. Выполняются условия идеального контакта на межфазных поверхностях: непрерывность векторов перемещений, напряжений, индукций электрического и магнитного полей. Тензоры C^* , ..., ϑ^* эффективных свойств входят в определяющие соотношения на макроуровне композита:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^* &= C_{ijmn}^* \varepsilon_{mn}^* - e_{nij}^* \hat{E}_n^* - h_{nij}^* \hat{H}_n^* - \beta_{ij}^* \Theta; \\ \hat{D}_i^* &= e_{imn}^* \varepsilon_{mn}^* + \lambda_{in}^* \hat{E}_n^* + \pi_i^* \Theta; \\ \hat{B}_i^* &= h_{imn}^* \varepsilon_{mn}^* + \mu_{in}^* \hat{H}_n^* + \vartheta_i^* \Theta,\end{aligned}\quad (2)$$

и связывают осредненные или макроскопические значения напряжений $\sigma^* = \langle \sigma \rangle$, деформаций $\varepsilon^* = \langle \varepsilon \rangle$,

индукций $\hat{\mathbf{D}}^* = \langle \hat{\mathbf{D}} \rangle$ и $\hat{\mathbf{B}}^* = \langle \hat{\mathbf{B}} \rangle$, напряженностей $\hat{\mathbf{E}}^* = \langle \hat{\mathbf{E}} \rangle$ и $\hat{\mathbf{H}}^* = \langle \hat{\mathbf{H}} \rangle$ электрического и магнитного полей соответственно (где $\langle \dots \rangle$ — оператор осреднения по области $\mathbf{V}$ структурных полей).

Обобщенное сингулярное приближение

Решение для тензоров эффективных упругих свойств $\mathbf{C}^*$, диэлектрической λ^* и магнитной μ^* проницаемостей, пьезомеханических свойств $\mathbf{e}^*$ и $\mathbf{h}^*$, коэффициентов электромагнитной связи χ^* , $\mathbf{k}^*$ и температурных напряжений β^* , вектора эффективных пирозлектроэлектрических π^* и пироманнитоэлектрических ϑ^* постоянных в определяющих соотношениях (2) на макроуровне композита в обобщенном сингулярном приближении [6, 8] получим через поправки к соответствующим осредненным по области $\mathbf{V}$ значениям: $\langle \mathbf{C} \rangle$, ..., $\langle \pi \rangle$:

$$\begin{aligned}C_{ijmn}^* &= \langle C_{ijmn} \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{C}_{ijdb} \bar{A}_{dbmn}^s - \bar{e}_{pij} \bar{F}_{pmn}^{(1)s} - \bar{h}_{pij} \bar{F}_{pmn}^{(2)s} \right); \\ \lambda_{kn}^* &= \langle \lambda_{kn} \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{\lambda}_{kp} \bar{H}_{pn}^{(1)s} + \bar{e}_{kpq} \bar{B}_{pqn}^s \right); \\ \mu_{kn}^* &= \langle \mu_{kn} \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{\mu}_{kp} \bar{M}_{pn}^{(2)s} + \bar{h}_{kpq} \bar{D}_{pqn}^s \right); \\ e_{nij}^* &= \langle e_{nij} \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{e}_{pij} \bar{H}_{pn}^{(1)s} + \bar{h}_{pij} \bar{H}_{pn}^{(2)s} - \bar{C}_{ijpq} \bar{B}_{pqn}^s \right); \\ h_{nij}^* &= \langle h_{nij} \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{e}_{pij} \bar{M}_{pn}^{(1)s} + \bar{h}_{pij} \bar{M}_{pn}^{(2)s} - \bar{C}_{ijpq} \bar{D}_{pqn}^s \right); \\ \chi_{kn}^* &= v_1(1-v_1) \left(\bar{\lambda}_{kp} \bar{M}_{pn}^{(1)s} + \bar{e}_{kpq} \bar{D}_{pqn}^s \right); \\ \kappa_{kn}^* &= v_1(1-v_1) \left(\bar{\mu}_{kp} \bar{H}_{pn}^{(2)s} + \bar{h}_{kpq} \bar{B}_{pqn}^s \right); \\ \beta_{ij}^* &= \langle \beta_{ij} \rangle + v_1(1-v_1) \left(-\bar{C}_{ijdb} \bar{T}_{db}^s + \bar{e}_{pij} \bar{T}_p^{(1)s} + \bar{h}_{pij} \bar{T}_p^{(2)s} \right); \\ \pi_i^* &= \langle \pi_i \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{\lambda}_{ip} \bar{T}_p^{(1)s} + \bar{e}_{ipq} \bar{T}_{pq}^s \right); \\ \vartheta_i^* &= \langle \vartheta_i \rangle + v_1(1-v_1) \left(\bar{\mu}_{ip} \bar{T}_p^{(2)s} + \bar{h}_{ipq} \bar{T}_{pq}^s \right),\end{aligned}\quad (3)$$

где $\bar{\mathbf{C}} = \mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2$, $\bar{\mathbf{e}} = \mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2, \dots$, $\bar{\mu} = \mu_1 - \mu_2$ — тензоры разностей; v_1 — относительное объемное содержание первой фазы в $\mathbf{V}$ (например, $\langle \mathbf{C} \rangle = v_1 \mathbf{C}_1 + v_2 \mathbf{C}_2$, где $v_2 = 1 - v_1$). Формулы (3) сводят задачу определения тензоров эффективных пирозлектромагнитоупругих свойств $\mathbf{C}^*$, λ^* , ..., ϑ^* пьезокомпозита к нахождению тензоров разностей

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{A}}^s &= \langle \mathbf{A} \rangle_1 - \langle \mathbf{A} \rangle_2, \quad \bar{\mathbf{B}}^s = \langle \mathbf{B} \rangle_1 - \langle \mathbf{B} \rangle_2, \dots, \\ \bar{\mathbf{T}}^{(2)s} &= \langle \mathbf{T}^{(2)} \rangle_1 - \langle \mathbf{T}^{(2)} \rangle_2,\end{aligned}$$

осредненных по включениям $\langle \dots \rangle_1$ и матрице $\langle \dots \rangle_2$ композита значений тензорных полей $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, $\mathbf{B}(\mathbf{r})$, ..., $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r})$, входящих в разложения

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) &= A_{ijmn}(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}^* + B_{ijn}(\mathbf{r}) \hat{E}_n^* + D_{ijn}(\mathbf{r}) \hat{H}_n^* + T_{ij}(\mathbf{r}) \Theta; \\ \hat{E}_i(\mathbf{r}) &= F_{imn}^{(1)}(\mathbf{r}) \varepsilon_{mn}^* + H_{in}^{(1)}(\mathbf{r}) \hat{E}_n^* + M_{in}^{(1)}(\mathbf{r}) \hat{H}_n^* + T_i^{(1)}(\mathbf{r}) \Theta;\end{aligned}$$

$$\hat{H}_i(\mathbf{r}) = F_{imn}^{(2)}(\mathbf{r})\varepsilon_{mn}^* + H_{in}^{(2)}(\mathbf{r})\hat{E}_n^* + M_{in}^{(2)}(\mathbf{r})\hat{H}_n^* + T_i^{(2)}(\mathbf{r})\Theta$$

микроуровневых полей деформаций $\varepsilon(\mathbf{r})$ и напряженностей электрического $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и магнитного $\mathbf{H}(\mathbf{r})$ полей в области $\mathbf{V}$ композита через заданные на макроуровне композита значения ε^* , $\hat{\mathbf{E}}^*$, $\hat{\mathbf{H}}^*$, Θ . Компоненты тензоров $\bar{\mathbf{A}}^s$, $\bar{\mathbf{B}}^s$, $\bar{\mathbf{D}}^s$, $\bar{\mathbf{F}}^s$, $\bar{\mathbf{H}}^s$, $\bar{\mathbf{M}}^s$, $\bar{\mathbf{T}}^{(2)s}$ в формулах (3) находим из решения систем алгебраических уравнений [9]:

$$\begin{cases} a_{ikdb}^{(1,1)}\bar{A}_{dbmn}^s + a_{ikd}^{(1,2)}\bar{F}_{dmn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(1,3)}\bar{F}_{dmn}^{(2)s} = b_{ikmn}^{(1)}; \\ a_{ikdb}^{(2,1)}\bar{A}_{dbmn}^s + a_{ikd}^{(2,2)}\bar{F}_{dmn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(2,3)}\bar{F}_{dmn}^{(2)s} = b_{ikmn}^{(2)}; \\ a_{ikdb}^{(3,1)}\bar{A}_{dbmn}^s + a_{ikd}^{(3,2)}\bar{F}_{dmn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(3,3)}\bar{F}_{dmn}^{(2)s} = b_{ikmn}^{(3)}; \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} a_{ikdb}^{(1,1)}\bar{B}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(1,2)}\bar{H}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(1,3)}\bar{H}_{dn}^{(2)s} = c_{ikn}^{(1)}; \\ a_{ikdb}^{(2,1)}\bar{B}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(2,2)}\bar{H}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(2,3)}\bar{H}_{dn}^{(2)s} = c_{ikn}^{(2)}; \\ a_{ikdb}^{(3,1)}\bar{B}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(3,2)}\bar{H}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(3,3)}\bar{H}_{dn}^{(2)s} = c_{ikn}^{(3)}; \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} a_{ikdb}^{(1,1)}\bar{D}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(1,2)}\bar{M}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(1,3)}\bar{M}_{dn}^{(2)s} = d_{ikn}^{(1)}; \\ a_{ikdb}^{(2,1)}\bar{D}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(2,2)}\bar{M}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(2,3)}\bar{M}_{dn}^{(2)s} = d_{ikn}^{(2)}; \\ a_{ikdb}^{(3,1)}\bar{D}_{dbn}^s + a_{ikd}^{(3,2)}\bar{M}_{dn}^{(1)s} + a_{ikd}^{(3,3)}\bar{M}_{dn}^{(2)s} = d_{ikn}^{(3)}; \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} a_{ikdb}^{(1,1)}\bar{T}_{db}^s + a_{ikd}^{(1,2)}\bar{T}_d^{(1)s} + a_{ikd}^{(1,3)}\bar{T}_d^{(2)s} = f_{ik}^{(1)}; \\ a_{ikdb}^{(2,1)}\bar{T}_{db}^s + a_{ikd}^{(2,2)}\bar{T}_d^{(1)s} + a_{ikd}^{(2,3)}\bar{T}_d^{(2)s} = f_{ik}^{(2)}; \\ a_{ikdb}^{(3,1)}\bar{T}_{db}^s + a_{ikd}^{(3,2)}\bar{T}_d^{(1)s} + a_{ikd}^{(3,3)}\bar{T}_d^{(2)s} = f_{ik}^{(3)}; \end{cases} \quad (7)$$

где коэффициенты $\mathbf{a}^{(1,1)}$, $\mathbf{a}^{(1,2)}$, ..., $\mathbf{a}^{(3,3)}$ рассчитываем как

$$\begin{aligned} a_{ikdb}^{(1,1)} &= I_{ikdb} - U_{(ik)js}^s [\tilde{C}_{jsdb} + (1-2v_1)\bar{C}_{jsdb}] - \\ &- U_{(ik)s}^{(1)s} [\tilde{e}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{e}_{sdb}] - U_{(ik)s}^{(2)s} [\tilde{h}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{h}_{sdb}]; \\ a_{ikd}^{(1,2)} &= U_{(ik)js}^s [\tilde{e}_{djs} + (1-2v_1)\bar{e}_{djs}] - U_{(ik)s}^{(1)s} [\tilde{\lambda}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\lambda}_{sd}]; \\ a_{ikd}^{(1,3)} &= U_{(ik)js}^s [\tilde{h}_{djs} + (1-2v_1)\bar{h}_{djs}] - U_{(ik)s}^{(2)s} [\tilde{\mu}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\mu}_{sd}]; \\ a_{ikdb}^{(2,1)} &= -\Phi_{kjs}^s [\tilde{C}_{jsdb} + (1-2v_1)\bar{C}_{jsdb}] - \\ &- \Phi_{ks}^{(1)s} [\tilde{e}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{e}_{sdb}] - \Phi_{ks}^{(2)s} [\tilde{h}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{h}_{sdb}]; \\ a_{ikd}^{(2,2)} &= -\delta_{kd} + \Phi_{kjs}^s [\tilde{e}_{djs} + (1-2v_1)\bar{e}_{djs}] - \\ &- \Phi_{ks}^{(1)s} [\tilde{\lambda}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\lambda}_{sd}]; \\ a_{ikd}^{(2,3)} &= \Phi_{kjs}^s [\tilde{h}_{djs} + (1-2v_1)\bar{h}_{djs}] - \Phi_{ks}^{(2)s} [\tilde{\mu}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\mu}_{sd}]; \end{aligned}$$

$$a_{kdb}^{(3,1)} = -\Psi_{kjs}^s [\tilde{C}_{jsdb} + (1-2v_1)\bar{C}_{jsdb}] -$$

$$-\Psi_{ks}^{(1)s} [\tilde{e}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{e}_{sdb}] - \Psi_{ks}^{(2)s} [\tilde{h}_{sdb} + (1-2v_1)\bar{h}_{sdb}];$$

$$a_{kcd}^{(3,2)} = \Psi_{kjs}^s [\tilde{e}_{djs} + (1-2v_1)\bar{e}_{djs}] - \Psi_{ks}^{(1)s} [\tilde{\lambda}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\lambda}_{sd}];$$

$$\begin{aligned} a_{kcd}^{(3,3)} &= -\delta_{kd} + \Psi_{kjs}^s [\tilde{h}_{djs} + (1-2v_1)\bar{h}_{djs}] - \\ &- \Psi_{ks}^{(2)s} [\tilde{\mu}_{sd} + (1-2v_1)\bar{\mu}_{sd}]. \end{aligned}$$

Правые части для первой системы уравнений (4) имеют вид

$$\begin{aligned} b_{ikmn}^{(1)} &= U_{(ik)js}^s \bar{C}_{jsmn} + U_{(ik)s}^{(1)s} \bar{e}_{smn} + U_{(ik)s}^{(2)s} \bar{h}_{smn}; \\ b_{ikmn}^{(2)} &= \Phi_{kjs}^s \bar{C}_{jsmn} + \Phi_{ks}^{(1)s} \bar{e}_{smn} + \Phi_{ks}^{(2)s} \bar{h}_{smn}; \\ b_{ikmn}^{(3)} &= \Psi_{kjs}^s \bar{C}_{jsmn} + \Psi_{ks}^{(1)s} \bar{e}_{smn} + \Psi_{ks}^{(2)s} \bar{h}_{smn}; \end{aligned} \quad (9)$$

Для второй и третьей систем (5) и (6) можно записать

$$\begin{aligned} c_{ikn}^{(1)} &= -U_{(ik)js}^s \bar{e}_{njs} + U_{(ik)s}^{(1)s} \bar{\lambda}_{sn}; \\ c_{ikn}^{(2)} &= -\Phi_{kjs}^s \bar{e}_{njs} + \Phi_{ks}^{(1)s} \bar{\lambda}_{sn}; \\ c_{ikn}^{(3)} &= -\Psi_{kjs}^s \bar{e}_{njs} + \Psi_{ks}^{(1)s} \bar{\lambda}_{sn}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} d_{ikn}^{(1)} &= -U_{(ik)js}^s \bar{h}_{njs} + U_{(ik)s}^{(2)s} \bar{\mu}_{sn}; \\ d_{ikn}^{(2)} &= -\Phi_{kjs}^s \bar{h}_{njs} + \Phi_{ks}^{(2)s} \bar{\mu}_{sn}; \\ d_{ikn}^{(3)} &= -\Psi_{kjs}^s \bar{h}_{njs} + \Psi_{ks}^{(2)s} \bar{\mu}_{sn}; \end{aligned} \quad (11)$$

И наконец для четвертой системы (7):

$$\begin{aligned} f_{ik}^{(1)} &= -U_{(ik)js}^s \bar{\beta}_{js} + U_{(ik)s}^{(1)s} \bar{\pi}_s + U_{(ik)s}^{(2)s} \bar{\vartheta}_s; \\ f_k^{(2)} &= -\Phi_{kjs}^s \bar{\beta}_{js} + \Phi_{ks}^{(1)s} \bar{\pi}_s + \Phi_{ks}^{(2)s} \bar{\vartheta}_s; \\ f_k^{(3)} &= -\Psi_{kjs}^s \bar{\beta}_{js} + \Psi_{ks}^{(1)s} \bar{\pi}_s + \Psi_{ks}^{(2)s} \bar{\vartheta}_s. \end{aligned} \quad (12)$$

В системах уравнений (8)–(12) нижние индексы в круглых скобках (ik) обозначают выделение симметричной составляющей по этой паре индексов [6]. Тензоры разностей можно записать как

$$\tilde{\mathbf{C}} = \langle \mathbf{C} \rangle - \mathbf{C}^*; \quad \tilde{\mathbf{e}} = \langle \mathbf{e} \rangle - \mathbf{e}^*; \quad \dots; \quad \tilde{\boldsymbol{\mu}} = \langle \boldsymbol{\mu} \rangle - \boldsymbol{\mu}^*. \quad (13)$$

В формулы (8)–(12) входят новые решения [9] для тензоров $\mathbf{U}^s$, $\mathbf{U}^{s(1)}$, ..., $\Psi^{s(2)}$ сингулярных составляющих вторых производных функций Грина $\mathbf{G}$ однородной анизотропной пьезоэлектромагнитной «среды сравнения» [6], свойства которой заданы через тензоры: $\mathbf{C}^*$, $\mathbf{e}^*$, $\mathbf{h}^*$, $\boldsymbol{\lambda}^*$, $\boldsymbol{\mu}^*$ (см. систему уравнений (13)):

$$\nabla \nabla \mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{(1)}) \approx \mathbf{G}^s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{(1)}); \quad (14)$$

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} U_{ik} & U_i^{(1)} & U_i^{(2)} \\ \Phi_k & \Phi^{(1)} & \Phi^{(2)} \\ \Psi_k & \Psi^{(1)} & \Psi^{(2)} \end{bmatrix}; \quad \mathbf{G}^s = \begin{bmatrix} U_{imjn}^s & U_{imn}^{s(1)} & U_{imn}^{s(2)} \\ \Phi_{mn}^s & \Phi_{mn}^{s(1)} & \Phi_{mn}^{s(2)} \\ \Psi_{mn}^s & \Psi_{mn}^{s(1)} & \Psi_{mn}^{s(2)} \end{bmatrix},$$

где, $\mathbf{G} = \mathbf{G}(\mathbf{p})$ — функция Грина; $\delta(\mathbf{p})$ — дельта-функция Дирака; $\mathbf{p} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ (в точке $\mathbf{r}_1$ действует единичная объемная сила или электрический, или магнитный источник); ∇ — оператор дифференцирования по координатам вектора $\mathbf{r}$. Компоненты U^s , $\Phi^{s(1)}$, ..., $\Psi^{s(2)}$ матрицы $\mathbf{G}^s$ в системах уравнений (8)—(12) и (14) вычисляем по формулам:

$$\begin{aligned} U_{imjn}^s &= [\bar{U}_{ij}]_{mn}; \quad U_{imn}^{s(1)} = [\bar{U}_i^{(1)}]_{mn}; \quad U_{imn}^{s(2)} = [\bar{U}_i^{(2)}]_{mn}; \\ \Phi_{mjn}^s &= [\bar{\Phi}_j]_{mn}; \quad \Phi_{mn}^{s(1)} = [\bar{\Phi}^{(1)}]_{mn}; \quad \Phi_{mn}^{s(2)} = [\bar{\Phi}^{(2)}]_{mn}; \\ \Psi_{mjn}^s &= [\bar{\Psi}_j]_{mn}; \quad \Psi_{mn}^{s(1)} = [\bar{\Psi}^{(1)}]_{mn}; \quad \Psi_{mn}^{s(2)} = [\bar{\Psi}^{(2)}]_{mn}. \end{aligned}$$

Здесь оператор

$$[\dots]_{mn} = -\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots \kappa_m \kappa_n \sin \theta d\theta d\varphi$$

действует на компоненты тензоров

$$\bar{U}_{ij} = \left(\Lambda_{ij} + \frac{h_i^{(1)} h_j^{(1)}}{\lambda^{(1)}} + \frac{h_i^{(2)} h_j^{(2)}}{\lambda^{(2)}} \right)^{-1}; \quad \bar{U}_i^{(1)} = \bar{U}_{ij} \frac{h_j^{(1)}}{\lambda^{(1)}};$$

$$\bar{U}_i^{(2)} = \bar{U}_{ij} \frac{h_j^{(2)}}{\lambda^{(2)}};$$

$$\bar{\Phi}_j = \frac{h_j^{(1)}}{\lambda^{(1)}} \bar{U}_{ij}; \quad \bar{\Psi}_j = \frac{h_j^{(2)}}{\lambda^{(2)}} \bar{U}_{ij};$$

$$\bar{\Phi}^{(1)} = (h_i^{(1)} \bar{U}_i^{(1)} - 1) \frac{1}{\lambda^{(1)}}; \quad \bar{\Psi}^{(1)} = h_i^{(2)} \bar{U}_i^{(1)} \frac{1}{\lambda^{(2)}};$$

$$\bar{\Phi}^{(2)} = h_i^{(1)} \bar{U}_i^{(2)} \frac{1}{\lambda^{(1)}}; \quad \bar{\Psi}^{(2)} = (h_i^{(2)} \bar{U}_i^{(2)} - 1) \frac{1}{\lambda^{(2)}},$$

где

$$\Lambda_{ij} = C_{imjn}^* \kappa_m \kappa_n;$$

$$h_i^{(1)} = e_{min}^* \kappa_m \kappa_n; \quad h_i^{(2)} = h_{min}^* \kappa_m \kappa_n;$$

$$\lambda^{(1)} = \lambda_{mn}^* \kappa_m \kappa_n; \quad \lambda^{(2)} = \mu_{mn}^* \kappa_m \kappa_n;$$

$$\kappa_1 = \frac{1}{a_1} \sin \theta \cos \varphi; \quad \kappa_2 = \frac{1}{a_2} \sin \theta \sin \varphi; \quad \kappa_3 = \frac{1}{a_3} \cos \theta;$$

φ, θ — полярные углы в сферической системе координат [9]. Поверхность эллипсоидального «зерна неоднородности» [6] задана равенством

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{x_i}{a_i} \right)^2 = 1 \quad (16)$$

через значения главных полуосей a_i в системе уравнений (9) и $x_i = r_{(1)i} - r_i$ — координаты вектора $\mathbf{x}$.

Отметим, что решения систем уравнений (3)—(16), полученные в обобщенном сингулярном приближении, соответствуют структурам «статистическая смесь», у которых отсутствует корреляция физико-механических свойств в произвольных различных точках микронееднородной среды, но учитывается форма включений через форму зерна неоднородности (см. выражение (16)). Статистические смеси можно представить на основе предельно полидисперсных структур [10]. Например, на рис. 1 приведены фрагменты в поперечной плоскости $r_1 r_2$ для различных случаев однонаправленных вдоль r_3 волокнистых полидисперсных двухфазных структур. Распределение частиц (поперечных сечений однофазных (см. рис. 1, б) и двухфазных (см. рис. 1, а и в) волокон) по размерам достаточно широко, включая и бесконечно малые. Это обуславливает возможность заполнения частицами всей области $\mathbf{V}$ композита, не допуская корреляции размеров и типов (см. рис. 1, б) для различных частиц структуры.

Численный расчет

Проведем расчет эффективных коэффициентов пиромангнитной ϑ_{33}^* и электромагнитной κ_{33}^* связанности композита феррит/титанат бария с ориентированными эллипсоидальными включениями, главные полуоси a_i которых ориентированы вдоль соответствующих осей r_3 (см. равенство (16)). Пусть первая

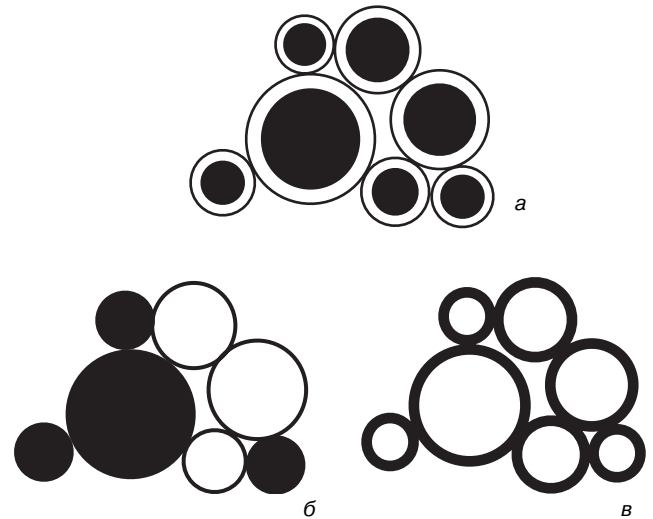


Рис. 1. Фрагменты полидисперсных двух- (а, в) и однофазных (б) структур:

● — первая фаза; ○ — вторая фаза

Fig. 1. Fragments of Polydisperse (a, c) Two and (b) Single Phase Structures:

(●) First Phase; (○) Second Phase

**Параметры расчета эффективных коэффициентов пиро- и электромагнитной
связанности композита феррит/титанат бария**

[Calculation Parameters of Effective Coefficients of Pyromagnetic and Electromagnetic Coherence
for Ferrite/Barium Titanate Composite]

Фаза	Параметры		
	упругих свойств	магнитных свойств	электроупругих свойств
Феррит	$C_{1111}^{(1)} = 22 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{1313}^{(1)} = 5,5 \cdot 10^{10}$ Па	$h_{311}^{(1)} = h_{322}^{(1)} = -400$ Тл, $h_{333}^{(1)} = 800$ Тл, $h_{113}^{(1)} = h_{223}^{(1)} = 200$ Тл, $h_{123}^{(1)} = -h_{213}^{(1)} = 100$ Тл, $\mu_{11}^{(1)} = \mu_{22}^{(1)} = 3,14 \cdot 10^{-5}$ Тл · м/А, $\mu_{33}^{(1)} = 2,51 \cdot 10^{-5}$ Тл · м/А	—
Титанат бария	$C_{1111}^{(2)} = 16,80 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{1122}^{(2)} = 7,82 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{1133}^{(2)} = 7,10 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{3333}^{(2)} = 18,90 \cdot 10^{10}$ Па, $C_{1313}^{(2)} = 5,46 \cdot 10^{10}$ Па	—	$e_{113}^{(2)} = 11,6$ Кл/м ² , $e_{311}^{(2)} = -4,40$ Кл/м ² , $e_{333}^{(2)} = 18,6$ Кл/м ² , $\lambda_{11}^{(2)} = 112 \cdot 10^{-10}$ Ф/м, $\lambda_{33}^{(2)} = 126 \cdot 10^{-10}$ Ф/м, $\beta_{11}^{(2)} = 2,18 \cdot 10^6$ Па/К, $\beta_{33}^{(2)} = 1,95 \cdot 10^6$ Па/К, $\pi_3^{(2)} = 19 \cdot 10^{-5}$ Кл/Км ²

фаза — это феррит [1], изотропные упругие свойства которого заданы через независимые компоненты C . Трансверсально-изотропные магнитные свойства с осью симметрии r_3 заданы через пьезомодули h и магнитные проницаемости μ (таблица).

Вторая фаза — это титанат бария [5] с независимыми постоянными трансверсально-изотропных электроупругих свойств C , e , λ , β , π (см. таблицу).

На рис. 2 представлены результаты расчета концентрационных зависимостей для эффективных коэффициентов пиромангнитной ϑ_3^* (рис. 2, а и в) и электромагнитной κ_{33}^* (рис. 2, б и г) связанности композита феррит/титанат бария с включениями различной формы для различных полидисперсных структур:

- с ферритовыми волокнами в пирозлектрике (см. рис. 1, а и рис. 2, кривые 5, 6, 10);
- с пирозлектрическими волокнами в феррите (см. рис. 1, в и рис. 2, кривые 1, 2, 8);
- с взаимопроникающими фазами (см. рис. 1, б и рис. 2, кривые 3, 4, 9).

Отметим, что решение системы (3) для эффективных констант ϑ_3^* и κ_{33}^* (см. рис. 2, а и б, кривые 7) при переходе к пределу $q \rightarrow 0$ для зерна неоднородности (16) «слой» в точности совпало с аналитическими решениями, полученными в работе [11] для констант ϑ_3^* и κ_{33}^* слоистого композита (с учетом осевой симметрии зерна $a_1 = a_2$ и обозначения $q = a_{1(2)}/a_3$). При переходе к пределу $q \rightarrow \infty$ для зерна неоднородности «волокно» решение системы (3) для эффективной константы κ_{33}^* (см. рис. 2, г, кривая 8) в точности совпало с аналитическим решением асимптотического метода осреднения для идеальной периодической волокнистой структуры, полученным в работе [12]

$$\kappa_{33}^* = \frac{v_1(1-v_1)\bar{e}_{311}\bar{h}_{311}}{k_{12}^{(1)} - v_1\bar{k}_{12} + G_{12}^{(2)}},$$

где $\bar{e}_{311} = e_{311}^{(1)} - e_{311}^{(2)}$; $\bar{h}_{311} = h_{311}^{(1)} - h_{311}^{(2)}$; $\bar{k}_{12} = k_{12}^{(1)} - k_{12}^{(2)}$; $k_{12} = (C_{1111} + C_{1122})/2$ — модуль объемной плоской деформации; $G_{12} = (C_{1111} + C_{1122})/2$ — модуль сдвига в плоскости изотропии r_1r_2 .

Результаты расчета, представленные на рис. 2 для различных полидисперсных структур (см. рис. 1), получены в обобщенном сингулярном приближении (3)—(16) соответственно, для трех различных случаев выбора свойств среды сравнения в системах (13), (15):

- для структуры, приведенной на рис. 1, а, свойства среды приравнены к свойствам второй фазы (пирозлектрик) $\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_2$, $\mathbf{e}^* = \mathbf{e}_2$, $\mathbf{h}^* = \mathbf{h}^{(2)}$, $\lambda^* = \lambda_2$, $\mu^* = \mu_2$;
- для структуры, представленной на рис. 1, в — свойствам первой фазы (феррит) $\mathbf{C}^* = \mathbf{C}_1$, $\mathbf{e}^* = \mathbf{e}_1$, $\mathbf{h}^* = \mathbf{h}_1$, $\lambda^* = \lambda_1$, $\mu^* = \mu_1$;
- для структуры на рис. 1, б — осредненным по области $\mathbf{V}$ композита значениям $\mathbf{C}^* = \langle \mathbf{C} \rangle$, $\mathbf{e}^* = \langle \mathbf{e} \rangle$, $\mathbf{h}^* = \langle \mathbf{h} \rangle$, $\lambda^* = \langle \lambda \rangle$, $\mu^* = \langle \mu \rangle$.

Результаты расчета, приведенные на рис. 2, позволяют сделать вывод, что геометрическая форма включений, инверсия свойств включений и матрицы пирозлектромагнитного композита может приводить к значительному увеличению абсолютных значений эффективных коэффициентов пирозлектромагнитной связанности ϑ_3^* и κ_{33}^* композита при фиксированных значениях объемного содержания ферритовой v_1 и пирозлектрической v_2 фаз. В частности, при равных объемных долях ($v_1 = v_2 = 0,5$) феррита и пирозлектрика абсолютные значения пиромангнитной константы ϑ_3^* (см. рис. 2, кривая 2) композита с пирозлектрическими сферическими включениями в ферритовой матрице более чем в пять раз превышает ϑ_3^* (см. рис. 2, кривая 6) для композита с ферритовыми сферическими включениями в пирозлектрической матрице, т. е. пирозлектрик предпочтительнее использовать в качестве включений композита.

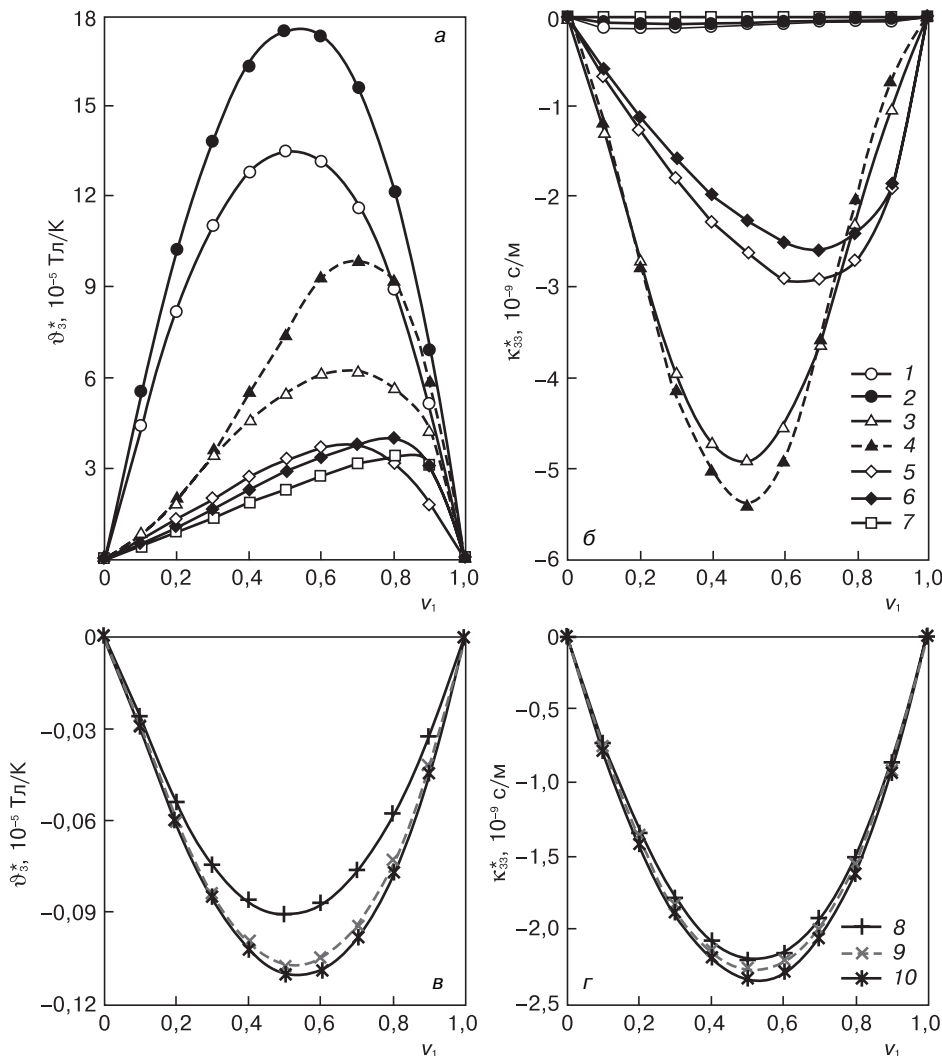


Рис. 2. Эффективные коэффициенты пиромангнитной ϑ_3^* (а, в) и электромагнитной κ_{33}^* (б, г) связанности композита феррит/титанат бария для различных полидисперсных структур: 1, 3, 5 — включения в форме эллипсоидов; 2, 4, 6 — сфер; 7 — слоев; 8—10 — волокон

Fig. 2. Effective Coefficients of (a, c) Pyromagnetic ϑ_3^* and (b, d) Electromagnetic κ_{33}^* Coherence for Ferrite/Barium Titanate Composite with Different Polydisperse Structures: (1, 3, 5) Ellipsoid Inclusions, (2, 4, 6) Spherical Inclusions, (7) Layers, (8—10) Fibers

Закключение

Получены новые решения для тензоров эффективных пирозлектромагнитных свойств пьезоактивных композитов на основе решения связанной краевой задачи электромагнитоупругости в обобщенном сингулярном приближении статистической механики композитов. При решении краевой задачи использованы новые решения для сингулярных составляющих вторых производных функций Грина для перемещений электрических и магнитных потенциалов в однородной трансверсально-изотропной пьезоэлектромагнитной среде с эллипсоидальным зерном неоднородности.

Представлены результаты расчета концентрационных зависимостей эффективных коэффициентов пиромангнитной ϑ_3^* и электромагнитной κ_{33}^* связанности композита феррит/титанат бария с эллип-

соидальными, сферическими, волокнистыми включениями для различных полидисперсных структур и композита со слоистой структурой. Показано, что эффекты появления пиромангнитной и электромагнитной связанности на макроуровне композита обусловлены взаимодействием пьезоактивных элементов структуры на микроуровне, и по отдельности эти эффекты отсутствуют в каждой из фаз. Выявлено значительное влияние формы включений, особенностей взаимного расположения и инверсии свойств фаз на эффективные коэффициенты пиромангнитной и электромагнитной связанности композита феррит/титанат бария. Сделан вывод о предпочтительном использовании пирозлектрика в качестве сферических включений, а феррита в качестве матрицы композита. Это позволяет до пяти и более раз увеличить эффективную константу пиромангнитной связанности ϑ_3^* композита в сравнении с ее значением для той же структуры, но с инверсией свойств фаз при фиксированных значениях объемных содержаний ферритовой и пирозлектрической фаз.

Библиографический список

1. Коротких, Н. И. Пирозлектрические свойства полиэтиленоксида / Н. И. Коротких, Н. Н. Матвеев, А. С. Сидоркин // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51, № 6. — С. 1215—1217.
2. Смирнова, Е. П. Пирозлектрический эффект в твердых растворах на основе магнийобата свинца / Е. П. Смирнова, С. Е. Александров, К. А. Сотников, А. А. Капранов, А. В. Сотников // Физика твердого тела. — 2003. — Т. 45, № 7. — С. 1245—1249.
3. Ярмаркин, В. К. Пирозлектрические свойства кристаллов некоторых соединений на основе белковых аминокислот / В. К. Ярмаркин, С. Г. Шульман, Г. А. Панкова, В. В. Леманов // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47, № 11. — С. 2047—2049.
4. Керимов, М. К. Пирозлектрический эффект в композитах, кристаллизованных в условиях действия плазмы электрического разряда / М. К. Керимов, М. А. Курбанов, Ф. Г. Агаев, С. Н. Мусаева, Э. А. Керимов // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47, № 4. — С. 686—690.
5. Каралонас, Р. И. Эффективные термопьезоэлектрические свойства слоистых композитов / Р. И. Каралонас // Механика композит. материалов. — 1990. — № 5. — С. 823—830.
6. Шермергор, Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред / Т. Д. Шермергор — М.: Наука, 1976. — 399 с.
7. Хорошун, Л. П. Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов / Л. П. Хорошун, Б. П. Маслов, П. В. Лещенко — Киев: Наукова думка, 1989. — 208 с.

8. Паньков, А. А. Статистическая механика пьезокомпози- тов / А. А. Паньков – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 480 с.

9. Паньков, А. А. Коэффициенты электромагнитной связи композита с пьезоактивными фазами / А. А. Паньков // Физиче- ская мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 2. – С. 93–99.

10. Кристенсен, Р. Введение в механику композитов / Р. Кри- стensen – М.: Мир, 1982. – 334 с.

11. Паньков, А. А. Влияние искривления слоев на коэффи- циенты электромагнитной связи пьезокомпозита / А. А. Паньков // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2012. – Т. 18, № 2. – С. 155–168.

12. Гетман, И. П. О магнитоэлектрическом эффекте в пье- зокомпозитах / И. П. Гетман // ДАН СССР. – 1991. – Т. 317, № 2. – С. 341–343.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14–01–96004 р_урал_a.

Статья поступила в редакцию 27 июня 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 4, pp. 290–296.

Pyro- and Electromagnetic Effects in Ferrite/Barium Titanate Composite

Andrey Anatol'evich Pan'kov — Dr. Sci. (Phis.–Math.), Prof. (mkmk_pr@pstu.ru).

Perm National Research Polytechnic University
29 Komsomolsky prospekt, Perm 614990, Russia

Abstract. New solutions for tensors of effective pyroelectro-magnetic properties of piezoactive composites on the basis of the solution of the boundary value problem of electro-magnetic elasticity have been obtained. For the solution of the boundary value problem, new solutions for singular components of the second derivative functions of Green for displacements, electric and magnetic potentials in homogeneous transversal isotropic piezo electro-magnetic medium with ellipsoidal grain of heterogeneity have been used. Calculation results of the con- centration dependences for effective coefficients of pyromagnetic and electromagnetic coherence of ferrite/barium titanate composite with ellipsoidal, spherical, fibrous inclusions for various polydisperse struc- tures and of composite with layered structure have been presented. Considerable influence of the shape of inclusions, features of relative positioning and inversion of properties of phases on the effective coefficients of pyromagnetic and electromagnetic coherence of the composite material have been revealed. The conclusion is drawn on the preferable use of the pyroelectric phase as spherical inclusions, and ferrite as the composite matrix. This allows for more than a five-fold increase in the effective constant of pyromagnetic coherence of the composite material in comparison with its value for the same structure but with inversion of properties of phases for constant volume fractions of the ferrite and pyroelectric phases.

Keywords: piezocomposite, boundary value problem of electro-magnetic elasticity, effective pyroelectric properties.

References

1. Korotkih, N. I., Matveev N. N., Sidorkin A. S. Pyroelectric properties of polyethylene oxide. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 2009, vol. 51, no. 6, pp. 1215–1217. (In Russ.)
2. Smirnova E. P., Aleksandrov S. E., Sotnikov K. A., Kapralov A. A., Sotnikov A. V. Pyroelectric effect in solid solutions on the basis of a magnoniobate of lead. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*. 2003, vol. 45, no. 7, pp. 1245–1249. (In Russ.)
3. Jarmarkin V. K., Shul'man S. G., Pankova G. A., Le- manov V. V. Pyroelectric properties of crystals of some connections

on the basis of proteinaceous amino acids. *Fizika tverdogo tela = Phys- ics of the Solid State*. 2005, vol. 47, no. 11, pp. 2047–2049. (In Russ.)

4. Kerimov M. K., Kurbanov M. A., Agaev F. G., Musaeva S. N., Kerimov Je. A. Pyroelectric effect in the composites crystallized in the conditions of effect of plasma of an electric discharge. *Fizika tver- dogo tela = Physics of the Solid State*. 2005, vol. 47, no. 4, pp. 686–690. (In Russ.)

5. Karaljunas R. I. Effective thermopiezoelectric properties of layered composites. *Mekhanika kompozitnykh materialov = Mechan- ics of Composite Materials*. 1990, no. 5, pp. 823–830. (In Russ.)

6. Shepmevgop T. D. Teopija uprugosti mikroneodnorodnykh sped [Theory of elasticity of micro non-uniform medium]. Moscow: Nauka, 1976. 399 p. (In Russ.)

7. Horoshun L. P., Maslov B. P., Leshhenko P. V. Prognozirovaniye jeffektivnykh svoystv p'ezoaktivnykh kompozitnykh materialov [Predic- tion of effective properties piezoactive composite materials]. Kiev: Naukova dumka, 1989. 208 p. (In Russ.)

8. Pan'kov A. A. Statisticheskaya mehanika p'ezokompozitov [Statistical mechanics of piezo composites]. Perm': Izdatel'stvo Permskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta, 2009. 480 p. (In Russ.)

9. Pan'kov, A. A. Coefficients of electromagnetic communica- tion of a composite with piezo active phases. *Fizicheskaya mezome- khanika = Physical Mesomechanics*. 2011, vol. 14, no. 2, pp. 93–99. (In Russ.)

10. Kristensen R. Vvedenie v mehaniku kompozitov [In- troduction to mechanics of composites]. Moscow: Mir, 1982. 334 p. (In Russ.)

11. Pan'kov A. A. Influence of a curvature of layers on coef- ficients of electromagnetic communication of piezo composite. *Me- khanika kompozitsionnykh materialov i konstruktivnykh materialov = Mechanics And Design*. 2012, vol. 18, no. 2, pp. 155–168. (In Russ.)

12. Getman I. P. About magnetoelectric effect in the pi- ezo composites. *Doklady akademii nauk SSSR*. 1991, vol. 317, no. 2, pp. 341–343. (In Russ.)

Acknowledgements. This work was financially supported by Russian Fundamental Research Fund Grant No. 14–01–96004 r_ural_a.

Received June 27, 2013



РЕШЕНИЕ X КОНФЕРЕНЦИИ ПО АКТУАЛЬНЫМ ПРОБЛЕМАМ ФИЗИКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ И ДИАГНОСТИКИ КРЕМНИЯ, НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И ПРИБОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ («КРЕМНИЙ–2014»)

С 7 по 12 июля 2014 г. в городе Иркутске и в пос. Листвянка была проведена X Конференция и IX Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. Конференция и Школа «Кремний–2014» организованы Научным советом РАН по физико–химическим основам полупроводникового материаловедения и Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. Конференция посвящена памяти академика РАН Ф.А. Кузнецова.

В работе Конференции и Школы «Кремний–2014» участвовало 164 человека, представляющих академическое сообщество, вузы и промышленность России, стран СНГ и дальнего зарубежья.

Программа конференции была посвящена следующим вопросам, рассмотренным на 6 пленарных и 11 секционных заседаниях.

1. Методы получения и очистки металлургического кремния.
2. Получение кремния солнечного качества и проблемы солнечной энергетики. Процессы роста из расплава.
3. Рост и материаловедение объемных кристаллов кремния и родственных материалов (Ge, SiGe).
4. Производство полупроводникового поликремния и структур на его основе.
5. Рост и материаловедение тонких (в том числе эпитаксиальных) пленок на кремнии, включая кремний–на–изоляторе и напряженные структуры.



6. Физика кремниевых квантово–размерных структур твердотельной электроники, в том числе нано– и оптоэлектроники, спинтроники и фотоники.

7. Нанотехнологии кремниевой электроники, включая ионную имплантацию, литографию, технологии создания квантовых точек и скрытых слоев.

8. Диагностика кремния и приборных структур на его основе.

9. Новые приборы, включающие элементы микромеханики, оптоэлектроники, силовой электроники, светоизлучающие структуры и фотоприемники.

10. Методы и аппаратура для роста и исследования кремния.

На Конференции было заслушано 19 пленарных и 66 устных докладов на секциях. Кроме того, было представлено 78 стендовых докладов. На Школе «Кремний–2014» прочитано 2 лекции. На круглом столе обсуждались вопросы о необходимости создания экономичных и экологически чистых технологий получения кремния и карбида кремния как основных материалов электронной техники.

В работе конференции приняли участие ученые из 9 стран: Белоруссии, Германии, Казахстана, Португалии, России, Таджикистана, Узбекистана, Украины, Японии.

Из 26 городов: Aveiro, Burghausen, Karaganda, Токио, Александров, Алматы, Берлин, Владивосток, Воронеж, Запорожье, Зеленоград, Иркутск, Казань, Каменск–Уральский, Красноярск, Минск, Москва, Нижний Новгород, Новосибирск, Самара, Санкт–Петербург, Сыктывкар, Ташкент, Томск, Худжанд, Черноголовка.



Исследования, результаты которых были представлены на Конференции, выполнены на высоком научно-техническом уровне, получены результаты, имеющие фундаментальное и, безусловно, прикладное значение.

Анализ полученных данных показал, что фронт научно-исследовательских работ по кремниевой проблеме в России и ряде стран СНГ продолжает расширяться. Эта тенденция должна быть усилена, так как расширяющийся фронт научно-исследовательских работ должен обеспечить научно-техническую поддержку и развитие производства кремния и приборов на его основе (кремниевую индустрию) в России и странах СНГ.

Конференция вновь подчеркивает, что производство полупроводникового кремния и приборов на его основе, предназначенных для использования в микро- и нанoeлектронике, силовой электронике, солнечной энергетике, оптоэлектронике, сенсорной технике, является важнейшим компонентом современной технологической и производственной базы, но в России отсутствует производство кремния. В связи с этим необходима государственная (в том числе законодательная) поддержка кремниевой индустрии. Особую поддержку должны получить проекты, обеспечивающие стратегический потенциал страны.

Россия располагает сырьевыми, энергетическими и кадровыми ресурсами, а также новыми технологическими процессами для создания конкурентоспособного производства кремния солнечного и полупроводникового качества по технологиям, позволяющим существенно снизить себестоимость производства, по сравнению с существующими технологическими процессами.

Для создания и успешного запуска карботермического производства кремния солнечного и полупроводникового качества необходимо в кратчайшие сроки построить 2–3 пилотные линии, технологиче-

ская структура которых должна быть основана на современных отечественных разработках металлургических методов, используемых для получения первичного кремния, рафинированного кремния и других материалов.

Конференция постановила.

1. Рекомендовать Научному Совету РАН «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения» разработать с учетом рассмотренных на Конференции докладов программу развития фундаментальных исследований по кремниевой проблеме на 2015—2020 г.г. и создания в России промышленного производства кремния. Особое внимание следует уделить разработке новых экономических и экологически чистых процессов получения кремния и карбида кремния, которые бы обеспечивали независимость от импорта основных материалов для электронной промышленности.

2. Следующую Конференцию «Кремний–2016» провести в 2016 г. в городе Новосибирске на базе Института физики полупроводников СО РАН.

3. Решение Конференции «Кремний–2014» опубликовать в журнале «Известия вузов. Материалы электронной техники».

4. Конференция отмечает большую и полезную работу, проделанную в период ее подготовки и проведения членами Программного и Организационного комитетов и коллективом Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН.

*Председатель оргкомитета Конференции
«Кремний–2014», профессор, д. ф. – м. н.
А.И. Непомнящих*

*Ученый секретарь Конференции
«Кремний–2014», к. т. н.
А.И. Елисеев*

Список статей, опубликованных в 2014 г.

Ю. М. Шульга, Н. Ю. Шульга, Ю. Н. Пархоменко
Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов 3 157—167

А. В. Некрасов, А. В. Наумов
Перспективы рынка поликристаллического кремния 4 233—239

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

О. И. Рабинович, А. Р. Кушхов, Д. С. Гаев
Изучение островковых пленок диселенида олова 1 4—7

В. А. Юзова, Ф. Ф. Меркушев, Е. А. Ляйком
Формирование сквозных структур с различной пористостью на толстых пластинах монокристаллического кремния 1 8—12

В. А. Терехов, Д. Н. Нестеров, Э. П. Домашевская, С. Ю. Турищев, Г. Н. Камаев, А. Х. Антоненко
Особенности электронного строения нанослоев «кремний–на–изоляторе» и их взаимодействие с излучением нанометрового диапазона 2 81—86

А. А. Мельников, В. Г. Костишин, С. А. Кичик, В. В. Аленков
Изучение структурных и размерных свойств спиннингованных порошков $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированных горячим вакуумным прессованием и искровым плазменным спеканием 2 86—91

В. А. Гавва, А. В. Гусев, Т. В. Котерева
Диагностика примесного состава высокочистого моносилана по результатам анализа контрольного монокристалла кремния 4 240—245

М. А. Гоник, A. Cröll, A. Wagner
Распределение Ge в слитке сплава $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ при выращивании кристалла из тонкого слоя расплава 4 246—251

С. Н. Нагорных, В. И. Павленков, Д. И. Тетельбаум, А. Н. Михайлов, А. И. Белов, Д. С. Королев, А. Н. Шушунов, А. И. Бобров, Д. А. Павлов, Е. И. Шек
Распределение центров дислокационной люминесценции D1 в кремнии, подвергнутом имплантации ионов Si^+ , и модель фотолюминесценции 4 252—256

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. А. Блистанов, О. М. Кугаенко, Л. А. Васильева
Влияние состояния примесных центров на лазерную стойкость щелочно-галоидных кристаллов 1 13—16

В. С. Минаев, Н. М. Парфенов, С. П. Тимошенков, В. В. Калугин, Л. П. Батюня, Д. Ж. Мукимов
Полимерно-полиморфоидная природа старения стекла 1 17—23

Д. В. Рошупкин, Д. В. Иржак, Е. В. Емелин, С. А. Сахаров, А. Н. Забелин
Акустические свойства кристалла $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Ta}_{0.5}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{14}$ 2 92—98

Н. С. Козлова, О. А. Бузанов, М. Б. Быкова, Е. В. Забелина, В. Н. Корноухов, А. П. Козлова, А. Г. Черных
Исследование монокристаллов CaMoO_4 с низким остаточным поглощением 3 168—173

О. М. Кугаенко, Е. С. Торшина, В. С. Петраков, О. А. Бузанов, С. А. Сахаров
Анизотропия микротвердости кристаллов семейства лангасита 3 174—182

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, А. Н. Николаев, Е. И. Волкова
Влияние добавок висмута на свойства Mn—Zn -ферритов 2 99—103

А. С. Курочка, А. А. Сергиенко, С. П. Курочка, В. И. Колыбелкин
Особенности ионно-электронной эмиссии с поверхности полупроводниковых материалов в процессе реактивного ионно-лучевого травления 2 104—108

И. И. Канева, В. Г. Костишин, В. Г. Андреев, Д. Н. Читанов, А. Н. Николаев, Е. И. Кислякова
Получение гексаферрита бария с повышенными изотропными свойствами 3 183—188

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И МАТЕРИАЛОВ

Г. Я. Красников, Н. А. Зайцев, И. В. Матюшкин, С. В. Коробов
Клеточно-автоматная модель разделения фаз при отжиге слоев нестехиометрического оксида кремния 2 109—115

Т. В. Семенистая, С. П. Коноваленко, В. В. Петров
Моделирование значений сопротивления и коэффициента газочувствительности пленок медьсодержащего полиакрилонитрила 2 116—121

К. К. Абгарян, П. А. Сеченых, И. А. Супрядкина
Объектно-реляционная архитектура информационной поддержки многомасштабной схемы расчета многослойной полупроводниковой наноструктуры 3 189—193

Н. А. Вerezуб, А. И. Простомолотов, В. С. Бердников, В. А. Винокуров
Расчетно-экспериментальное исследование влияния тепловых процессов на форму фронта кристаллизации гептадекана и галлия в модели метода Чохральского 4 257—267

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Е. М. Труханов, А. В. Колесников, И. Д. Лошкарёв
Дальнейшие напряжения в эпитаксиальной пленке, созданные дислокациями несоответствия 1 24—31

К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябкин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахыметов, Т. Айтмукан, Х. А. Абдуллин
О граничных процессах в межфазной области электролит—кремний при самоорганизации мозаичной структуры 3D-островков нанокристаллитов пористого кремния при длительном анодном травлении $p\text{-Si}$ (100) в электролите с внутренним источником тока 1 31—36

Ф. Х. Чибирова, Г. В. Котина, Е. А. Бовина, А. В. Клочихина, Д. В. Тарасова, В. Р. Халилов, А. А. Полисан, Ю. Н. Пархоменко
Магнитный структурный эффект в эпитаксиальных пленках оксида церия и цирконата лантана 1 37—41

- К. Д. Ванюхин, Р. В. Захарченко, Н. И. Каргин, М. В. Пашков, Л. А. Сейдман**
Процессы во время отжига контактных систем
Ti—Al—Ni и Ti—Al—Ni—Au..... 2 122—127
- О. С. Комков, Д. Д. Фирсов, Е. А. Ковалишина, А. С. Петров**
Определение толщины автоэпитаксиальных слоев арсенида индия методом инфракрасной Фурье-спектроскопии..... 3 194—198
- Е. Н. Ермакова, С. В. Сысоев, Л. Д. Никулина, И. П. Цырендоржиева, В. И. Рахлин, М. Л. Косинова, Ф. А. Кузнецов**
Синтез и характеристика триметил(фенил)силана — предшественника для газофазных процессов осаждения пленок SiC_xH 3 199—205
- К. Б. Тыныштыкбаев, В. Б. Глазман, Д. А. Муратов, Б. А. Рахметов, Н. С. Токмолдин, С. Ж. Токмолдин**
Высокоэффективные пористые кремниевые фотоэлектроды 4 268—277

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

- И. Е. Кононова, А. С. Леньшин, М. Г. Аньчков, В. А. Мошников**
Наночастицы оксидов металлов, полученные на подложках пористого кремния 2 128—133
- И. В. Запорожкова, Л. В. Кожитов, Н. А. Аникеев, О. А. Давлетова, Д. Г. Муратов, А. В. Попкова, Е. В. Якушко**
Металлоуглеродные наноккомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила..... 2 134—142
- Р. И. Баталов, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, В. В. Воробьев, Ю. Н. Осин, Д. В. Лебедев, А. А. Бухараев, А. Л. Степанов**
Синтез пористого кремния с наночастицами серебра методом низкоэнергетической ионной имплантации 4 278—283
- Н. В. Латухина, А. С. Рогожин, С. Сайед, В. И. Чепурнов**
Фотоувствительные гетероструктуры на основе пористого нанокристаллического кремния..... 4 284—289

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

- Н. А. Поклонский, Н. И. Горбачук, С. В. Шпаковский, В. А. Филипеня, А. С. Турцевич, С. В. Шведов, Во Куанг Ня, Нгуен Тхи Тхань Бинь, В. А. Скуратов, A. Wiesk**
Спектры DLTS кремниевых диодов с $p^+ - n$ -переходом, облученных высокоэнергетическими ионами криптона 1 42—46
- О. С. Васьков, В. С. Нисс, В. К. Кононенко, А. С. Турцевич, И. И. Рубцевич, Я. А. Соловьев, А. Ф. Керенцев**
Диагностика технологических характеристик мощных транзисторов с помощью релаксационного импеданс-спектрометра тепловых процессов .. 1 47—52
- А. П. Кузьменко, Д. И. Тимаков**
Микроспектральное рамановское рассеяние на упругих деформациях балки кантилевера 1 53—57

- А. Н. Терещенко, Э. А. Штейнман, А. А. Мазилкин, М. А. Хорошева, О. Конончук**
Структура и электронные свойства дефектов на границе соединенных пластин кремния 2 143—147
- А. В. Колесников, Е. М. Труханов, А. С. Ильин, И. Д. Лошкарёв**
Формирование малоугловой границы в вицинальной гетеросистеме GeSi/Si (001) 2 148—151
- А. Ф. Коваленко, А. А. Воробьев**
Метод определения неразрушающих режимов импульсного лазерного отжига диэлектрических и полупроводниковых пластин..... 3 206—210
- С. А. Шевченко, А. Н. Терещенко, А. А. Мазилкин**
Взаимодействие многозарядных примесей с дислокациями в монокристаллах германия 3 211—216
- М. Н. Орлова, С. Ю. Юрчук, С. И. Диденко, К. И. Таперо**
Изучение деградации фотоэлектрических преобразователей на основе наногетероструктур $A^{III}B^V$ в условиях ионизирующего излучения..... 3 217—223
- А. А. Паньков**
Пироэлектроманнитные эффекты композита феррит/титанат бария..... 4 290—296

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

- М. А. Борик, В. Т. Бублик, М. Ю. Вилкова, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Ф. О. Миловач, В. А. Мызина, П. А. Рябочкина, Н. Ю. Табачкова, С. Н. Ушаков**
Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 1 58—64

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

- М. Л. Косинова, И. Г. Васильева, Я. В. Васильев, Т. П. Смирнова**
Химия и функциональные материалы. Научная школа академика Ф. А. Кузнецова 1 67—75
- А. Э. Бердиев, И. Н. Ганиев, Х. Х. Ниезов, Ф. У. Обидов, Р. А. Исмоилов**
Влияние иттрия на анодное поведение сплава АК1М2 3 224—227

- Решение Международного симпозиума «Физика кристаллов 2013», посвященного 100-летию со дня рождения профессора М. П. Шаскольской** 1 64—66

- Решение X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний–2014»)**..... 4 297—298

- Алексею Николаевичу Ковалеву — 80 лет** 2 152
- Владимиру Тимофеевичу Бублику — 80 лет** . 2 152
- Льву Васильевичу Кожитову — 75 лет** 2 3 стр. обложки

- Памяти академика Ф. А. Кузнецова (1932–2014)** 1 76